



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

Mestrado em Engenharia Civil

Especialização em Construção

Dissertação:

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁLCALIS DO CIMENTO NA INTERACÇÃO
CIMENTO – ADJUVANTE**

Autor:

Pedro Américo Curvelo Tavares

Orientador:

Doutor António Carlos Bettencourt Simões Ribeiro

Outubro 2011

Mestrado em Engenharia Civil

Especialização em Construção

Dissertação:

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁLCALIS DO CIMENTO NA INTERACÇÃO
CIMENTO – ADJUVANTE**

Autor:

Pedro Américo Curvelo Tavares

Orientador:

Doutor António Carlos Bettencourt Simões Ribeiro

“Este trabalho foi realizado com o apoio da Fundação para a Ciência e Tecnologia
(FCT) no âmbito do projecto PTDC/ECM/105075/2008”

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação só foi possível graças ao empenho e disponibilidade de todos aqueles que, de alguma forma, ajudaram à sua concretização, e que, sem mais delongas, passo a agradecer.

Ao Eng. António Bettencourt Ribeiro (LNEC), um agradecimento muito especial por ter aceitado ser meu orientador, pela sugestão do tema, por todo o acompanhamento prestado, pelas suas críticas e sugestões e, ainda, pelo rigor científico que incutiu no trabalho. Obrigado Professor pela oportunidade e experiência que foram estes últimos três anos deste o percurso curricular académico. Aprendi imenso consigo e será sempre uma referência.

Ao pessoal técnico do Núcleo de Betões do LNEC, por me terem acolhido de uma forma tão afável no seu ambiente de trabalho e pela ajuda prestada no trabalho experimental, a todos os técnicos experimentadores, em especial o Gil Rosa que seguiu o meu trabalho com mais detalhe.

À secretária do Núcleo de Betões do LNEC, Carolina Rego, por ter tratado das questões burocráticas e pela forma gentil com que sempre me tratou enquanto decorreu do estágio realizado no LNEC.

Pela disponibilização do material e apoio técnico prestado expresse o meu agradecimento às seguintes entidades e em particular aos seus representantes.

Às duas instituições que contribuíram para a minha formação académica na área da Engenharia Civil: Universidade de Évora (UÉ) e o Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). Em especial à Universidade de Évora agradeço pelo rigor empregue no seu ensino que indiscutivelmente me tornou mais persistente na resolução de problemas, também agradeço ter-me proporcionado sentir e viver o verdadeiro espírito académico, estes são pormenores na vida que contribuíram muito para a definição do meu carácter. Ao LNEC, e ao seu Núcleo de Betões (NB), por ter proporcionado o acesso a todos os equipamentos necessários essencial para desenvolvimento da minha dissertação.

A todos os meus amigos que acumulei e guardei durante esta passagem pela a vida académica agradeço todo o vosso companheirismo e experiências únicas que passei em vossa companhia. Em especial gostaria de agradecer à Carla Costa, o apoio, paciência e dedicação para me aturar estes anos que permaneci na sua companhia neste percurso académico conjunto.

A minha família tenho a agradecer todo o apoio e preocupação em escutar todos os meus desabafos, e evolução de todos os passos que optei e tomei, agradeço especialmente todos os conselhos que me foram prestados.

E, por último, mas não menos importantes, agradeço aos meus pais, Américo Pedro e Maria Armanda, e á minha irmã Maria João, pela possibilidade de tirar um curso superior, pelo apoio e educação que me facultaram durante toda a minha vida e, como não podia deixar de referir, à capacidade que têm para me escutar em todos os momentos. Sei que fazem tudo por mim e o que sou devo-o totalmente a vocês.

RESUMO

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ALCALIS DO CIMENTO NA INTERACÇÃO CIMENTO – ADJUVANTE

Nas últimas décadas tem-se assistido a um enorme avanço na área de estudo dos betões, no desenvolvimento de betões com características e propriedades específicas, tais como os betões de alta performance, betões auto compactantes, etc. Para o desenvolvimento destes betões otimizados, caracterizados por apresentarem muito baixa razão água cimento (A/C), os adjuvantes orgânicos, mais concretamente os superplastificantes, têm possuído uma posição de destaque devido á sua capacidade otimizar as propriedades dos betões.

Nesta dissertação foi elaborado um plano de ensaios caracterizadores da influência do teor de alcalis na interação cimento-adjuvante de 8 misturas cimentícias. Através da adição de alcalis e de ensaios de espalhamento e escoamento, obteve-se de forma indireta a influência do aumento do teor de alcalis na tensão de cedência e viscosidade das pastas cimentícias.

Concluiu-se que cimentos com teores díspares de C_3A e de alcalis, apresentam diferentes comportamentos quando aplicado o mesmo superplastificante, o que permite afirmar que a eficiência dos superplastificantes depende também do tipo de cimento utilizado. A principal conclusão adveio da influência da adição de alcalis. Constatou-se que pastas com teores de alcalis superiores diminuem a eficácia do superplastificante.

Palavras-chave:

Interação cimento-superplastificante; teor de alcalis; estado fresco; espalhamento; escoamento;

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF CEMENT ALKALIS CONTENT IN THE INTERACTION CEMENT-ADJUVANT

In recent decades there has been a huge breakthrough in the study area of concrete in the development of concrete with specific characteristics and properties such as high performance concrete, self-compacting concrete, etc. For the development of optimized concrete, characterized by very low water cement ratio (W/C), the organic additives, namely the superplasticizers, have owned a prominent position due to its ability to optimize the properties of concrete.

This dissertation was prepared a test plan characterizing the influence of alkali content of cement in the concrete interaction of 8 adjuvant cement mixtures. Through the addition of alkali and testing of scattering and flow, we obtained the non-direct influence of increased content of alkali in the yield stress and viscosity of cement pastes.

It was concluded that cements with differing levels of C_3A and alkalis have different behaviors when applied the same superplasticizer, which allows us to state that the efficiency of superplasticizers also depends on the type of cement used. The main conclusion came from the influence of the addition of alkali. This revealed that pastes with greater levels of alkali, decreases the effectiveness of superplasticizer.

Keywords:

Cement-superplasticizer interaction; alkali content; fresh state; spread; flow;

ÍNDICE GERAL

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1.	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.2.	OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	1
1.3.	METODOLOGIA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	2
2.	ESTADO DA ARTE	5
2.1.	INTERAÇÃO CIMENTO-SUPERPLASTIFICANTE	5
2.1.1.	Natureza do superplastificante	5
2.2.	SUPERPLASTIFICANTE PC	6
2.3.	INFLUÊNCIA DOS ÁLCALIS NA INTERAÇÃO CIMENTO-SUPERPLASTIFICANTE	9
2.3.1.	Composição química e fase do cimento	9
2.3.2.	Finura do cimento	9
2.3.3.	Conteúdo de sulfatos de cálcio e a sua forma	10
2.3.4.	Peso molecular do superplastificante	12
2.3.5.	Contra - lã e Impurezas	16
2.3.6.	Álcalis	17
2.4.	MECANISMO DE DISPERSÃO POR UM SUPERPLASTIFICANTE	19
2.4.1.	Características de adsorção	20
2.4.2.	Mecanismo de dispersão das partículas de cimento	24
2.4.2.1.	Teoria DLVO	24
2.4.2.2.	Teoria do efeito estérico	25
2.4.2.3.	Papel dos superplastificantes livres em solução	27
2.4.2.4.	Efeito de depleção	27
2.4.2.5.	Efeito depleção – coagulação	28
2.4.2.6.	Efeito de Tom's	28
2.4.2.7.	Efeito tribológico	28
2.5.	COMPATIBILIDADE ENTRE CIMENTO E SUPERPLASTIFICANTE	30
3.	TRABALHO EXPERIMENTAL	31
3.1.	INTRODUÇÃO	31
3.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	31
3.2.1.	Cimentos	31
3.2.1.1.	Tipos de Cimentos Utilizados	31
3.2.1.2.	Características químicas e mineralógicas dos cimentos	32
3.2.1.3.	Características físicas e mecânicas dos cimentos	34
3.2.2.	Superplastificantes	34
3.2.2.1.	Superplastificante A	35
3.2.2.2.	Superplastificante V	36
3.2.2.3.	Superplastificante G	37
3.2.2.4.	Superplastificante GS	37

3.2.3. Alcalis	38
3.2.3.1. Hidróxido de potássio	38
3.2.3.2. Hidróxido de sódio	39
3.2.4. Água.....	39
3.3. AMASSADURA	39
3.3.1. Materiais constituintes.....	39
3.3.2. Equipamentos.....	40
3.3.3. Procedimento para a realização da amassadura	41
3.4. ESTABELECIMENTO DA RAZÃO A/C DAS PASTAS.....	42
3.5. ENSAIOS LABORATORIAIS	44
3.5.1. Sequência dos ensaios realizados.....	45
3.5.2. Ensaio de Espalhamento.....	46
3.5.2.1. Objetivo do ensaio	46
3.5.2.2. Normas de ensaio	46
3.5.2.3. Aparelhos e utensílios	46
3.5.2.4. Procedimentos de ensaio	47
3.5.2.5. Resultados	48
3.5.3. Ensaio de Escoamento	49
3.5.3.1. Objetivo do ensaio	49
3.5.3.2. Normas de ensaio	49
3.5.3.3. Aparelhos e utensílios	49
3.5.3.4. Procedimentos de ensaio	50
3.5.3.5. Resultados	51
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	52
4.1. INTRODUÇÃO	52
4.1.1. EFICIENCIA DOS ADJUVANTES NA DIMINUIÇÃO DO USO DE ÁGUA.....	53
4.2. INFLUENCIA DOS ÁLCALIS NO ENSAIO DE ESPALHAMENTO	55
4.2.1. Superplastificante G	55
4.2.2. Superplastificante GS	57
4.2.3. Superplastificante V.....	60
4.2.4. Superplastificante A.....	62
4.2.5. Superplastificante G – Comparação efeito de adição KOH / NaOH	64
4.3. ENSAIO DE ESCOAMENTO	67
4.3.1. Superplastificante G	67
4.3.2. Superplastificante GS	69
4.3.3. Superplastificante V.....	72
4.3.4. Superplastificante A.....	75
4.3.5. Superplastificante G – Comparação efeito de adição KOH / NaOH	78
5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	81
5.1. CONCLUSÕES GERAIS.....	81
5.2. PROPOSTAS DE DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	82

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO A – CARACTERÍSTICAS DAS PASTAS E MASSAS TOTAIS DE ALCALIS DE CADA PASTA	95
ANEXO B - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ESPALHAMENTO	101
ANEXO C - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE ESCOAMENTO	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ensaio em pastas (Aitcin, 1998).	6
Figura 2.2 – estrutura química de um adjuvante de base policarboxilato (Yamada et al 2000).	7
Figura 2.3 - Representação esquemática da tendência da perda de abaixamento ao longo do tempo em betões com diferentes superplastificantes acrílicos (PC, PE, SLCA, PE+SLCA) e cimento do tipo CEMII/A-L 32,5 R (340 Kg/m ³), A/C=0,45 (Collepari e Valente, 2006).	8
Figura 2.4 - Efeito dos superplastificantes sobre as pastas de cimento (Azevedo, 2002).	19
Figura 2.5 - Ilustração do fenómeno defendido pela teoria DLVO.	25
Figura 2.6 - Efeito de depleção [Kim et al 2000].	27
Figura 2.7 - Efeito depleção coagulação [Kim et al 2000].	28
Figura 2.8 - Efeito de Tom's [Kim et al 2000].	29
Figura 2.9 - Efeito Tribológico [Kim et al 2000].	29
Figura 3.1 - Armazenamento dos cimentos: a) Fornecimento dos produtores; b) armazenamento dos cimentos em laboratório.	32
Figura 3.2 – a) Misturadora; b) paquímetro; c) balança de precisão; d) cronómetro digital.	41
Figura 3.3 – Termohigrógrafo para controlo da temperatura e humidade do ar do laboratório.	45
Figura 3.4 – Procedimento do ensaio de espalhamento com o mini-cone de Kantro.	48
Figura 3.5 – equipamento utilizado no ensaio de escoamento.	49
Figura 3.6 – Procedimento adotado para a execução do ensaio de escoamento.	50
Figura 4.1 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante G.	55
Figura 4.2 - Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante G.	56
Figura 4.3 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante G.	56
Figura 4.4 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante G.	57
Figura 4.5 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante GS.	58
Figura 4.6 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante GS.	58
Figura 4.7 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante GS.	59

Figura 4.8 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante GS.....	59
Figura 4.9 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante V.....	60
Figura 4.10 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante V.....	60
Figura 4.11 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante V.....	61
Figura 4.12 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante V.....	61
Figura 4.13 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante A.....	62
Figura 4.14 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante A.....	63
Figura 4.15 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante A.....	63
Figura 4.16 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante A.....	64
Figura 4.17 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante G, para as pastas com adição de KOH e com adição de NaOH.....	65
Figura 4.18 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante G, para as pastas com adição de KOH e com adição de NaOH.....	65
Figura 4.19 - Resultados dos ensaios de espalhamento aos 10 minutos em percentagem, para as pastas com KOH e NaOH.	66
Figura 4.20 - Resultados dos ensaios de espalhamento aos 30 minutos em percentagem, para as pastas com KOH e NaOH.	66
Figura 4.21 – Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	67
Figura 4.22 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	67
Figura 4.23 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	68
Figura 4.24 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	68

Figura 4.25 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	69
Figura 4.26 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	69
Figura 4.27 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	70
Figura 4.28 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	70
Figura 4.29 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	70
Figura 4.30 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante GS.	71
Figura 4.31 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante GS.	71
Figura 4.32 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante GS.	72
Figura 4.33 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.....	72
Figura 4.34 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.....	73
Figura 4.35 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.....	73
Figura 4.36 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.	74
Figura 4.37 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.	74
Figura 4.38 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.	74
Figura 4.39 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.....	75
Figura 4.40 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.....	75
Figura 4.41 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.....	76

Figura 4.42 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.	77
Figura 4.43 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.	77
Figura 4.44 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.	77
Figura 4.45 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	78
Figura 4.46 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	79
Figura 4.47 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	79
Figura 4.48 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	80
Figura 4.49 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	80
Figura 4.50 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.....	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Origem, tipos e classes de resistência dos cimentos utilizados no trabalho experimental e respectivas data das colheitas das amostras.....	32
Tabela 3.2 - Características químicas e mineralógicas das amostras do cimento SS I 42,5 R e CA 42,5 R.	33
Tabela 3.3 - Características físicas e mecânicas dos cimentos SS I 42,5 R e CA I 42,5 R.	34
Tabela 3.4 – Principais características do superplastificante A (GRACE, 2007).	35
Tabela 3.5 - Principais características do superplastificante V (Sika, 2008).	36
Tabela 3.6 – Principais características do superplastificante G (BASF, 2008).	37
Tabela 3.7 – Principais características do superplastificante GS (BASF, 2010).	38
Tabela 3.8 – Dados físico-químicos KOH (Merck, 2011a).	38
Tabela 3.9 – Dados físico-químicos NaOH (Merck, 2011b).	39
Tabela 3.10– Ilustração exemplificativa da determinação da dosagem de solução nas pastas, para 0.1% de hidróxido de álcalis a adicionar nas pastas.	44
Tabela 4.1 – Valor médio das características dos cimentos estudados consideradas preponderantes dos cimentos SS I 42.5 R e CA I 42.5 R.	53
Tabela 4.2 - Razões A/C determinadas para cada par cimento/superplastificante sem adição de álcalis, respectiva composição das pastas e resultados obtidos nos ensaios de espalhamento para o seu estabelecimento.	54
Tabela 4.3 - Valores do tempo de escoamento para pastas de par cimento/superplastificante sem adição de alcalis.	55

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Tem havido um progresso substancial nas últimas décadas na tecnologia do betão, impulsionado pelo desenvolvimento de betões altamente melhorados com características específicas, tal como o betão de alta performance (resistência e durabilidade), betão autocompactante, etc. Os adjuvantes orgânicos têm tido um papel predominante neste desenvolvimento e, de acordo com alguns autores, estes têm alcançado um papel até mais significativo do que do cimento. Entre os adjuvantes mais utilizados atualmente, estão incluídos os superplastificantes. Estes são eleitos pela sua capacidade de potenciar as propriedades dos betões, tornando-os: a) com melhor trabalhabilidade; b) com melhor comportamento mecânico devido a razões A/C inferiores; e c) mais baratos, visto que o conteúdo de cimento pode ser otimizado. Mas não é possível de todo, conhecendo o tipo de superplastificante e o cimento a utilizar, prever a compatibilidade entre os materiais, uma vez que a variação da adsorção do adjuvante depende dos mais variados parâmetros a afetar as interações e ao mesmo tempo as interações entre cimento - superplastificante não estão totalmente compreendidas. Entre as características que influenciam a compatibilidade entre os materiais está inserido o teor de álcalis no âmbito deste estudo.

O conhecimento do intervalo de variação do comportamento esperado, quando se usam um mesmo cimento, um mesmo superplastificante e se varia o teor de álcalis da mistura, é útil, para a formulação das misturas e para melhor identificação da causa de alterações de comportamento, mas também para o desenvolvimento de métodos de caracterização da eficiência dos superplastificantes na aplicação em produtos cimentícios.

1.2. OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo aprofundar o conhecimento da variação do comportamento de pastas no estado fresco, associada à influência do teor de álcalis do cimento na compatibilidade entre o cimento e o superplastificante, para cimentos

Portland provenientes de diferentes origens e superplastificantes de base em policarboxilato, de última geração, disponíveis no mercado.

Num trabalho anterior sobre a compatibilidade entre o cimento e os superplastificantes foi identificada a provável influência do teor de álcalis. No entanto esta conclusão baseava-se em métodos estatísticos não tendo sido provado a relação causa-efeito.

Esta influência foi detetada essencialmente nos superplastificantes baseados em moléculas à base de policarboxilato, pelo que este estudo se irá dedicar a esse tipo de superplastificante.

Desta forma, a presente dissertação procura dar resposta às seguintes questões:

- Qual a influência do teor de álcalis na fluidez das pastas?
- Essa variação depende do tipo de cimento e de superplastificante usado?

Importa referir que as pastas por si só não possuem uma aplicação muito vasta, contudo fazem parte integrante das argamassas e dos betões e, desta forma o desenvolvimento de estudos sob a temática é de uma importância relevante, pois esta influência de forma determinante o comportamento das argamassas e dos betões no estado fresco, durante a cura e no estado endurecido.

Dito isto, é fundamental a compreensão do comportamento das pastas cimentícias frescas, dado que esse conhecimento é de enorme importância para os métodos de aplicação, assim como as características que oferece aos produtos endurecidos que as integram.

1.3. METODOLOGIA E ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A metodologia delineada para a realização deste trabalho de investigação, que culminou com a redação da presente dissertação, teve como etapa inaugural a recolha de informação através de uma pesquisa bibliográfica realizada a nível da comunidade científica nacional e internacional. Pretendeu-se adquirir um conhecimento abrangente sobre os aspetos que compõem o tema em questão e

reunir assim os instrumentos necessários à planificação, elaboração e execução do trabalho experimental laboratorial e ganhar sensibilidade crítica para a análise dos resultados dos ensaios.

Para dar cumprimento aos objetivos da dissertação, esta é organizada em 5 capítulos, distribuídos da forma a seguir apresentada:

- Capítulo 1 – Introdução

No primeiro capítulo desta dissertação apresentam-se os motivos impulsionadores deste trabalho de investigação, os seus objetivos e procede-se à descrição da estrutura do presente documento.

- Capítulo 2 – Estado da arte

O segundo capítulo consiste num levantamento do *estado da arte*, a nível nacional e internacional, sobre temas com relevo para o âmbito da investigação. Assim, retrata-se neste capítulo aspetos essenciais sobre o mecanismo de dispersão associada ao uso de superplastificantes e sobre a compatibilidade entre o cimento e o superplastificante, mais concretamente, as características do cimento, do superplastificante e do álcali que a influenciam, sendo que as deste último ponto apresentam uma maior relevância para o estudo em questão.

- Capítulo 3 – Trabalho Experimental

São apresentados neste capítulo os materiais utilizados e as razões da sua escolha para a realização do estudo das pastas de cimento e procede-se a uma breve descrição das suas características primordiais. Procede-se à descrição do processo de amassadura das pastas e à descrição e justificação das razões A/C para as pastas formuladas e estabelecidas para todo o trabalho experimental. Por fim neste capítulo procede-se à apresentação, descrição e ilustração dos ensaios e dos respectivos métodos, procedimentos e sequência pela qual são realizados, aparelhos e utensílios que foram adotados e utilizados neste trabalho experimental, tendo em conta e fazendo referência às Normas e Especificações aplicáveis para cada ensaio.

- Capítulo 4 – Apresentação e análise dos resultados obtidos

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos no decorrer do trabalho experimental sobre as pastas em estudo, para todos os ensaios descritos no capítulo 3, tentando extrair elementos para atingir os objetivos traçados, aferindo a variação do comportamento das pastas em função do teor de álcali adicionado, e sobre a eficiência e manutenção da trabalhabilidade dos superplastificantes estudados nas pastas com os cimentos selecionados. Os resultados dos ensaios são apresentados individualmente para cada um dos dois tipos de ensaios efetuados (espalhamento e escoamento).

- Capítulo 5 – Conclusões e futuros desenvolvimentos

Neste último capítulo apresentam-se as principais conclusões e contribuições do trabalho realizado, bem como algumas sugestões tendo em vista futuros desenvolvimentos no domínio da temática abordada.

Por fim, esta dissertação encerra com a apresentação da bibliografia e dos anexos referenciados ao longo do texto.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. INTERAÇÃO CIMENTO-SUPERPLASTIFICANTE

2.1.1. Natureza do superplastificante

Os superplastificantes são amplamente classificados em [Ramachandran 1995]:

- linhossulfonatos modificados (“modified lignosulfonates”, MLS);
- polímeros sintéticos sulfonatados: policondensado de sulfonato de melamina e formaldeído (“sulphonated melamine formaldehyde condensates”, SMF) também designados por sulfonatos polimelaminas (“polymelamine sulphonates”, PMS) e policondensado de ácido naftaleno-2-sulfónico e formaldeído (“sulphonate naphthalene formaldehyde condensates”, SNF) também designados por sulfonatos polinaftalenos (“polynaphthalene sulphonates”, PNS);
- polímeros poliácridatos: policarboxilatos com diferentes grupos terminais (e.g. ésteres – PC); copolímeros (e.g. copolímero de ácido acrílico carboxílico com éster acrílico – CAE); poliácridatos (PA) ; sulfonato poliestireno (“polystyrene sulfonates”, PSS).

Segundo Aitcin (1998), uma das formas de averiguar a compatibilidade entre os superplastificantes e os cimentos pode ser através do recurso a ensaios realizados com pastas utilizando o cone de Marsh ou o mini-abaixamento (mini-slump na literatura inglesa). Os ensaios referidos encontram-se descritos em pormenor no seu trabalho, e consistem em determinar o tempo de fluidez (cone de Marsh) ou o espalhamento (mini-abaixamento) de diferentes pastas de ligante, água e superplastificante, nas quais apenas se faz variar a quantidade de superplastificante, mantendo inalterados todos os outros parâmetros (Figura 2.1).

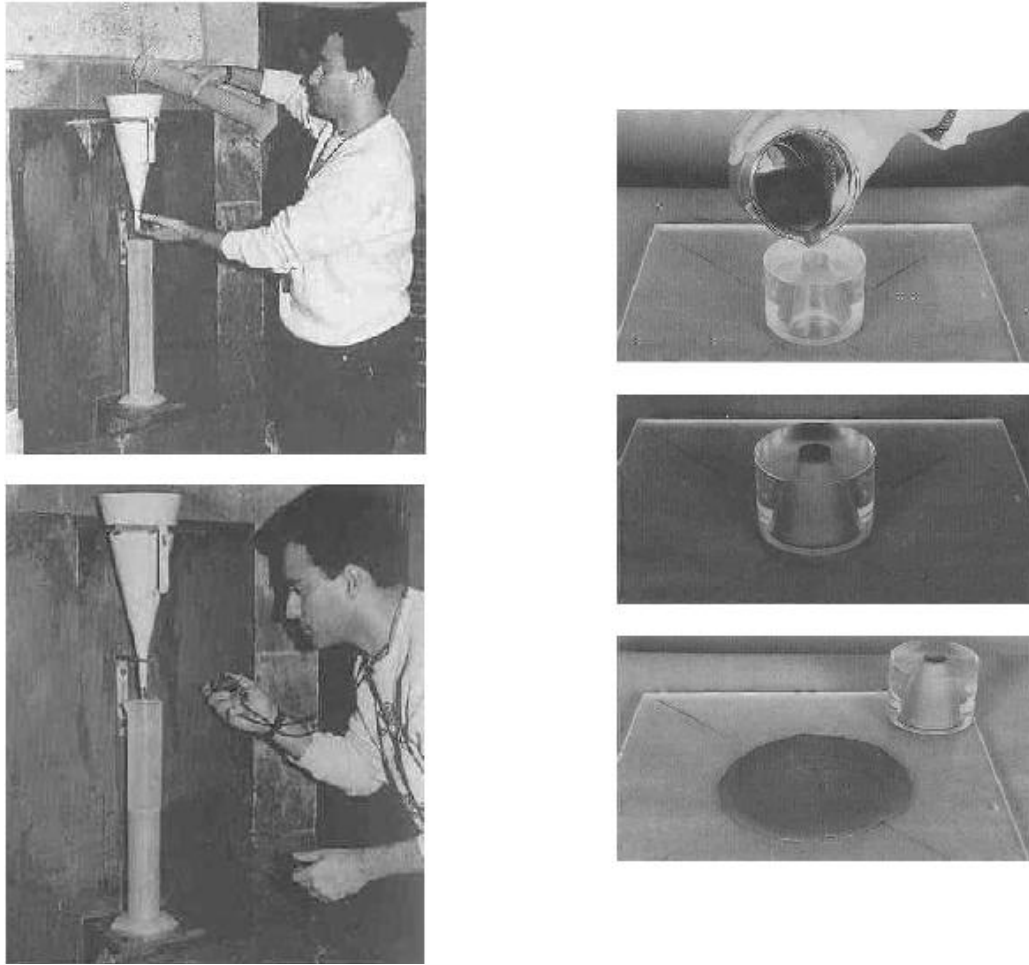


Figura 2.1 - Ensaio em pastas (Aitcin, 1998).

A averiguação da compatibilidade entre o par cimento-superplastificante resume-se a efetuar ensaios diferidos no tempo utilizando o cone de Marsh ou o mini-abaxamento. Os ensaios deverão ser efetuados de modo a caracterizar o comportamento reológico das pastas ao longo do tempo, até cerca de 120 minutos após o início da amassadura (Azevedo, 2002).

2.2. SUPERPLASTIFICANTE PC

A estrutura molecular do adjuvante superplastificante policarboxilato (PC) está ilustrada na figura 2.2 A sua molécula do tipo “Comb” consiste numa cadeia linear com grupos laterais de carboxilato e éter. De acordo com alguns artigos, os grupos de carboxilato são instrumentais na adsorção destes adjuvantes nas partículas de cimento. A dispersão das partículas ocorre devido a repulsão electrostática (tal como nos adjuvantes de melanina e de naftaleno) originada pelos grupos de

carboxilato, mas principalmente pela repulsão estérica associada às longas cadeias laterais de éter. O alto grau e duração da fluidez que este adjuvante proporciona ao betão, estão relacionados com fatores estruturais; por esta razão, quanto mais curta for a cadeia principal e por outro lado quanto mais longas e numerosas forem as cadeias laterais, maior será a fluidez induzida e esta durará por mais tempo (Sugiyama et al 2003). O peso molecular destes adjuvantes também tem um efeito substancial sobre o seu desempenho: de acordo com Magarotto et al (2003) a adsorção e o sistema de fluidez são proporcionalmente grandes em polímeros com alto peso molecular.

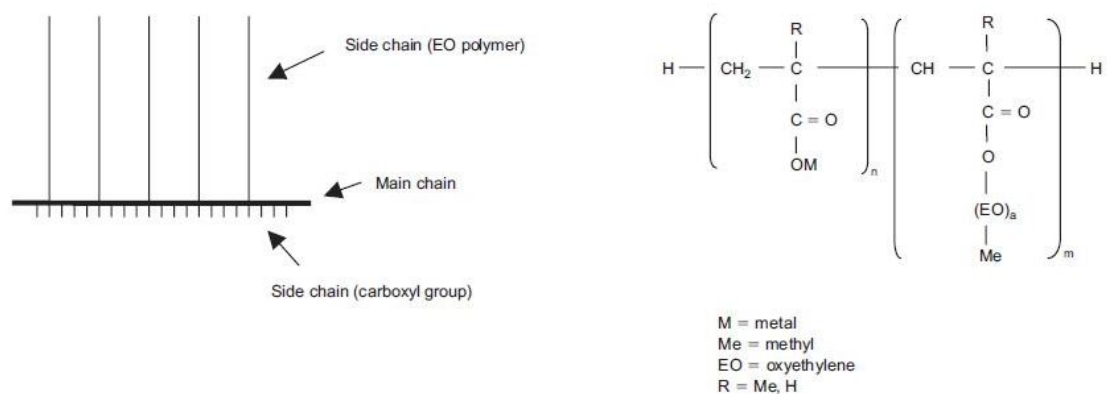


Figura 2.2 – estrutura química de um adjuvante de base policarboxilato (Yamada et al 2000).

Não obstante, o uso deste tipo de superplastificante pode ter inconvenientes associados a variações de fluidez, estabelecimento, etc., estes inconvenientes estão usualmente relacionados com a compatibilidade cimento – adjuvante. Durante a interação com os componentes do cimento, os superplastificantes retardam a hidratação (Puertas et al 2001) e afetam o produto morfológico e a micro estrutura (Prince et al 2003). Falando de uma forma geral, o efeito dos superplastificantes na hidratação do cimento, envolve um número variado de fatores (Mollah et al 2000).

Collepari et al. (1993) estudou os efeitos de um superplastificante baseado em PC nas propriedades do betão pronto. O autor constatou que este tipo de adjuvantes atua simultaneamente como um superplastificante imediato e como um agente redutor da perda de abaixamento, e são mais eficientes do que os superplastificantes baseados em SNF. Além disso, apesar do superplastificante PC ter sido utilizado com um baixo teor de polímeros ativos (0,30% versus 0,40%), foi mais eficaz do que o SNF no que diz respeito à capacidade redutora de água

($A/C=0,43$ versus $0,47$), bem como para a manutenção do nível de abaixamento inicial.

O comportamento do betão, no estado fresco, na presença de superplastificantes do tipo PC é esquematicamente ilustrado na Figura 2.3.

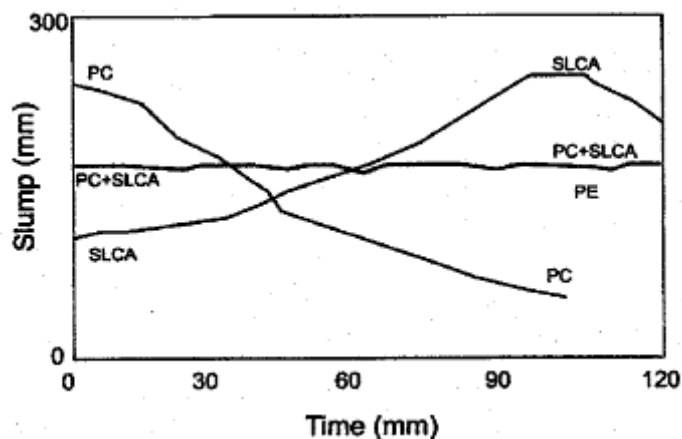


Figura 2.3 - Representação esquemática da tendência da perda de abaixamento ao longo do tempo em betões com diferentes superplastificantes acrílicos (PC, PE, SLCA, PE+SLCA) e cimento do tipo CEMII/A-L 32,5 R (340 Kg/m³), $A/C=0,45$ (Collepari e Valente, 2006).

Puertas et al (2005) estudou o efeito que um adjuvante de base policarboxilato (PC), tem nos comportamentos mecânicos, mineralógicos, micro-estruturais e reológico, de pastas cimentícias elaboradas com cimento Portland. Observou que a presença de adjuvante PC retarda as reações iniciais de hidratação, embora este efeito pode ser compensado por possível aumento difusão em fases posteriores. De uma forma adicional, o adjuvante PC produz algumas alterações na estrutura e na composição do gel C-S-H formado. A adição de 1% de superplastificante PC nas pastas, gera uma percentagem superior de pontes de silicato (unidades Si Q²) principalmente após dois dias. O adjuvante utilizado neste estudo induziu modificações microestruturais nas pastas, na medida em que reduziram a porosidade ligeiramente; no entanto o adjuvante não afectou a força mecânica das pastas quer ao dia dois como no dia 28 da fase de hidratação. Por fim, dos resultados dos estudos reológicos concluiu-se que uma dose baixa de PC, levou a uma redução substancial (mais de 70%) da tensão de escoamento.

2.3. INFLUÊNCIA DOS ÁLCALIS NA INTERAÇÃO CIMENTO-SUPERPLASTIFICANTE

Antes de abordar propriamente a influência dos álcalis na ação do superplastificante, abordou-se os aspetos que importa conhecer sobre a interação cimento-superplastificante do tipo PC.

2.3.1. Composição química e fase do cimento

Hanna et al (1989) examinou as propriedades das pastas cimentícias com a aplicação de superplastificantes. Indicou que o conteúdo de C_3A e a finura do cimento são os fatores mais importantes: quanto maior o conteúdo de C_3A e a finura do cimento, menor é o efeito de fluidificação. Estes resultados foram confirmados por Boragafio et al (1992). Comparou as características reológicas de três tipos de cimento e observou que o efeito de fluidificação decresce quando a relação $C_3A / CaSO_4$ aumenta.

Foi reportado por Aïtcin et al (1991) que o uso dum cimento Portland especial, que contem menos de 11 % de fase intersticial (3.6% de C_3A e 6.9% de C_4AF) era muito económico em termos de dosagem de superplastificante utilizado para se obter um betão de alto desempenho, quase fluido com uma baixa relação água/cimento (A/C). Usando este cimento, foi possível obter um betão de alto desempenho com uma relação $A/C = 0.17$ e um espalhamento de 230 mm após ter passado uma hora do início da mistura.

2.3.2. Finura do cimento

Hattori (1976) apontou que a ação do superplastificante torna se significativa quando as partículas do cimento são menores que 10 μm . Este efeito nas pequenas partículas foi também estudado por Nawa (1992). Investigou também o efeito da finura de Blaine do cimento na viscosidade das pastas cimentícias e descobriu que a viscosidade das mesmas aumentava quanto mais a fração fina do cimento ($\leq 10 \mu m$) aumentava na sua composição. A explicação dada para a obtenção destes resultados foi que pelo facto de a quantidade de superplastificante adsorvida

aumentar quando a finura do cimento também aumenta. No entanto, não se consegue obter uma correlação muito evidente quando a variação da finura do cimento é muito baixa.

2.3.3. Conteúdo de sulfatos de cálcio e a sua forma

Basile et al (1987) descobriu que a fluidez de uma pasta de cimento – superplastificante que contém sulfato de cálcio desidratado (gesso) é muito superior do que aqueles que contêm hemihidrato (gesso de Paris) como regulador, embora o valor potencial de Zeta e a quantidade de superplastificante adsorvido não se altere entre estas duas formas de sulfato de cálcio. Estes resultados foram parcialmente confirmados por Nawa et al (1989a, 1989b), que descobriu que numa pasta de cimento – superplastificante que contém alto teor de álcali são muito mais fluidos quando possuem sulfato de cálcio desidratado em comparação com o hemihidrato. No entanto num cimento com baixo teor de álcali a diferença de fluidez, causada pelas duas formas de sulfato de cálcio é insignificante. No caso de pastas que contêm alguma anidrite os valores da fluidez obtidos, encontram-se entre os valores observados com sulfato de cálcio desidratado e hemihidrato, mas num cimento com baixo teor de álcali a fluidez da pasta é muito baixa.

Ranc (1990) levou a cabo estudo das propriedades reológicas de três cimentos preparados do mesmo clínquer. Os três possuíam a mesma finura e continham a mesma quantidade total de sulfato de cálcio adicionado em diferentes formas i.e anidrite, hemihidrato ou desidratado (gesso). Os resultados mostram que as pastas cimentícias que contêm uma mistura com pouco hemihidrato e um excesso de gesso, apresentam uma melhor fluidez quando adicionado um superplastificante do que as misturas que possuíam uma combinação de gesso e anidrite ou gesso e uma grande quantidade de hemihidrato.

Jolicoeur et al (1992) estudou as propriedades reológicas das pastas de 18 cimentos diferentes, utilizando o ensaio do cone de Marsh. Descobriu então que os cimentos que contêm quantidades relativas de gesso/hemihidrato/anidrite em proporções de 60/20/20 e 70/30/00, respectivamente, apresentam uma fluidez inicial elevada e uma pequena perda gradual de fluidez, passada uma a duas horas.

Tagnit – Hamou et al (1992, 1993) observou que a taxa de dissolução do sulfato de cálcio, assim também como a sua forma são fatores a considerar quando as propriedades reológicas das pastas cimentícias se encontram sob estudo. Também descobriu que existe uma relação inversa entre o grau de sulfurização do clínquer e o tempo de escoamento obtido através de um cone de Marsh num cimento sub-sulfatado. Quando o teor de hemihidrato sobe 1%, a fluidez da pasta melhora, em pastas cimentícias que contêm 1% de superplastificante e com uma relação A/C = 0.4.

Kim et al (2000) estudou três métodos em seis cimentos, de forma a compreender o problema de compatibilidade com o superplastificante PNS de três deles. Um desses métodos foi através da adição de sulfato de cálcio. A adição de sulfato de sódio aos três cimentos incompatíveis (baixo teor em alcali) contribui para o aumento da fluidez das pastas de cimento e proporcionou uma redução da quantidade de PNS removida da solução intersticial. Pelo oposto, a adição de sulfato de sódio nos três cimentos compatíveis (alto teor em álcali) fez decrescer a fluidez das pastas, apesar de ter reduzido ligeiramente a quantidade de PNS removido da solução intersticial.

Plang-ngern et al (2008) estudou recentemente a influência do sulfato de álcali no cimento sobre a compatibilidade entre o cimento e o superplastificante do tipo policarboxilato (PC). Foram encontrados alguns efeitos do sulfato de álcali na fluidez de cimento e também que a quantidade de sulfato de álcalis no cimento afeta negativamente a fluidez da pasta de cimento com e sem superplastificante do tipo policarboxilato devido à formação da singenite ($K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$). Foi encontrado neste estudo que a formação singenite é um dos muitos fatores principais que influenciam a compatibilidade de cimento com o superplastificante do tipo policarboxilato e o desempenho do controle de superplastificantes tipo policarboxilato em termos de fluidez de pasta de cimento.

No entanto o efeito do superplastificante PC na hidratação do cimento, têm recebido menor atenção, logo é o menos compreendido. Recentemente, Moulin e Broker et al (2003) mostraram que a capacidade de um superplastificante PC induzir fluidez a uma pasta depende do tipo de sulfato de cálcio utilizado, uma dependência que é atenuada na presença de um teor de C_3A moderado.

2.3.4. Peso molecular do superplastificante

O peso molecular (Mw) dos superplastificantes nas propriedades das pastas de cimento, é um importante parâmetro físico – químico influente, quando se estuda a interação superplastificante/cimento e tem sido exaustivamente estudado em alguma literatura publicada. Ferrari et al (1986) determinou que um PNS comercial tem melhor performance quando o seu peso molecular médio se encontra entre os valores de 6000 a 8000. Com peso molecular superior, o efeito de fluidização decresce nos cimentos ricos em C₃A, mas não nos ricos em C₄AF.

Collepari et al (1981) indicou que um polímero de um superplastificante PNS que possui um alto peso molecular (viscosidade ≥ 7 centistokes numa solução de 28%) é mais eficaz do que um polímero com baixo Mw (viscosidade = 3.5 centistokes), na fluidização de uma pasta cimentícia. Estes resultados foram confirmados por outro estudo [Collepari et al 1980] que demonstrou ainda que os monômeros de sulfonato de naftaleno, não afetam quer seja a hidratação do cimento assim como a fluidez da pasta. No entanto, a adição de polímeros PNS faz com que se aumente a fluidez das pastas e se retarde a hidratação do cimento. Estes resultados foram justificados pelo facto de que os polímeros que são significativamente adsorvidos, modificam o potencial Zeta das partículas do cimento, enquanto que são adsorvidos em menor numero o potencial Zeta não se altera significativamente. Estes resultados foram confirmados por diversos autores [Basile et al 1989, Vichot 1990, Yilmaz et al 1992, Piotte 1993, Pierre et al 1988, Pierre et al 1989].

Anderson et al (1988) estudou o efeito do peso molecular (Mw) de um superplastificante PSS com uma média de peso num intervalo de 4000 – 70000, e a sua influência no potencial Zeta. Descobriu que quanto maior Mw, maior é o potencial Zeta. No entanto a medição reológica não foi levada a cabo em ordem a confirmar a assumida relação entre um potencial Zeta largamente negativo e um alto efeito fluidizante. Esta hipótese não concorda com outros resultados obtidos por Biagini et al (1982) que mostrou que um Mw muito elevado (peso médio ≥ 50000) de superplastificante PSS causa um decrescimento do efeito fluidizante. Este decrescimento devido a um Mw elevado, deve-se á floculação das partículas sólidas, causada pelo efeito de transição de uma única corrente de polímeros adsorvidos em diferentes grãos de cimento.

Sebok et al (1986) descobriu que todas as frações do peso molecular do superplastificante PMS são adsorvidas de forma semelhante pelas partículas de cimento. No entanto, estes resultados não confirmam as conclusões atingidas por Cunnigham et al (1989), indicando que quanto maior as frações de Mw de um PMS, estas são preferencialmente adsorvidas pelas partículas de cimento, por outro lado, no caso de o Mw ser baixo (menos de 7000) o superplastificante não se adsorve nas partículas de cimento.

A complexa relação entre adsorção, potencial Zeta e peso molecular de um lado, por outro, o efeito de fluidização, foram extensivamente estudados por Basile et al (1989). Ele estudou as performances de diferentes superplastificantes PNS, sendo que a diferença entre eles foi o período de polímeração: 2, 4, 10, e 14 horas. Os 4 PNS foram caracterizados pelo peso molecular médio (Mn), conteúdo de monômero e pelo gel de permeação cromatográfica. Aparentemente, quanto maior o peso molecular do PNS, melhor o seu efeito de fluidização. No entanto, um aumento do Mn é acompanhado por uma redução do conteúdo de monômeros, desta forma, é difícil concluir-se se o aumento da fluidez é provocado pela subida do Mn ou pela redução do monômero. Para determinar qual dos parâmetros tem maior influência no efeito de fluidização, dois polímeros com diferentes Mw e conteúdos de monômeros foram tratados por um processo de ultrafiltração. Este tratamento provoca uma redução do conteúdo de monômeros e das frações de baixo Mw, e ainda produz um aumento das frações de alto Mw. Os resultados mostram que os polímeros sejam eles tratados ou não, após o processo de ultrafiltração, mesmo utilizando 2 diferentes polímeros com diferentes Mn (435 e 735 numero médio), a influência sobre o efeito de fluidização foi o mesmo. Além disso, o PNS que reage às 14 horas possui diferente Mn, antes e depois do processo de ultrafiltração, mas mostra ter o mesmo efeito. Estes dados indicam que a eficácia do PNS depende maioritariamente do seu conteúdo de monômeros e das frações de baixo peso molecular, mais do que o Mn do PNS.

Baussant (1990) descobriu que as moléculas do PNS não só dispersam as partículas do cimento, mas também estão envolvidas na hidratação, provocando alterações na morfologia dos hidratos. Observou também, que na ausência de um superplastificante PNS, a existência de etringite bem cristalizada, por outro lado na presença de um PSS, a etringite se alterava para uma forma esferoidal. Como

complemento importa referir, que, quanto superior é o peso molecular Mw do PNS, inferior é a dimensão dos cristais.

Oito amostras de superplastificante PNS comercial foram analisadas através da cromatografia de alta eficiência por Costa et al (1992). Ele identificou 20 frações diferentes de Mw.

Jolicoeur et al (1994) estudou o efeito do superplastificante em termos de efeitos não específicos (físicos) e específicos (químicos), em relação à fluidificação das pastas de TiO₂ (titânio). Do efeito de fluidização do superplastificante, conclui-se que depende marcadamente de parâmetros moleculares do polímero, em particular da dimensão ou peso molecular. Polímeros com baixo peso molecular são muito menos eficazes do que aqueles com pesos intermédios ou altos, para a fluidização das suspensões de titânio. Também investigou o efeito de um superplastificante PNS comercial no cimento. Um comportamento muito similar foi observado nas pastas pelo ensaio do mini-cone com frações de alto e baixo peso molecular extraídos do mesmo produto comercial. Também encontrou tendências inesperadas nos termogramas de hidratação, que mostraram que o PNS com baixo Mw aparenta ser mais eficaz na redução da superfície de hidratação do que um com alto Mw. O calor inicial de hidratação decresce com superplastificante PNS com baixo Mw, enquanto que, o calor inicial de hidratação não se modifica com a adição de PNS que possui um Mw superior a 100000. O autor sugere fortemente que a cinética da hidratação é controlada por reações num local específico da superfície do polímero em oposição a uma não específica interação polímero – partícula. Tais reações são análogas às que envolvem o sulfato, e é altamente provável que o PNS (que possui um grupo SO₃) e espécies de SO₄, compitam pelas mesmas superfícies reativas particularmente no C₃A. Em tais reações superficiais, um numero maior de pequenos polímeros, pode produzir uma cobertura mais completa dos locais de superfície individuais, e um acondicionamento de superfície mais compacto, do que um pequeno numero de polímeros maiores. Por esta razão, para uma dada quantidade de PNS, polímeros com baixo Mw, conseguem ser mais eficazes para bloquear as reações de hidratação em locais específicos.

Uchikawa et al (1994) investigou o efeito do peso molecular (Mw) dos superplastificantes PC na fluidez das pastas cimentícias. Descobriu que os

superplastificantes PC têm um valor ótimo de Mw para maximizar a fluidez, a uma dada razão A/C. O espalhamento para um superplastificante PC-A (Mw = 25000), numa razão A/C = 0,5 é superior do que um superplastificante PC-B (Mw = 21900) e PC-C (Mw = 16000) mas a diferença na fluidez é pequena. No entanto, numa relação A/C = 0,3, o espalhamento no caso de PC-B é extremamente elevado, mas numa razão A/C=0,2 o espalhamento PC-C é superior aos outros dois.

Kim et al (2000) observou através do seu estudo, que a influência do peso molecular dos superplastificantes PNS no comportamento reológico das pastas cimentícias, depende em grande parte do teor de álcalis do cimento; PNS com pesos moleculares relativamente superiores são mais eficazes em fluidificar pastas feitas com cimentos com alto teor em álcalis do que os superplastificantes com baixo peso molecular, no entanto o peso molecular do superplastificante PNS tem pouca influência na fluidificação de pasta feitas com cimentos com baixo teor em álcalis.

Através do mesmo estudo Kim, concluiu que a adição de sulfato de sódio num cimento com baixo teor em álcalis melhora significativamente a fluidez das pastas feitas com cimentos com baixo teor em álcalis que continham PNS com alto peso molecular. No entanto, com o PNS de baixo peso molecular, a adição de sulfato de sódio não afeta significativamente o espalhamento inicial nem a perda de espalhamento das pastas feitas com cimento com baixo teor em álcalis.

Observou também que para se obter um alto espalhamento inicial e uma baixa perda de espalhamento numa pasta de cimento, é necessário utilizar-se um cimento com um teor ótimo de álcalis solúvel e um superplastificante PNS com alto peso molecular.

Concluiu também que quando o teor de álcalis em cimentos com baixo teor é otimizado pela adição de sulfato de sódio (0.8%), o PNS com alto peso molecular é mais eficaz na fluidização das pastas cimentícias no que os com baixo peso molecular.

Segundo Puertas et al (2005), o peso molecular dos superplastificantes PC tem um efeito substancial sobre o seu desempenho: de acordo com Magarotto et al (2003) a

adsorção e o sistema de fluidez são proporcionalmente grandes em polímeros com alto peso molecular.

2.3.5. Contra - ião e Impurezas

A afinidade de um polieletrólito está dependente do contra - ião. Simard et al (1993) mostrou que o sal Ca de um PNS é menos eficaz do que o sal Na do mesmo PNS. Os resultados abaixo foram explicados por Fukaya et al (1986) e Pierre et al (1989), estes indicaram que, os iões de cálcio são adsorvidos no gel C-S-H e na etringite, portanto aumentando a adsorção do superplastificante. Estes também constataram que os iões de cálcio fazem diminuir a carga negativa das partículas de uma pasta de cimento com superplastificante.

Piotte (1993) estudou o efeito do H^+ , Na^+ , Ca^{++} e Mg^{++} , como contra – iões de um PNS, nas propriedades reológicas das pastas cimentícias. Os resultados mostraram que as pastas que continham um PNS com base Ca, apresentavam uma alta viscosidade inicial e uma grande perda de fluidez. O efeito dispersivo do Mg – PNS é apenas marginal. O superplastificante MEA – PNS implementa o maior efeito dispersivo que os restantes.

Yamada et al (2000) investigou o controlo da adsorção e da força de dispersão de um superplastificante do tipo Policarboxilato através de uma concentração de iões de sulfato na fase aquosa. Descobriu que a fluidez das pastas de cimento que contêm superplastificante PC, decresce com a adição de NaCl e Na_2SO_4 . Comparando as dosagens pela mesma força iónica, o efeito de decrescimento da fluidez por parte do Na_2SO_4 é o dobro do efeito causado por o NaCl. Constatou também que é possível controlar a concentração de iões de sulfato na fase aquosa da pasta de cimento, ao se adicionar uma solução de catiões multi-carregados, de CaC_{12} , e de sulfatos solúveis, de Na_2SO_4 . O aumento da concentração de iões de sulfato, faz decrescer o ratio de adsorção do superplastificante PC, assim como, a fluidez das pastas de cimento.

Baseado nos resultados de medição do tamanho estérico dos polímeros, Yamada et al (2000) constatou que o tamanho dos polímeros do superplastificante PC diminui com o aumento da força iónica. O decrescimento da força dispersiva do superplastificante PC pela adição de sais, foi considerada ser resultante do

encolhimento do tamanho estérico dos polímeros de PC, do aumento da força iônica e por fim resultante da adsorção competitiva entre o grupo carboxílico do superplastificante PC e os íons de sulfato.

2.3.6. Álcalis

Nawa et al (1989a, 1989b) descobriu que a adição de Na_2SO_4 faz decrescer significativamente a viscosidade das pastas cimentícias com baixo teor de álcalis solúvel (0,22% Na_2O equivalente) e de anidrite, mas uma adição de Na_2SO_4 superior a 1% aumenta a viscosidade. Concluíram assim que existe um nível ótimo de sulfato de álcalis que diz respeito á fluidez de uma pasta de cimento que contém superplastificante.

Matsukawa (1991) descobriu que um superplastificante PNS que tem um alto teor residual de sulfato de álcalis, é mais eficiente numa pasta de cimento branco do que um superplastificante com baixo teor. Um resultado similar foi obtido por Kurdowski et al (1997). Ele examinou a influência do K_2SO_4 nas propriedades reológicas de um cimento com baixo teor de álcalis (0,4% de Na_2O equivalente) com um superplastificante PNS ou PMS. Na presença de uma dose de 2% de superplastificante PNS, a viscosidade decresceu com a adição de 0,5% de K_2SO_4 comparativamente com a pasta de referência, mas começou a aumentar quando a adição de K_2SO_4 foi aumentada. Pelo inverso, na presença de um PMS, a viscosidade da pasta cimentícia aumentou quando a adição de K_2SO_4 aumentou de 0,5% para 2 %. Este comportamento foi considerado independente da dosagem de superplastificante. Com uma dosagem de 3% de PMS ou PNS, a adição de K_2SO_4 tem menor influência na viscosidade.

Tagnit – Hamou et al (1997) estudou o efeito dos álcalis na fluidez das pastas de cimento, de duas formas: a primeira consistiu em adicionar diferentes quantidades de sulfato de álcalis e sulfato de cálcio, mantendo-se constante o teor de SO_3 e a segunda passou por se adicionar diferentes formas de sulfato de álcalis combinadas com gesso e hemihidrato, mantendo-se o teor de álcalis constante. A um teor constante de SO_3 , o cimento com base em langbeinite de cálcio ($2\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$) em mistura com superplastificante PNS, demonstra uma retenção de espalhamento muito boa, cujo resultado foi idêntico ou melhor do que os obtidos com os cimentos

com gesso ou hemihidrato. Eles explicaram estes resultados pela rápida libertação dos íons SO_4^{2-} e Ca^{+a} na solução. Com um teor constante de álcalis (1,2% de Na_2O equivalente), o cimento de langbeinite de cálcio, apresenta melhor fluidez do que os cimentos baseados em arcanite (K_2SO_4) e de affitalita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$) sem adição de sulfato de cálcio, enquanto que as pastas cimentícias que contêm álcalis sulfato misturados com sulfato de cálcio, têm uma grande perda de espalhamento e este fator não depende da forma do sulfato de álcalis.

Kim et al (2000) estudou a influência do teor de álcalis, através da adição de sulfato de sódio na compatibilidade entre o cimento e o superplastificante. Utilizou no seu estudo seis cimento, três com alto teor de álcalis e outros três com baixo teor. Comprovou que os três cimentos com alto teor em álcalis são compatíveis com um superplastificante PNS, enquanto que, os outros três com baixo teor em álcalis são incompatíveis. Foram estudados três métodos, de forma a compreender o problema de compatibilidade com os três cimentos: uma adição de sulfato de cálcio, uma adição de um retardador e uma adição retardada de um superplastificante. Nenhum destes métodos foi considerado satisfatório para reduzir a perda de fluidez para os três cimentos incompatíveis em todos os casos.

Observou também que, para uma dado cimento, a capacidade desse cimento para adsorver o superplastificante PNS, está fortemente influenciado pelo teor de álcalis solúvel.

Para confirmar o efeito do pH nas propriedades reológicas das pastas de cimento Kim et al (2000), aplicou um álcalis hidróxido. Observou que a adição de hidróxido de sódio é um método eficiente para reduzir a perda de espalhamento da pasta. Uma relativa pequena quantidade de hidróxido de sódio (0,2%) influencia a fluidez das pastas mais do que o sulfato de sódio (0,8%). No entanto constatou-se que 0,2% de hidróxido de sódio é menos eficaz no que toca a reduzir a quantidade de PNS adsorvida do que os 0,8% de sulfato de sódio. Foi também constatado que existe uma dosagem ótima de hidróxido de sódio, porque na presença do hidróxido de sódio aos 60 minutos a fluidez das pastas começa a decrescer com 0,4% de hidróxido de sódio quando comparado com pastas cimentícias com 0,2%.

Chen et al (1999) num estudo para a redução das incompatibilidades entre os cimentos A e B (em que os teores de C_3A idênticos, mas em que o teor de álcalis do

cimento A é superior ao do cimento B) e superplastificantes CAE e SNF, concluiu que o cimento com baixo teor de álcalis apresentara incompatibilidades fortes com superplastificante SNF. A justificação para estas incompatibilidades, estariam relacionadas com a formação de etringite. A adição de hidróxido alcalino ou sulfato de álcalis, supriu as incompatibilidades inibindo a formação etringite. Incompatibilidades mais subtis foram observadas com o superplastificante CAE, que foram atenuados pela adição nas misturas cimentícias de hidróxidos alcalinos, mas não pela adição de sulfato alcalino.

Kim et al (2000) através do estudo dos testes de adsorção, indicou que a quantidade de adsorvida de PNS está principalmente dependente do teor de álcalis do cimento e parcialmente dependente do peso molecular do PNS. Mostrou claramente que o efeito do peso molecular do PNS na hidratação do cimento, está dependente do teor de álcalis do cimento, fator este que determina a quantidade de PNS e o tamanho das moléculas de PNS adsorvidas ou a quantidade restante na solução intersticial.

2.4. MECANISMO DE DISPERSÃO POR UM SUPERPLASTIFICANTE

A ação dispersiva de um superplastificante está relacionada com a interação dos compostos não hidratados e hidratados do cimento. Um estudo sobre a taxa e quantidade de adsorção de vários superplastificantes durante a hidratação fornece informação sobre as propriedades reológicas das pastas cimentícias. Nesta secção, a influência dos parâmetros do cimento e superplastificante nas propriedades de adsorção, são revistas e também é apresentado por parte de alguns investigadores, um mecanismo de dispersão das partículas de cimento por um superplastificante.

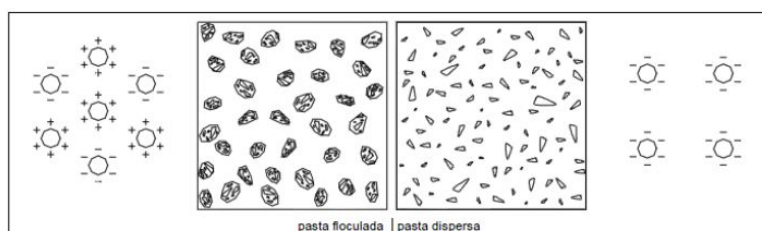


Figura 2.4 - Efeito dos superplastificantes sobre as pastas de cimento (Azevedo, 2002).

2.4.1. Características de adsorção

A adsorção de superplastificante na primeira etapa de hidratação, tem sido considerado um importante tópico, tópico este que tem sido estudado por diversos investigadores, pela principal razão de se pensar que esta etapa é a de maior importância para o mecanismo de dispersão de um superplastificante.

Young (1972) levou a cabo uma extensiva revisão do mecanismo de retardação. Ele indicou que os adjuvantes em geral, são preferencialmente adsorvidos nas fases de aluminato, na etapa primária da hidratação do cimento. No entanto, o C_3S e o C_2S adsorvem moléculas orgânicas da solução aquosa, mas não tão acentuadamente. Este resultado veio a ser confirmado por diversos investigadores [Blank 1963; Ramachandran 1983]. Ramachandran (1983) estudou a adsorção de um superplastificante PNS e descobriu que a adsorção do tal superplastificante no C_3A ocorre em quantidades substanciais, num curto intervalo de tempo de poucos segundos, e que o aluminato hexagonal adsorve irreversivelmente grandes quantidades de PMS. Ele explicou a retardação da conversão da mudança da forma hexagonal para cúbica no sistema $C_3A - H_2O - PMS$ através da formação de complexos entre PMS e o C_3A hidratante.

Como foi mencionado um pouco mais atrás, Burk et al (1981), mostrou que é necessária uma dose mais elevada de superplastificante PNS para cimentos do Tipo I e III do que para o Tipo II sendo que a ordem de quantidade de adsorção é a seguinte: Tipo III > Tipo I > Tipo II. Notaram que as relações de C_3A/SO_3 nos cimentos também seguiam a mesma tendência. A adsorção do superplastificante que depende essencialmente do conteúdo de C_3A , torna-se numa causa mais óbvia, devido à razão de que em ordem para se obter melhor trabalhabilidade, uma dosagem superior é necessária para o cimento do Tipo I do que para o Tipo III.

Blank (1963) investigou a adsorção com ácido salicílico e os seus resultados mostraram que a quantidade de adsorção dos diferentes minerais do cimento é da seguinte ordem $C_3A > C_4AF \gg C_3S$.

Asakura (1992) estudou a influência da composição da fase do clínquer do cimento Portland, na adsorção do superplastificante PNS. Preparou então 6 cimentos com

diferentes relações de C_3S/C_2S ou C_3A/C_4AF , e encontrou uma forte dependência do rácio das fases de silicato (C_3S/C_2S) e do rácio das fases de aluminato (C_3A/C_4AF) na taxa e quantidade de adsorção. Também indicou que a aparente quantidade adsorvida de PNS aumenta quando a relação C_3S/C_2S ou C_3A/C_4AF também aumenta.

Nawa et al (1992) estudou a curva isotérmica de adsorção do PNS, pelo C_3A , C_4AF e C_3S sintetizado. Os seus resultados mostraram que as quantidades de adsorção saturadas de C_3A e C_4AF foram muito elevadas, cerca de 300 mg/g, enquanto que a quantidade de C_3S foi só de 2 mg/g.

Suzue (1981) também comparou a quantidade de superplastificante adsorvido na suspensão de cada mineral do cimento, na presença ou ausência de gesso. Os seus resultados mostram que a quantidade de superplastificante adsorvido no C_3A e C_4AF na ausência de gesso era cerca de 10 vezes superior do que no caso da presença de gesso.

Alguns investigadores tentaram verificar se a adsorção de um superplastificante ocorre em substâncias hidratadas ou não hidratadas. Rossington (1989) descobriu que a adsorção ocorre sobre o hidratado e não nas fases desidratadas. Massazza (1980) examinou as suspensões de C_3A , etringite e monossulfato, numa solução não aquosa de dimetilsulfóxido. Observou que a curva isotérmica de adsorção dos superplastificantes demonstrou existir uma considerável adsorção dos superplastificantes por parte das fases de sulfoaluminato de cálcio, mas baixa adsorção por parte do C_3A . Resultados semelhantes foram obtidos por Ramachandran (1983) quando examinou um sistema C_3A – gesso - H_2O .

No entanto, estes resultados não foram confirmados por Uchikawa (1994). Mediu a quantidade de 4 tipos diferentes de superplastificante adsorvidos em compostos sintetizados do cimento. Os resultados mostraram que a quantidade de PNS adsorvida no C_3A e C_4AF é superior do que no caso da etringite. Isto é, quando 100 mg/g de PNS foi adicionado, a quantidade adsorvida no C_3A , C_4AF e etringite foi de 94,3, 91,5, e 37,4 mg/g respectivamente. Concluíram assim que a quantidade de

PNS adsorvido é muito mais elevada numa fase anidro aluminato do que numa hidratada.

O atraso na adição do superplastificante, foi dado como causa por vários investigadores, para o aumento do efeito de dispersão do superplastificante. Chiocchio (1985) mostrou que a melhor altura para se aplicar o superplastificante, deverá ser no início do período de indução. Explicou que, quando o adjuvante é adicionado antes do primeiro período intenso de hidratação do C_3A , uma larga porção do adjuvante é consumida pela precoce hidratação inicial da fase do aluminato e é imediatamente recoberta pela subsequente hidratação do produto. Ramachandran (1995) explicou que, o efeito da adição retardada, ao considerar que o adjuvante é adsorvido em menor grau quando é adicionado uns minutos após o início da mistura, para que assim haja adjuvante restante suficiente na solução para permitir a dispersão das fases de silicato e baixar a viscosidade das pastas cimentícias.

Os álcalis têm um importante papel na adsorção dos adjuvantes nas pastas de cimento. Este facto já foi fundamentado num trabalho sobre o sistema C_3A – gesso desenvolvido por Luke et al (1990). Ele demonstrou que as quantidades adsorvidas de PNS pelo sistema C_3A /gesso é significativamente reduzida numa solução alcalina (0,25 M KOH, 0,025 M NaOH). Aos 5 minutos, a quantidade adsorvida é reduzida até 50 % quando comparado com um sistema, em que se utiliza água pura.

A influência dos sulfatos de álcalis na adsorção por parte do cimento, foi documentado por Nawa (1992). O seu estudo recaiu sobre a adsorção de superplastificante PNS por parte de diferentes tipos de clínquer com baixo e alto teor de alcalis com diferentes tipos de sulfato de cálcio. Descobriu que a quantidade adsorvida de PNS pelas partículas de cimento é muito superior por parte da que possui clínquer com baixo teor em álcalis. O efeito do tipo de sulfato de cálcio é muito mais significativo num clínquer com baixo teor de álcalis, isto é, a quantidade de PNS adsorvido é superior no cimento que contém anidrite do que num cimento que contenha gesso ou hemi-hidratado. No entanto, em cimentos com alto teor de álcalis, a influência do tipo de sulfato de cálcio não é significativa. Mais á frente, Nawa et al (1992), testou a quantidade de PNS adsorvido em C_3A , C_4AF e C_3S sintetizado, pela adição de sulfato de álcalis ou hemi-hidratado. Os seus resultados

mostraram que tanto o hemi-hidrato como o sulfato de álcalis inibiram a adsorção do PNS nas fases de aluminatos, mas aumentaram a capacidade de adsorção do C_3S . Conclui então que os iões dissolvidos SO_4^{-2} com origem no gesso e no sulfato de álcalis, inibiram a adsorção do PNS por parte do C_3A e C_4AF , e aumentaram a capacidade de adsorção do C_3S . Também sugeriu existir um mecanismo de competição entre os iões de sulfato e o grupo do sulfonato do superplastificante [Nawa et al 1989^a]. Esta competição contribui para o aumento da fluidez das pastas cimentícias. No entanto, um excesso da quantidade de sulfato de álcali comprime a dupla camada elétrica, aumentando assim a viscosidade das pastas [Nawa et al 1989b].

Muitos investigadores tentaram entender as características de adsorção ao medir o potencial Zeta de cada mineral do cimento. A dependência da carga superficial sobre o pH foi examinada com puro C_3A misturado em soluções de água pura por Tadros et al (1976). Descobriu que as cargas de superfície e o potencial Zeta do C_3A estão significativamente dependentes do pH da solução. Ele demonstrou que o potencial Zeta do C_3A é positivo acima do ponto 0 do potencial Zeta i.e. $pH = 12.2$, mas desce muito rápido perto de zero. Estes resultados indicam que uma pequena diferença do pH perto do ponto zero do potencial Zeta, pode significar o afetar das quantidades adsorvidas de PNS pelas partículas de cimento.

Zelwer et al (1980) mostrou que o potencial Zeta do C_3S é negativo, mas que o de C_3A é positivo estes resultados foram confirmados por Nawa et al (1989b). Mais adiante, explicou que os iões de sulfato do cimento e os grupos de sulfonato no PNS são ambos negativos e tendem a ser adsorvidos pelo C_3A ou C_4AF , cujos inicialmente tem o potencial Zeta positivo.

Andersen et al (1988) estudou a adsorção do PSS em função do peso molecular num intervalo de 4000 a 70000 g/mol. Reportou que máxima quantidade de PSS adsorvido ocorre a um peso molecular de 16000 g/mol. Concluiu, que o polímero, embora não seja facilmente adsorvível, pode gerar mais carga negativa na camada de Stern do que um polímero facilmente adsorvível, devido ao seu mecanismo de adsorção em "loop" e cadeia. No entanto, descobriram que apesar da adsorção do PNS ser superior ao PMS e PSS, o potencial Zeta de um cimento tratado com PSS tem um valor negativo maior que o PNS e PMS [Andersson et al 1987].

O efeito do peso molecular do PMS na adsorção pelas partículas de cimento tem sido estudado. Cunningham (1989) descobriu que, quanto maior as frações de Mw do PMS melhor são adsorvidas pelas partículas de cimento. No entanto, estes dados não foram confirmados por Sebok (1986) que concluiu que qualquer que seja o MW do polímero de PMS ele é adsorvido da mesma forma.

Basile et al (1986) estudou como o polímero é adsorvido pelo cimento em função do seu peso molecular médio (Mn). Os seus resultados mostram que, com o aumento do Mn a adsorção dos polímeros PNS aumenta até 70%, mas um valor de Mn além de 600, este passa a não ter qualquer aumento de adsorção do polímero.

Ferrari et al (1997) utilizou a técnica do gel de permeação cromatográfica (GPC) para medir a quantidade de PNS adsorvidos estimar a adsorção seletiva de diferentes componentes desses polímeros (frações de polímeros, dissulfonato de naftaleno e β - sulfonato de naftaleno). Os resultados mostraram que o dissulfonato de naftaleno e β não são substancialmente adsorvidos pelas partículas de cimento. As frações poliméricas são adsorvidas numa extensão diferente de acordo com a dosagem de superplastificante e do cimento utilizado.

2.4.2. Mecanismo de dispersão das partículas de cimento

2.4.2.1. Teoria DLVO

A explicação da estabilidade de dispersão em termos da repulsão eletrostática de acordo com a teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeck, é bem conhecida [Tottersall et al 1983]. A dupla camada elétrica consiste na camada de Stern e na camada difusa. Quando duas partículas aproximam-se uma da outra, numa suspensão, as suas camadas duplas de difusão começam a repelir-se. Simultaneamente, existe uma força de atração entre as partículas devido às forças van der Waals, que decrescem com a distância entre partículas. A estabilidade de uma dispersão é determinada pelo total de energia potencial (VT) composta pela força de repulsão eletrostática e pela atração de London van der Waals (VA) obtida quando duas partículas aproximam-se uma da outra (Figura 2.5). Quando a distância entre duas partículas corresponde ao ponto na curva onde VT está num máximo (V_{máx}), as duas partículas dispersam-se. Quanto mais o V_{máx} aumenta, a dispersibilidade aumenta em simultâneo. Portanto quando um superplastificante é

adicionado a um cimento em suspensão, este gera forças eletrostáticas repulsivas entre as partículas de cimento e aumenta a estabilidade de dispersão.

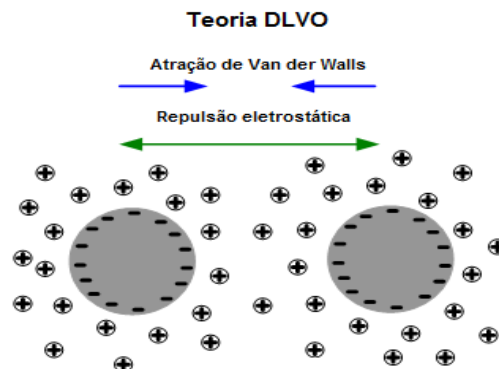


Figura 2.5 - Ilustração do fenômeno defendido pela teoria DLVO.

No entanto, Diamond et al (1991) indicou que deve ser tomada alguma cautela antes de se aplicar a teoria DLVO da química coloidal a um sistema real de pastas de cimento. Ele listou algumas razões para esta cautela, tais como, o grande tamanho da maioria das partículas de clínquer na solução, as múltiplas fases químicas das partículas de cimento, o grande volume de concentração das partículas numa pasta com uma relação normal A/C e a reação química que ocorre nas superfícies.

Alguns resultados [Daimon et al 1978, 1979] confirmam a existência de forças repulsivas eletrostáticas induzidas pelos superplastificantes. Foi demonstrado que com a adição de superplastificante, há um aumento do potencial negativo das partículas do cimento nas pastas, causando maiores forças repulsivas entre as partículas do cimento.

2.4.2.2. Teoria do efeito estérico

O efeito estérico dá-se quando as partículas adsorvidas formam uma estrutura com uma forma de multicamada à volta das partículas, estas não conseguem aproximar-se fisicamente uma das outras, muito perto.

Tattersal et al (1983) considerou que o mecanismo de dispersão induzido por um superplastificante, trata-se de uma mistura de forças eletrostáticas repulsivas e forças repulsivas estéricas. Por outro lado, muitos investigadores tentaram clarificar a relativa importância das forças electroestáticas e estéricas, na dispersão das

partículas de cimento. Collepardi et al (1981) descobriu que quanto maior a dose de superplastificante PNS, maior é a quantidade de PNS adsorvido pelas partículas de cimento, logo maior é a fluidez das pastas cimentícias. Ele explicou que este fenómeno é baseado no facto de que a adsorção do PNS pode transmitir uma carga eléctrica negativa em rede, à superfície das partículas de cimento e provocar o impedimento estérico de curto alcance induzindo forças repulsivas entre partículas vizinhas e assim contribuindo para o aumento da dispersão das partículas de cimento.

Banfill (1979) sugeriu que as forças repulsivas estéricas induzidas pelas moléculas de superplastificante são igualmente importantes como mecanismo dispersivo. Estes resultados são suportados por Andersson (1986, 1987) desde polímeros de alto peso molecular que levam a uma adicional repulsa a curto alcance, enquanto polímeros com baixo peso molecular exibem baixa redução de água e baixas propriedades fluidificantes nas pastas. Mais recentemente, foi considerada por Uchikawa (1997) a relativa importância dos efeitos eletrostáticos e estéricos na repulsão partícula – partícula. Ele concluiu que as forças eletrostáticas têm maior preponderância no mecanismo de dispersão do superplastificante PNS, enquanto as forças estéricas são críticas para o copolímero de ácido acrílico com superplastificantes de éster acrílico.

Mais adiante, Jolicoeur et al (1994) enfatizou a distinção entre as interações “física” e “química” dos superplastificantes com o sistema cimentício. O fenómeno “físico” compreende aqueles que podem ser observados com qualquer suspensão aquosa de sais minerais inertes; tais efeitos incluem fisorção, repulsão electroestática, repulsão estérica, etc. Os efeitos “químicos” são então definidos como aqueles que inerentemente dependem da natureza reativa das partículas de cimento; tais efeitos incluem a adsorção preferencial, complexação, quimissorção e reação química com vista a formar novas fases hidratadas. Ele propôs descrições relativamente detalhadas do modo de ação dos superplastificante nos sistemas cimentícios.

Neubauer et al (1998) tentou aplicar a teoria DLVO às suspensões do cimento que continham adjuvantes. Este utilizou 2 lotes do mesmo cimento, diferentes apenas na data de armazenamento. Em ambos os casos, descobriu que o superplastificante e o adjuvante redutor de água resultam numa estável dispersão contrariamente à predição teórica da teoria DVLO, que mencionava que apenas deveria existir

suspensão coagulada. A sua descoberta sugeriu que o impedimento estérico tem um papel mais relevante quando comparado com a repulsão elétrica na defloculação das pastas de cimento, em que se acreditava anteriormente. No entanto, de acordo com estes dois mecanismos de dispersão, o superplastificante tem de ser adsorvido nas partículas do cimento em ordem a desenvolver forças repulsivas electroestáticas e repulsivas.

2.4.2.3. Papel dos superplastificantes livres em solução

Alguns investigadores prestaram atenção ao papel do superplastificante livre em solução na contribuição para a dispersão estável. Os seguintes 4 efeitos foram revistos por Tanaka (1999) a fim de reforçar a fluidez e resistência da segregação do betão: efeito de depleção, efeito de depleção de coagulação, efeito de Tom's, efeito tribológico, em adição à teoria DLVO e à teoria do efeito estérico.

2.4.2.4. Efeito de depleção

A teoria do efeito de depleção, foi defendido por Napper (1983) dizendo que os polímeros conseguem dispersar e flocular mesmo quando estão livres e não adsorvidos. O efeito de depleção ocorre quando um polímero livre com Mw das dezenas de milhar, intromete-se entre duas partículas e dispersa-as devido à resistência de volume.

Se uma dosagem de polímero é adicionada em excesso ao sistema de dispersão e um excedente permanece na solução após saturação de adsorção, este excedente preenche os espaços entre partículas adjacentes e o efeito de depleção estabiliza a dispersão.

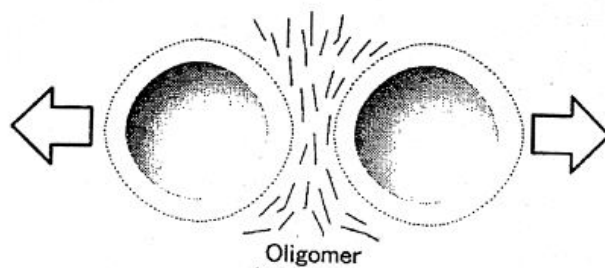


Figura 2.6 - Efeito de depleção [Kim et al 2000].

2.4.2.5. Efeito depleção – coagulação

Se o comprimento do polímero solúvel é comparativamente maior do que o tamanho das partículas a dispersar os espaços entre essas partículas são tão pequenos que as moléculas do polímero não conseguem ocupar esses espaços dando-se a depleção – floculação [Napper 1983].

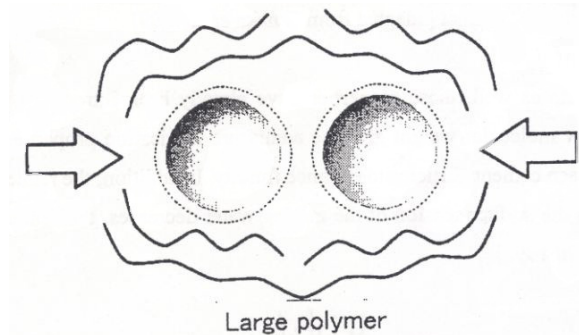


Figura 2.7 - Efeito depleção coagulação [Kim et al 2000].

2.4.2.6. Efeito de Tom's

A resistência da fricção diminui porque os polímeros lineares alinham-se segundo a direção do fluxo do betão, para que a fluidez do betão se mantenha [Matsuo 1998].

2.4.2.7. Efeito tribológico

Tribologia é o estudo da ciência e tecnologia da fricção, abrasão e lubrificação. Um exemplo da sua aplicação é o campo da engenharia mecânica, em qual a fricção e lubrificação são de importância crítica. É a adição de substâncias lubrificantes de baixo peso molecular que reduz a resistência friccional entre partículas e superfícies. Desta forma, a tribologia tem um importante papel a desempenhar na conservação de energia e recursos.

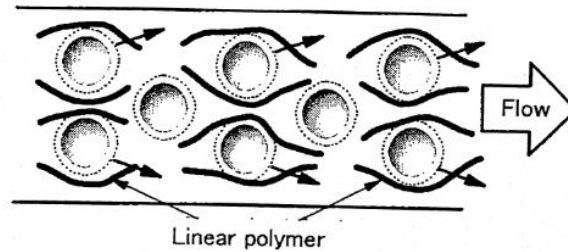


Figura 2.8 - Efeito de Tom's [Kim et al 2000].

Também no campo do betão, estas propriedades já foram introduzidas nas misturas. Substâncias com peso molecular baixo, dão às misturas, propriedades lubrificantes, reduzindo as forças friccionais entre as partículas do cimento de modo a melhorar a fluidez. Em adição, a redução da tensão de superfície, significa que enquanto a tensão superficial da água misturada decresce, as partículas de cimento dispersam-se [Matsuo et al 1998].

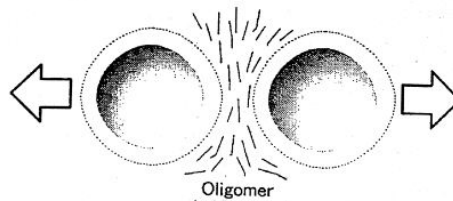


Figura 2.9 - Efeito Tribológico [Kim et al 2000].

A relação entre a adsorção de um adjuvante e os seus efeitos na fluidez de diferentes tipos de pastas cimentícias, foi estudado por Uchikawa (1994). Nas pastas de cimento que continham uma dada dose de superplastificante PNS, eles descobriram que quanto maior a quantidade de adjuvante livre na solução, maior a fluidez da pasta. Foi aliás confirmado por Jolicoeur (1997) que o espalhamento, e a retenção de espalhamento estão relacionados com a quantidade “livre”, ou disponível em excesso na solução intersticial da pasta fresca. Estes resultados foram confirmados por Yamada (1998). No entanto, estes estudos não sugerem o papel do superplastificante na dispersão do cimento.

Muitos investigadores, tentaram compreender completamente o mecanismo de dispersão das partículas de cimento pelo superplastificante. No entanto, não é fácil entender no seu todo o mecanismo de dispersão e existe ainda limitações para explicar o mecanismo da perda de espalhamento de uma pasta de cimento.

2.5. COMPATIBILIDADE ENTRE CIMENTO E SUPERPLASTIFICANTE

As propriedades dos sistemas cimentícios são afetadas pela ação dos adjuvantes. A sua influência pode verificar-se de diversas formas e poderá dever-se à ocorrência de vários efeitos em simultâneo, por exemplo, poderá existir uma interferência química nas reações de hidratação e uma interação física com os produtos da hidratação. Estes efeitos podem resultar na alteração da velocidade de hidratação ou em mudanças da composição e da morfologia dos produtos da hidratação.

Até ao momento já foram realizados diversos estudos [Magarotto 2003; Colleparidi 2006; Vieira 2010] com o objetivo de verificar quais os principais fatores que influenciam a compatibilidade entre o cimento e o adjuvante e quais os mecanismos envolvidos. Desses estudos, concluiu-se que a compatibilidade cimento-adjuvante estava relacionada não só com as características do cimento e do adjuvante mas, também, com o procedimento utilizado para a adição do adjuvante ao cimento e com as condições ambientais em que se realiza a mistura do cimento com o adjuvante.

Relativamente aos fatores relacionados com o cimento, destaca-se a sua composição química, características mineralógicas e superfície específica. No que diz respeito aos adjuvantes, destaca-se a influência da sua dosagem, composição, massa molecular, grau e tipo de funcionalização e conformação molecular.

Estudos anteriores realizados no LNEC [Vieira 2010], demonstraram que o teor de álcalis do cimento influenciava de forma significativa a compatibilidade entre este e o adjuvante, nesse sentido pretende-se com esta tese aprofundar o conhecimento relativo à influência do teor de álcalis na variação do comportamento de pastas cimentícias no estado fresco, produzidas com cimentos Portland provenientes de diferentes origens e com superplastificantes com base em policarboxilatos.

3. TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo apresentam-se as principais propriedades dos materiais selecionados para a realização do estudo experimental de pastas de cimento com incorporação de superplastificantes e “dopagem” destas com teores fixos de solução de álcalis, bem como os procedimentos empregues nos ensaios adotados para caracterizar o seu comportamento. A “dopagem” com álcalis foi utilizada para analisar a influência destes iões na fluidez das pastas.

Ao longo de todo o trabalho experimental, foram adotados procedimentos rigorosos com o objetivo eliminar a interferência de fatores que não eram objetivo do estudo, e que poderiam influenciar os resultados e gerar desconfiança aquando da interpretação dos resultados experimentais.

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

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

3.2.1. Cimentos

3.2.1.1. Tipos de Cimentos Utilizados

Para a realização do trabalho experimental foram selecionados 2 cimentos, pelos motivos que posteriormente serão explanados na secção 4.1, estes por razões de confidencialidade serão designados ao longo do estudo pelas siglas: SS, CA. Assim, a campanha experimental incidiu sobre os seguintes cimentos: SS I 42,5 R, CA I 42,5 R. Para os dois cimentos, adiante designados por cimento SS e cimento CA, foi recebida 1 amostra de 150 kg de cada tipo de cimento, de modo a se obterem resultados fidedignos, tendo sido todas elas fornecidas em sacos estanques com cerca de 25 kg cada (Figura 3.1).



a)

b)

Figura 3.1 - Armazenamento dos cimentos: a) Fornecimento dos produtores; b) armazenamento dos cimentos em laboratório.

Tabela 3.1 - Origem, tipos e classes de resistência dos cimentos utilizados no trabalho experimental e respectivas data das colheitas das amostras.

Cimento	SS	CA
Origem, tipo e classe de resistência do cimento	SS I 42,5 R	CA I 42,5 R
Data de colheita das amostras de cimento	10-01-2011	11-01-2011

3.2.1.2. Características químicas e mineralógicas dos cimentos

Apresentam-se na Tabela 3.2 as características químicas e mineralógicas dos diversos cimentos utilizados no estudo, conforme indicadas pelo fornecedor. Para o cimento CA I 42.5 R a composição mineralógica foi determinada pelo método de Bogue, de acordo com fórmulas indicadas na especificação padrão para cimento Portland (ASTM C 150 – 07), tendo-se admitido que o teor de sílica não combinada era nulo. Na referida tabela também são apresentadas as características químicas e

mineralógicas determinadas pelo método Rietveld para o cimento SS I 42,5 R. Foi igualmente pedido ao fabricante a composição mineralógica, determinada pelo método Rietveld, do cimento CA I 42,5 R, porém esta informação não estava disponível.

Tabela 3.2 - Características químicas e mineralógicas das amostras do cimento SS I 42,5 R e CA 42,5 R.

Características		Amostras	
		SS I 42,5 R	CA I 42,5 R
Características químicas (%)	Perda ao fogo	2,74	1,97
	Resíduo insolúvel	0,64	< 5
	SiO ₂	20,01	19,26
	Al ₂ O ₃	4,37	5,82
	Fe ₂ O ₃	3,46	3,27
	CaO total	64,69	63,37
	MgO	0,99	1,82
	SO ₃	2,6	2,97
	K ₂ O	0,42	1,15
	Na ₂ O	0,09	0,14
	CaO livre	0,8	1,23
	Na ₂ O _{eq}	0,37	0,9
	Filer*	≤5	≤5
	Características mineralógicas (%)	C ₃ S	56,8 (*)
C ₂ S		19,5 (*)	10,44 (**)
C ₃ A		2,9 (*)	9,89 (**)
C ₄ AF		10,1 (*)	9,95 (**)

(*) – Valores obtidos pelo método de Rietveld;

(**) – Valores obtidos pelo método de Bogue.

3.2.1.3. Características físicas e mecânicas dos cimentos

As características físicas e mecânicas dos cimento utilizados estão apresentadas na Tabela 3.3

Tabela 3.3 - Características físicas e mecânicas dos cimentos SS I 42,5 R e CA I 42,5 R.

Amostra		SS	CA	
Massa volúmica (g/cm ³)		3,14	3,14	
Blaine (cm ² /g)		4386	3310	
Resíduos	212 µm	-	-	
	90 µm	-	0,4	
	45 µm	2,8	5,5	
	32 µm	-	22,3	
Ensaio em pasta normal	Água de pasta (%)	-	29,8	
	Início de presa (min)	-	160	
	Fim de presa (min)	-	210	
	Expansibilidade (mm)	-	1	
Ensaio mecânicos	2 dias	Compressão (MPa)	-	32,9
		Flexão (MPa)	-	5,7
	7 dias	Compressão (MPa)	-	45,7
		Flexão (MPa)	-	7
	28 dias	Compressão (MPa)	-	55,6
		Flexão (MPa)	-	7,9

3.2.2. Superplastificantes

Os superplastificantes adotados no trabalho experimental foram selecionados de modo a representarem um leque de aplicações diversificado, tendo-se optado por realizar o trabalho experimental com 4 superplastificantes. Realça-se o facto de cada um dos superplastificantes ser mais adequado a um determinado tipo de aplicação.

Todos os superplastificantes selecionados para o estudo são de 3^a geração – com cadeias poliméricas à base de éter carboxílico (PC) aqui designados por A, V, G e GS. Os superplastificantes G e GS foram fornecidos pela empresa BASF Construction Chemicals Portugal, S.A., o superplastificante A foi fornecido pela

empresa GRACE Constructions Products S.A. e o superplastificante V foi fornecido pela empresa Sika Portugal, S.A.. Estritamente por motivos de confidencialidade, os superplastificantes não serão referidos pela sua designação comercial.

O uso de adjuvantes de PC, torna possível, em geral, reduzir o conteúdo de água das pastas até 40%, produzido em simultâneo um betão com uma boa trabalhabilidade, com alta performance e por consequente, muito resistente. Devido a estas características, o desenvolvimento e uso deste tipo de superplastificantes tem sido relacionado com a preparação e formulação de betões autocompactantes [Puertas 2005].

Ao longo do presente estudo, os superplastificantes serão sempre mencionados pelas siglas anteriormente indicadas.

3.2.2.1. Superplastificante A

O superplastificante A é um líquido de nova geração à base de éter carboxílico, projetado para se obter betões autocompactáveis e betões de alto rendimento com largos períodos de trabalhabilidade.

Segundo o fabricante, para este superplastificante em forma aquosa, a dosagem típica recomendada em betões é de 0,2% a 3% da massa de cimento. Contudo, estas dosagens podem não ser respeitadas em casos específicos, devidamente estudados e fundamentados. No presente estudo, adotou-se a dosagem de 1% da massa de cimento, valor que se insere entre o intervalo de valores recomendado pelo fabricante e utilizado regularmente na prática.

No Tabela 3.4, apresentam-se as principais características técnicas do superplastificante A fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.4 – Principais características do superplastificante A (GRACE, 2007).

Aspeto	Líquido castanho claro
Teor de sólidos em massa (%)	21,6% ± 1,1
Densidade relativa (20°C)	1,05 ± 0,02
pH	5,8 ± 1,1
Teor de iões cloreto	≤ 1%
Conteúdo máximo de álcalis	≤ 1%

3.2.2.2. Superplastificante V

O superplastificante V é um líquido de terceira geração para betão e argamassa, permite uma forte plastificação e uma boa manutenção de consistência, aliadas a um desenvolvimento rápido das resistências mecânicas. Atua sobre as partículas do ligante por dois mecanismos principais: adsorção superficial e efeito espacial. Ambos concorrem para um efeito dispersante muito intenso, permitindo uma elevada redução da água de amassadura ou um aumento marcado da trabalhabilidade.

Os betões podem assim ser produzidos com baixa razão A/C, o que em geral é sinónimo de maior durabilidade.

Segundo o fabricante, para este superplastificante em forma aquosa, a dosagem típica recomendada em betões é de 0,4% a 1,8% da massa de cimento. Contudo, estas dosagens podem não ser respeitadas em casos específicos, devidamente estudados e fundamentados. No presente estudo, adotou-se a dosagem de 1% da massa de cimento, valor que se insere entre o intervalo de valores recomendado pelo fabricante e utilizado regularmente na prática.

No Tabela 3.5, apresentam-se as principais características técnicas do superplastificante V fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.5 - Principais características do superplastificante V (Sika, 2008).

Aspeto	Líquido castanho claro, levemente turvo.
Teor de sólidos em massa (%)	25,5 ± 1,2
Densidade relativa (23 ± 2°C)	1,05 ± 0,02
pH	4,0 ± 1,0
Teor de iões cloreto	< 0,1 %
Conteúdo máximo de álcalis	≤ 1%

3.2.2.3. Superplastificante G

O superplastificante G é um líquido redutor de água, da nova geração, com um mecanismo de libertação gradual proporcionado pelas cadeias de éter carboxílico, indicado para a indústria do betão pronto fluído com elevada manutenção da trabalhabilidade. Os betões podem assim ser produzidos com baixa razão A/C, o que em geral é sinónimo de maior durabilidade.

Segundo o fabricante, para este superplastificante em forma aquosa, a dosagem típica recomendada em betões é de 1,0% a 1,6% da massa de cimento. Contudo, estas dosagens podem não ser respeitadas em casos específicos, devidamente estudados e fundamentados. No presente estudo, adotou-se a dosagem máxima de superplastificante recomendada pelo fabricante e utilizado regularmente na prática.

No Tabela 3.6, apresentam-se as principais características técnicas do superplastificante G fornecidas pelo fabricante

Tabela 3.6 – Principais características do superplastificante G (BASF, 2008).

Aspeto	Líquido castanho
Teor de sólidos em massa (%)	20,5
Densidade relativa (20°C)	1,05 ± 0,02
pH	7,3 ± 1,0
Teor de iões cloreto	≤ 0,1 %
Conteúdo máximo de álcalis	≤ 1%

3.2.2.4. Superplastificante GS

O superplastificante GS é um líquido, da nova geração, baseado em éteres policarboxílicos, especialmente desenvolvido para o betão pronto.

Segundo o fabricante, para este superplastificante em forma aquosa, a dosagem típica recomendada em betões é de 0,6% a 1,5% da massa de cimento. Contudo, estas dosagens podem não ser respeitadas em casos específicos, devidamente

estudados e fundamentados. No presente estudo, adotou-se a dosagem máxima de superplastificante recomendada pelo fabricante e utilizado regularmente na prática.

No Tabela 3.7, apresentam-se as principais características técnicas do superplastificante GS fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.7 – Principais características do superplastificante GS (BASF, 2010).

Aspeto	Líquido castanho
Teor de sólidos em massa (%)	26
Densidade relativa (20°C)	1,06
pH	5 a 8
Teor de iões cloreto	0,01
Conteúdo máximo de álcalis	0.26%

3.2.3. Álcalis

Dos álcalis selecionados para o estudo, um deles é o hidróxido de potássio (KOH) e o outro é o hidróxido de sódio (NaOH). Ambos os tipos de álcalis foram fornecidos pela empresa Merck KGaA.

3.2.3.1. Hidróxido de potássio

O KOH é um sólido em forma de lentilhas. As dosagens aplicadas no estudo foram uma percentagem relativa à quantidade de cimento empregue em cada pasta, mais concretamente, de 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,4% da massa de cimento. Importa referir que os resultados obtidos dos ensaios, com as pastas com 0% de adição de álcalis servem de referência para as 4 pastas posteriores.

No Tabela 3.8, apresentam-se as principais características técnicas do KOH fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.8 – Dados físico-químicos KOH (Merck, 2011a).

Dados (20°C)	KOH
Massa Molar (g/mol)	56,11
Solubilidade em água (g/l)	1130
Densidade (g/cm³)	2,04
pH	14

3.2.3.2. Hidróxido de sódio

O NaOH é um sólido em forma de lentilhas. As dosagens aplicadas no estudo foram uma percentagem relativa á quantidade de cimento empregue em cada pasta, mais concretamente, de 0,1%, 0,2%, 0,3% e 0,4% da massa de cimento. Importa referir que os resultados obtidos dos ensaios, com as pastas com 0% de adição de álcalis servem de referência para as 4 pastas posteriores.

No Tabela 3.9, apresentam-se as principais características técnicas do NaOH fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.9 – Dados físico-químicos NaOH (Merck, 2011b).

Dados (20°C)	NaOH
Massa Molar (g/mol)	40
Solubilidade em água (g/l)	1090
Densidade (g/cm³)	2,13
pH	14

3.2.4. Água

A água utilizada em todas as amassaduras de pastas foi proveniente da rede pública de abastecimento de Lisboa. Sendo esta água potável, e de acordo com a NP EN 1008 (2003), é considerada apta para o fabrico de betão.

3.3. AMASSADURA

3.3.1. Materiais constituintes

Foram utilizados os seguintes materiais:

- cimentos (todos os referidos no capítulo 3.2.1.1);
- água;
- superplastificantes (todos os referidos no capítulo 3.2.2);
- álcalis (todos os referidos no capítulo 3.2.3).

3.3.2. Equipamentos

Os equipamentos usados para a realização dos ensaios foi a seguinte:

- proveta de 1000 ml;
- gobelé de vidro de 50 ml;
- gobelé de vidro de 10 ml;
- gobelé de vidro de 5 ml;
- seringa de 5 ml;
- termómetro digital;
- balança com precisão de $\pm 0,1\%$ da massa a determinar;
- espátula de borracha;
- cronómetro digital;
- paquímetro;
- misturadora: as amassaduras das pastas foram efetuadas numa misturadora do tipo prescrito na NP EN 196-1 (2006) tem capacidade total de cerca de 5 l, e por uma pá misturadora acionada por um motor eléctrico. Os dois sentidos de rotação da pá e do braço são opostos. As velocidades de rotação são as definidas no Quadro 2 da NP EN 196-1 (2006).
- pano húmido;
- papel reciclado.



a)



b)



c)



d)

Figura 3.2 – a) Misturadora; b) paquímetro; c) balança de precisão; d) cronómetro digital.

3.3.3. Procedimento para a realização da amassadura

No processo de fabrico das pastas de cimento a sua metodologia é de grande importância pois mesmo uma pequena alteração no processo acarreta mudanças nas suas características reológicas. Assim, de forma a excluir este tipo de interferência na análise dos resultados a elaboração das amassaduras foi efetuada de uma forma muito rigorosa e metódica de acordo com a seguinte ordem de ações:

1. Mediu-se a temperatura da água;
2. Colocou-se o cimento na panela;
3. Colocou-se cerca de 5/6 da água na panela e iniciou-se a contagem do tempo;
4. Misturou-se a velocidade lenta durante 30 s;
5. Retirou-se a panela, raspando o material depositado nas paredes da panela e na pá misturadora durante 30 s;

6. Juntou-se a restante água e o adjuvante (devendo a água lavar o recipiente do adjuvante);
7. Reposicionou-se a panela e misturou-se a velocidade lenta durante 30 s;
8. Repetiu-se o procedimento número 5;
9. Passou-se a misturar a velocidade rápida durante 1 min.

Considera-se como tempo inicial da amassadura o instante em que se dá o contato entre a água e o cimento.

Após o fabrico da pasta, e enquanto os ensaios não foram realizados, colocou-se um pano húmido sobre o balde da misturadora que continha a pasta, de forma a evitar que esta perca a sua água através da evaporação.

3.4. ESTABELECIMENTO DA RAZÃO A/C DAS PASTAS

Visto que a eficiência na capacidade de dispersão das partículas, por parte dos diferentes adjuvantes, é efetivamente diferente, foi necessário ajustar as dosagens para se obter a fluidez necessária. Tomou-se como opção não manter a razão A/C constante, mas sim, para cada combinação de cimento – adjuvante determinaram-se razões A/C, adiante designadas de referência. Estas razões A/C de referência foram determinadas para os cimentos SS e CA, e respectiva combinação de adjuvante, seja ele A, V, G ou GS. Mantiveram-se estas razões para as pastas com adição de alcalis. Assim, foram estabelecidas 8 razões A/C de referência (combinação de 2 amostras de cimento, com 4 superplastificantes). As razões de referência A/C, foram determinadas através do ensaio de espalhamento; este processo consistiu no efetuar de diferentes ensaios (variando unicamente a quantidade de água) até se obter um espalhamento com valor pertencente ao intervalo 120-190 mm. A seleção deste intervalo deveu-se ao facto de este ser considerado central para a metodologia utilizada, de modo a permitir identificar variações consideráveis do comportamento, de aumento ou de diminuição da fluidez, dentro das capacidades de deteção do método. Valores superiores ou inferiores aos valores limites deste intervalo, não revelaria variância significativa nos resultados de forma a se obter a real influência da adição de alcalis nas pastas cimentícias. Em algumas das combinações de amostras de cimentos com os superplastificantes não foi possível estabelecer uma razão A/C que conduzisse a que todos os resultados do ensaio de

espalhamento¹ efetuado nos períodos de tempo mencionados na secção 3.5.1 (10 e 30 minutos) estivessem dentro do intervalo estabelecido. Nos casos em que tal situação ocorreu deu-se primazia ao espalhamento obtido aos 10 minutos.

Foi com base nas razões A/C de referência determinadas (secção 4.1.1) que se desenvolveu todo o trabalho experimental. Com estas razões A/C realizaram-se tantas pastas quantas as combinações possíveis de amostras de cimentos, superplastificantes e álcalis KOH (com adições de 0%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, e 0,4% da massa de cimento) tendo-se preparado 40 pastas (dado o estudo versar sobre 2 amostras de cimento e 4 superplastificantes diferentes). Para cada uma destas pastas foram executados todos os ensaios adotados.

Para o caso do álcalis NaOH, fez-se apenas algumas pastas, utilizando as duas amostras de cimento em estudo, em combinação com o superplastificante G, para os 5 teores (0%, 0,1%, 0,2%, 0,3%, e 0,4%), perfazendo um total de 10 pastas preparadas. Para cada uma destas pastas foram executados todos os ensaios adotados.

Todas as combinações de cimentos, superplastificantes e álcalis utilizados em pastas e posteriormente ensaiados encontram-se sobre forma de tabelas no Anexo A.

Os hidróxidos de álcalis de sódio e de potássio (KOH e NaOH), foram fornecidos na forma de pastilhas secas. A forma encontrada para que as adições de álcalis nas pastas se misturassem de uma forma homogênea nas pastas, foi através da criação de uma solução de água e pastilhas de hidróxido.

A determinação da dosagem desta solução nas pastas foi efetuada da forma apresentada na tabela 3.10.

¹ O ensaio de espalhamento foi realizado de acordo com o procedimento descrito na secção 3.5.2.4.

Tabela 3.10– Ilustração exemplificativa da determinação da dosagem de solução nas pastas, para 0.1% de hidróxido de álcalis a adicionar nas pastas.

Cálculos Solução Alcalis (g)	
a)	b)
212,73	18,87
	c)
x	0,75
d)	
8,45508744	
e)	
254,0449126	

Nesta tabela 3.3, tem-se:

- a) quantidade de água da solução;
- b) KOH ou NaOH sólido adicionado à água da solução;
- c) quantidade de álcalis sólido a adicionar na pasta para se obter a quantidade correspondente a 0,1% da massa de cimento (pasta com 750 g de cimento);
- d) Quantidade de solução a adicionar à pasta para se obter 0,1% de alcali sólido na pasta;
- e) Quantidade de água a adicionar na pasta, ou seja, quantidade para garantir a razão A/C subtrai-se a água que já foi adicionada na solução.

Este método de adição de álcalis nas pastas, não garante que as quantidades quer de álcalis sólido como de água sejam completamente exatas, mas como a diferença de adição é da ordem da centésima da grama, determinou-se que o desvio não é significativo, a ponto de afetar os resultados dos ensaios.

Para a realização dos ensaios previstos, foi considerado suficiente que a quantificação dos componentes da pasta elaborada produzisse um volume de aproximadamente 250 ml. As dosagens utilizadas estão indicadas na secção 4.2.

3.5. ENSAIOS LABORATORIAIS

Com o objetivo de determinar o efeito do teor de alcali do cimento na compatibilidade entre cimento - superplastificante, foram efetuados o ensaio do cone

de Marsh (ensaio do escoamento - viscosidade) e o ensaio de mini-abaxamento (mini cone - tensão de cedência). Assim, com a realização do ensaio do escoamento e do espalhamento é possível caracterizar convenientemente o seu comportamento, dado que cada um destes ensaios se correlaciona bem com os dois parâmetros reológicos mais importantes, viscosidade e tensão de cedência.

O facto de se ter optado por recorrer aos ensaios tradicionais de espalhamento e escoamento das pastas deveu-se ao facto de estes envolverem equipamentos simples, serem fáceis de executar e ao facto de permitir comparar diferentes cimentos, diferentes superplastificantes e no caso do estudo em desenvolvimento, pastas com diferentes teores de álcalis. Por outro lado, poderia ter-se optado pela execução de ensaios reológicos, que permitem obter determinações mais exatas do comportamento reológico das pastas, no entanto, estes ensaios são mais elaborados, exigem formação mais especializada e de mais tempo para serem realizados.

É de facto importante referir que todo o trabalho foi realizado numa sala com condições ambiente controladas, sendo o trabalho realizado com temperatura constante de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ e humidade do ar a $60\% \pm 3\%$.

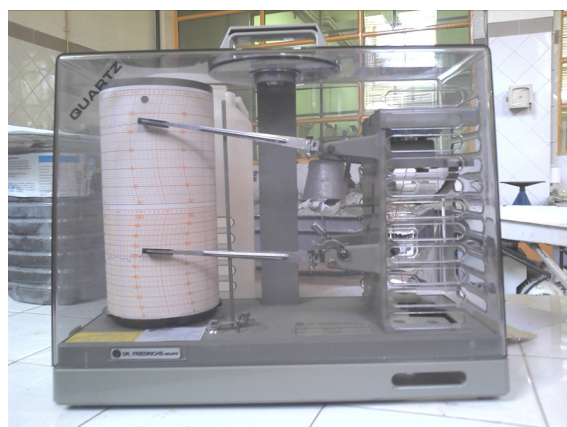


Figura 3.3 – Termohigrógrafo para controlo da temperatura e humidade do ar do laboratório

3.5.1. Sequência dos ensaios realizados

Ao longo do desenvolvimento de todo o trabalho experimental, os ensaios foram sempre realizados pela mesma ordem cronológica, tendo-se optado pela seguinte

sequência: espalhamento seguido do escoamento. Para cada pasta fabricada, os ensaios do espalhamento foram realizados sempre aos 10 e 30 minutos após o início da amassadura. No caso do ensaio de escoamento foram realizados sempre e apenas aos 10 minutos após o início da amassadura.

Durante o período de ensaio de uma determinada pasta (30 minutos), e após a realização do 1º ensaio de espalhamento e subsequente ensaio de escoamento, a pasta utilizada foi novamente colocada no balde da misturadora e coberta com um pano húmido, com o intuito de evitar a evaporação da água da pasta.

3.5.2. Ensaio de Espalhamento

3.5.2.1. Objetivo do ensaio

A aplicação deste ensaio permite estimar a tensão de cedência das pastas em função do tipo de cimento, do superplastificante e do teor de álcalis. Assim posto, este ensaio mede a fluidez da pasta, sendo esta determinada pela medição do diâmetro espalhado numa superfície plana.

3.5.2.2. Normas de ensaio

Não existem normas técnicas que padronizem o ensaio de espalhamento com o mini-cone de Kantro. No entanto, seguiram-se os princípios expostos no estudo de Vieira (2010).

3.5.2.3. Aparelhos e utensílios

Para a determinação dos espalhamentos das pastas recorreu-se ao tronco-cone introduzido por Kantro (1980), adiante designado de mini-cone. O mini-cone utilizado possuía as seguintes dimensões: 38,1 mm de diâmetro da base; 19,0 mm de diâmetro do topo e 57,0 mm de altura.

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- mini-cone;
- placa de vidro;
- gobelé de 200 ml;
- paquímetro.

De referir que apesar da placa de vidro estar graduada, preferiu-se utilizar um paquímetro para a medição dos diâmetros das pastas de modo a permitir obter-se resultados com uma maior precisão.

3.5.2.4. Procedimentos de ensaio

O ensaio foi executado de acordo com o seguinte procedimento:

1. Sobre uma superfície horizontal e nivelada colocou-se uma placa de vidro, com o centro do mini-cone e duas diagonais ortogonais assinaladas (Figura 3.4);
2. Colocou-se o mini-cone no centro da placa de vidro e este foi preenchido lentamente com pasta, sem a compactar, até à sua superfície (Figura 3.4 – a) e b);
3. Içou-se o mini-cone de forma cuidadosa, de modo a não perturbar o escoamento do material;
4. Findo o espalhamento, mediu-se e registou-se dois diâmetros ortogonais (D_1 e D_2) (Figura 3.4 – c).



a)



b)



c)

Figura 3.4 – Procedimento do ensaio de espalhamento com o mini-cone de Kantro.

3.5.2.5. Resultados

O espalhamento de cada pasta é determinado pela média dos dois diâmetros ortogonais medidos (D_1 e D_2), sendo, portanto, calculado de acordo com a equação (3.1).

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

Onde,

D_1 e D_2 – diâmetros da pasta após a realização do ensaio (mm);

D_m – espalhamento (mm).

3.5.3. Ensaio de Escoamento

3.5.3.1. Objetivo do ensaio

Através deste ensaio, pretende-se determinar a viscosidade das pastas em função do tipo de cimento, do superplastificante² e do teor de álcalis³. Assim, com a realização deste ensaio pretende-se determinar o tempo (tempo de escoamento) que determinado volume de pasta demora a fluir através do orifício do cone. A determinação do tempo de escoamento permite avaliar o efeito do teor de álcali adicionado na compatibilidade do cimento com o superplastificante.

3.5.3.2. Normas de ensaio

Não existem normas técnicas que padronizem o ensaio de escoamento. No entanto, uma vez que o método de cone de Marsh está normalizado pela norma NP EN 445 (2008) seguiu-se, com as devidas adaptações, o seu procedimento, tal como havia feito no seu estudo Vieira (2008) ou Vieira (2010).

3.5.3.3. Aparelhos e utensílios

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- funil de vidro (com capacidade de 220 ml) e respectiva estrutura de suporte;
- balança;
- 2 gobelés de vidro de 300 ml;
- cronómetro.



Figura 3.5 – equipamento utilizado no ensaio de escoamento.

² Para as dosagens referidas em 3.2.2.1, 3.2.2.2, 3.2.2.3, 3.2.2.4.

3.5.3.4. Procedimentos de ensaio

O procedimento mais comum para caracterizar o escoamento de pastas, nomeadamente das caldas de injeção, recorre ao cone de Marsh, cuja geometria está normalizada na norma NP EN 445 (2008). No entanto, este método exige a produção de pelo menos 1,7 l de pasta. Consequentemente, esta condição implicava o fabrico de uma quantidade excessiva de pasta face àquela que seria necessária para realizar todo o trabalho experimental. Assim, optou-se pela utilização de um funil com menor capacidade. O mini-funil utilizado era de vidro com uma capacidade de cerca de 220 ml, 7 mm de diâmetro interno no tubo de saída e 95 mm de diâmetro no bocal.

O ensaio foi executado de acordo com o seguinte procedimento:

1. Posicionou-se o funil na sua estrutura de suporte, com o bocal voltado para cima, e sob o seu orifício de saída colocou-se um gobelé que se encontrava sobre uma balança;
2. Tapando o orifício de saída do funil com um dedo verteu-se pasta para o seu interior até ao topo do cone (220 ml de pasta), tendo-se o cuidado de não deixar ar aprisionado, em particular no tubo (Figura 3.7 – a);
3. Após tarar a balança, destapou-se o orifício de saída do funil e determinou-se o tempo que a massa de pasta demorava a escoar (Figura 3.7 – b). O tempo de escoamento foi determinado para as seguintes quantidades: 100 g, 200 g e 300 g.



Figura 3.6 – Procedimento adotado para a execução do ensaio de escoamento.

³ Para as dosagens referidas em 3.2.3.1, 3.2.3.2.

3.5.3.5. Resultados

Visto que existiu variação no que toca à consistência das pastas, tal facto refletiu-se no tempo de escoamento das mesmas, e como tal existiu uma grande diferença nos tempos registados. Devido ao facto de a maioria das pastas apresentar tempos de escoamento na ordem dos segundos ou de poucos minutos, optou-se por apresentar todos os resultados obtidos em segundos.

Ainda no seguimento do acima exposto, importa salientar que nem todas as pastas apresentaram escoamento para as quantidades de pasta para as quais se efetuou o registo do tempo de escoamento (100, 200, 300 gramas). Tal facto será mencionado sempre que for apropriado.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios que compõem o trabalho experimental, ensaios que estão descritos no capítulo 3. Em concomitante, os resultados serão alvo de análise com o propósito de dar resposta às questões que levaram à execução do presente estudo.

Antes de proceder à apresentação e análise dos resultados, é importante referir as razões que levaram à seleção dos cimentos utilizados neste estudo.

Tendo este estudo o propósito de ser útil para a utilização de cimentos e superplastificantes no nosso país, importaria usar materiais disponíveis em Portugal. No que diz respeito aos cimentos Portland correntes, estes são constituídos em pelo menos 95% por clínquer, pelo que, as maiores diferenças encontradas nos cimentos nacionais, são relativas às componentes. Elas essencialmente traduzem-se nos teores de C_3A (aluminato tricálcico) e de álcalis, no que diz respeito à compatibilidade cimento-superplastificante. Efectivamente, tal como se viu nas secções 2.1.1.1 e 2.1.3 os teores C_3A e de álcalis assumem especial importância na compatibilidade do par cimento-superplastificante sendo o segundo factor o mais relevante para o estudo levado a cabo. Assim, foram usados dois cimentos CEM I provenientes de fábricas e produtores distintos, que apesar de pertencerem ao mesmo tipo, possuem fases químicas e físicas distintas. Por ser aquela com maior utilização em Portugal, optou-se pela classe de resistência 42,5 R. A utilização de CEM I e não de cimentos compostos prendeu-se com a necessidade de restringir a influência de diferentes factores nos resultados dos ensaios efectuados, situação que seria mais difícil controlar num cimento composto.

Com o decorrer do trabalho experimental efetuado com os dois cimentos indicados, nomeadamente quando se estabeleceram as razões A/C, observou-se que a eficiência dos adjuvantes dependia significativamente do cimento utilizado (secção 4.2), demonstrando ser menos eficiente para o cimento de referência CA no caso dos superplastificantes GS, V e A. A diferença no clínquer, relativamente ao cimento CA I 42,5 R, traduzia-se essencialmente em maiores teores de álcalis, e de C_3A (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Valor médio das características dos cimentos estudados consideradas preponderantes dos cimentos SS I 42.5 R e CA I 42.5 R.

Características dos cimentos	Cimentos	
	SS I 42,5 R	CA I 42,5 R
Blaine (cm ² /g)	4386	3310
C ₃ A (%)	2,9	9,89
Álcalis (%)	0,37	0,9

4.1.1. EFICIÊNCIA DOS ADJUVANTES NA DIMINUIÇÃO DO USO DE ÁGUA

Para o estabelecimento das razões A/C de referência de cada par cimento-superplastificante, que possibilitaram a obtenção dos valores de espalhamento pretendido com as dosagens de superplastificante previstas, foram efetuados ensaios de acordo com o referido na secção 3.5.2.4. Os dados de maior relevância estão indicados na tabela 4.2, onde é possível verificar-se que o cimento proveniente da fábrica CA necessitou de razões A/C mais elevadas do que o cimento da mesma categoria e tipo, mas proveniente da fábrica SS, para a obtenção de um espalhamento situado no intervalo 120 a 190 mm. Desta forma, conclui-se que a eficiência dos adjuvantes depende das características dos cimentos, sendo que, para o presente caso, os superplastificantes estudados são mais eficientes quando combinados com o cimento proveniente da fábrica SS.

Da Tabela 4.2, sobressai ainda o facto de ser o superplastificante G a necessitar de uma razão A/C elevada (0,55) comparando cimentos. Este facto foi totalmente inesperado, uma vez que o referido superplastificante, e todos os restantes, são superplastificantes da nova geração e tal como era expectável que fossem mais eficientes, ou seja menor razão A/C. Da referida tabela, importa destacar que a eficiência dos adjuvantes na redução de água não é igualmente proporcional nos dois cimentos, o que mais uma vez denuncia a importância da interação cimento-adjuvante.

Tabela 4.2 - Razões A/C determinadas para cada par cimento/superplastificante sem adição de álcalis, respectiva composição das pastas e resultados obtidos nos ensaios de espalhamento para o seu estabelecimento.

Produtor de cimento		SS				CA				
Superplastificante		G	GS	V	A	G	GS	V	A	
(A/C)		0,35	0,3	0,24	0,32	0,55	0,42	0,43	0,43	
Materiais constituintes	Cimento (g)	750	750	750	750	750	750	750	750	
	Água (g)	262,5	225	180	240	412,5	315	322,5	322,5	
	SP	(%)	1,6	1,5	1	1	1,6	1,5	1	1
		(g)	12	11,25	7,5	7,5	12	11,25	7,5	7,5
Espalhamento (mm)	10 minutos	146,5	152,5	167,5	149	185	127	138	132,5	
	30 minutos	137	155,5	166	137	181,5	126,5	148	122	

Como foi referido anteriormente na secção 3.5.3, o presente estudo também incluiu a realização de ensaios de escoamento em pastas a fim de permitir uma melhor avaliação do efeito que a dosagem adicionada de álcalis tem na compatibilidade do cimento com o superplastificante. Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados do tempo de escoamento para as oito combinações possíveis cimento/superplastificante sem a adição de qualquer quantidade de alcalis. Numa primeira análise sobre os dados, foi possível verificar-se que para o cimento SS, o superplastificante GS é menos eficaz no que diz respeito ao efeito de fluidificação da pasta, por outro lado o superplastificante G foi o que apresentou melhor eficácia. No entanto, esta análise não pode deixar de ter em conta a razão A/C, uma vez que a viscosidade depende fortemente do teor de sólidos. Assim, a maior fluidez das misturas com superplastificante G pode estar relacionada com a maior razão A/C. No caso do cimento fornecido pela fábrica CA, o superplastificante V foi o que apresentou tempos de escoamento para as 100, 200 e 300 gramas de pasta, mais extensos, logo portanto fora o menos eficaz para a fluidificação da pasta relativamente aos adjuvantes GS e A, dado que as razões A/C são semelhantes.

Tabela 4.3 - Valores do tempo de escoamento para pastas de par cimento/superplastificante sem adição de álcalis.

Par cimento/superplastificante		Tempo de escoamento (s)		
		100 gramas	200 gramas	300 gramas
Cimento SS	G	17,28	35,19	55,21
	GS	61,23	128,1	215,9
	V	48,46	101,4	160
	A	23,4	47,65	75,24
Cimento CA	G	2,83	4,23	5,62
	GS	11,74	23,53	36,63
	V	27,13	55,98	86,67
	A	9,49	18,67	28,84

4.2. INFLUÊNCIA DOS ÁLCALIS NO ENSAIO DE ESPALHAMENTO

Os resultados de todos os ensaios de espalhamento efetuados abrangendo todos os cimentos, superplastificantes e álcalis podem ser examinados, sob o formato de tabelas, no Anexo B.

4.2.1. Superplastificante G

Os resultados obtidos nos ensaios de espalhamento aos 10 e aos 30 minutos, para as pastas com adição de KOH (secção 3.2.3.1), com os dois cimentos de Tipo I (SS e CA) e o superplastificante em G, encontram-se ilustrados nas figuras 4.1 e 4.2 respectivamente.

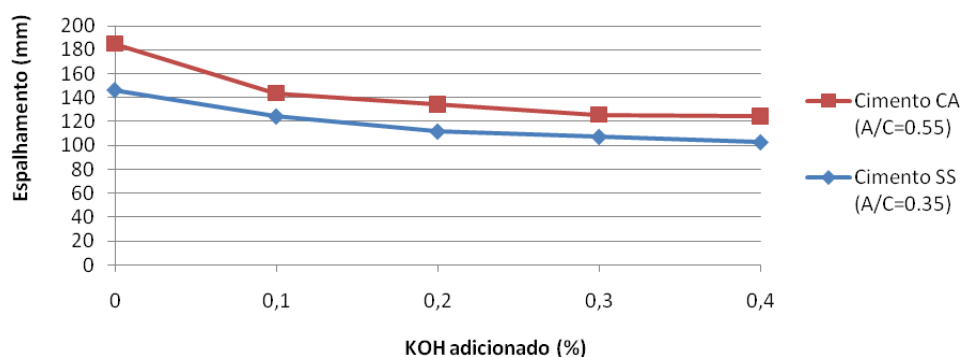


Figura 4.1 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante G.

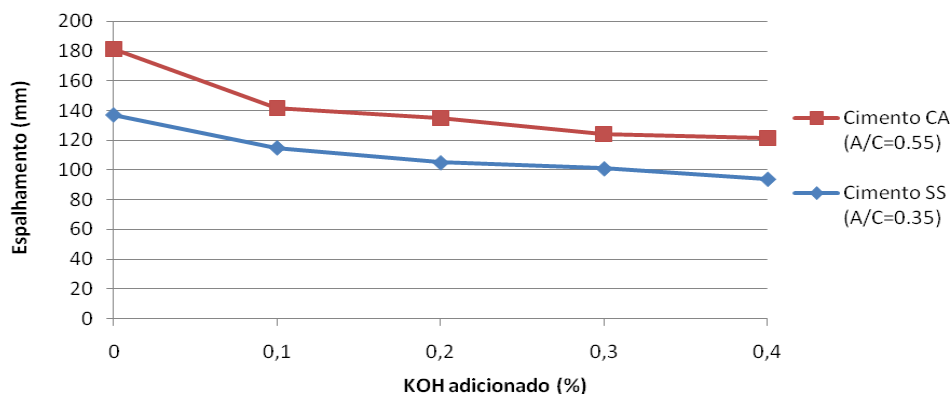


Figura 4.2 - Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante G.

As figuras 4.1 e 4.2 permitem observar que o cimento da fábrica CA, que contém um teor de álcalis superior ao cimento da fábrica SS (Quadro 4.1), apresenta valores de espalhamento superiores. Também se observou que com o aumento da adição de álcalis (KOH – Hidróxido de Potássio), o espalhamento das pastas aos 10 e 30 minutos, quer para o cimento SS como para o cimento CA com superplastificante G, decresce gradualmente. Estes resultados evidenciam assim, de forma dada, a relação entre a fluidez e o teor de álcalis.

Nas figuras 4.3 e 4.4 é possível observar a variação percentual de espalhamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante G nas pastas cimentícias.

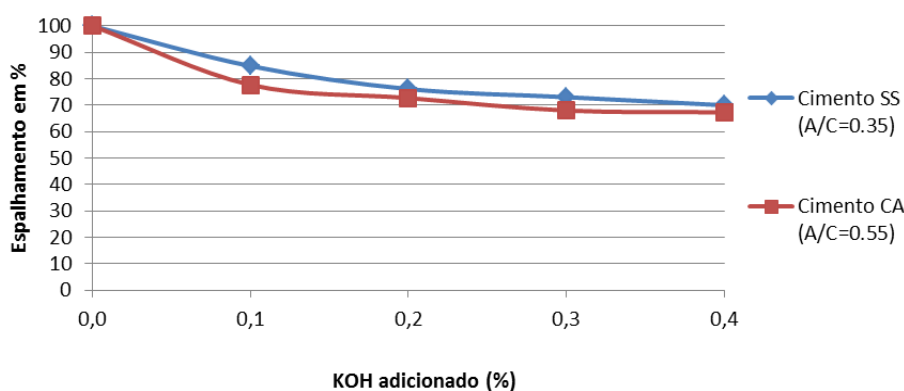


Figura 4.3 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante G.

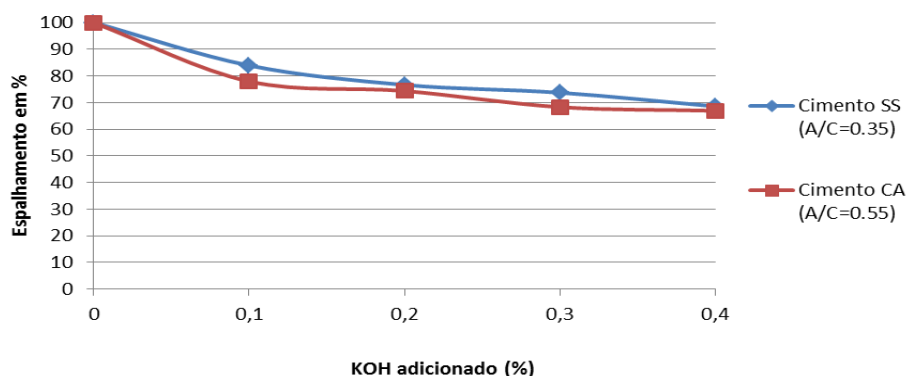


Figura 4.4 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante G.

As figuras 4.3 e 4.4 permitem observar que a perda percentual do espalhamento das pastas fabricadas com cimento da fábrica CA e com cimento da fábrica SS, cada em conjugação com superplastificante G, com o aumento gradual do teor de alcalis (adição de KOH) é semelhante. Quer para o ensaio realizado aos 10 minutos quer para o realizado aos 30, a perda percentual de espalhamento das pastas quer seja do cimento SS, quer com o cimento CA, com superplastificante G, foi cerca de 30%, com 0,4% de álcalis relativamente ao resultado da pasta de referência em que não houve adição de KOH, até à pasta em que a adição de KOH foi máxima (0.4% do peso de cimento).

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante G ou cimento CA/superplastificante G, o teor de alcalis, influência de forma negativa o espalhamento das pastas, que por sua vez reduz a eficácia do superplastificante G.

4.2.2. Superplastificante GS

Para as pastas com adição de KOH (secção 3.2.3.1), com os dois cimentos e o superplastificante em GS, os resultados obtidos nos ensaios de espalhamento aos 10 e aos 30 minutos, encontram-se ilustrados nas figuras 4.5 e 4.6 respectivamente.

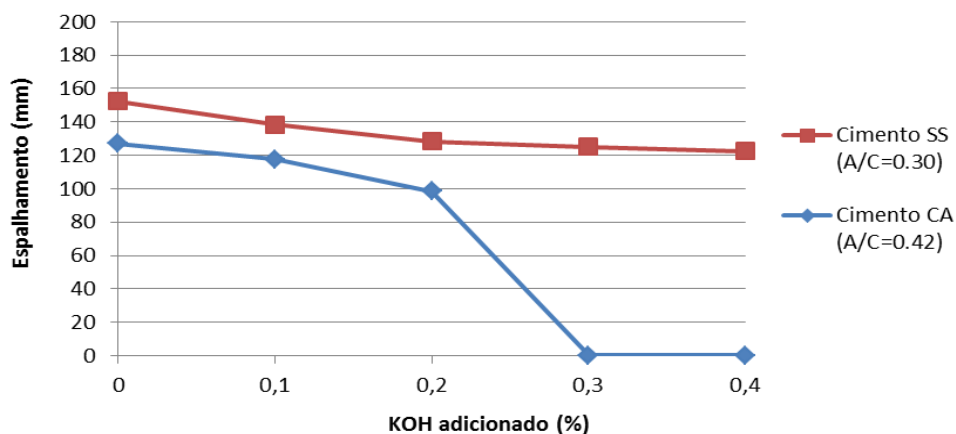


Figura 4.5 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante GS.

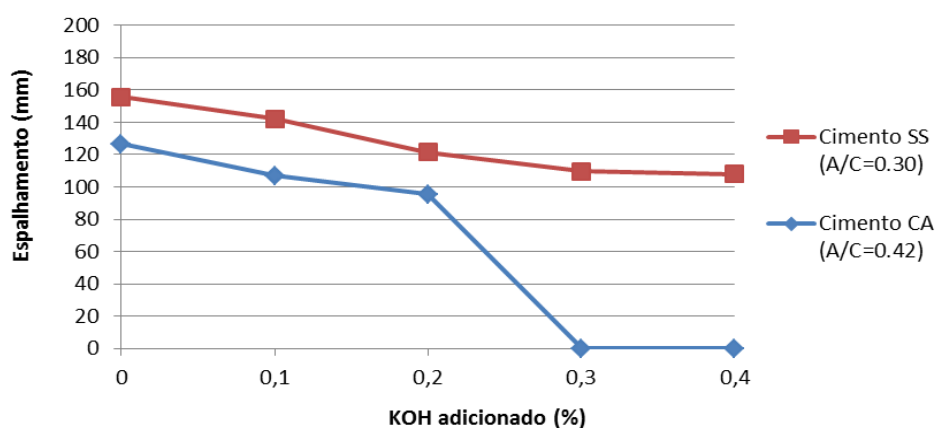


Figura 4.6 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante GS.

As figuras 4.5 e 4.6 permitem observar que o cimento da fábrica CA, que contém um teor de alcalis superior ao cimento da fábrica SS (Quadro 4.1), apresenta valores de espalhamento inferiores. Também se observou que com o aumento da adição de alcalis (KOH – Hidróxido de Potássio), o espalhamento das pastas aos 10 e 30 minutos, quer para o cimento SS como para o cimento CA com superplastificante GS, decresce gradualmente. No caso da pasta de cimento CA com superplastificante GS, não foi possível a recolha de resultados do espalhamento para as pastas com adição de 0.3% e 0.4% de KOH, devido a sua reduzida trabalhabilidade (espalhamento praticamente nulo).

Nas figuras 4.7 e 4.8 é possível observar a variação percentual de espalhamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante GS nas pastas cimentícias.

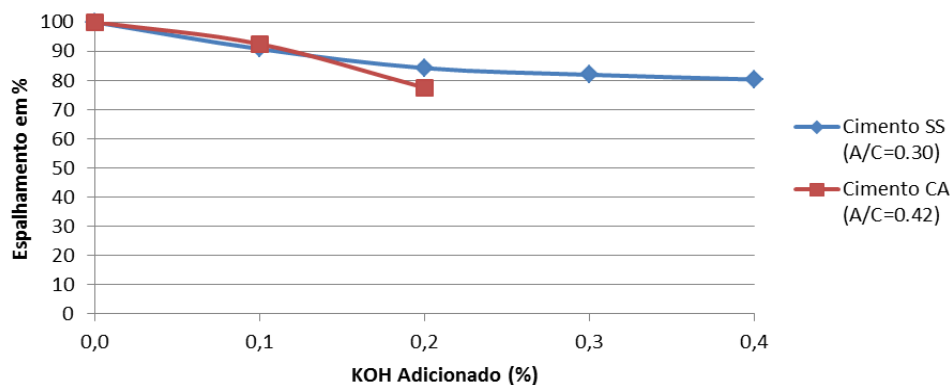


Figura 4.7 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante GS.

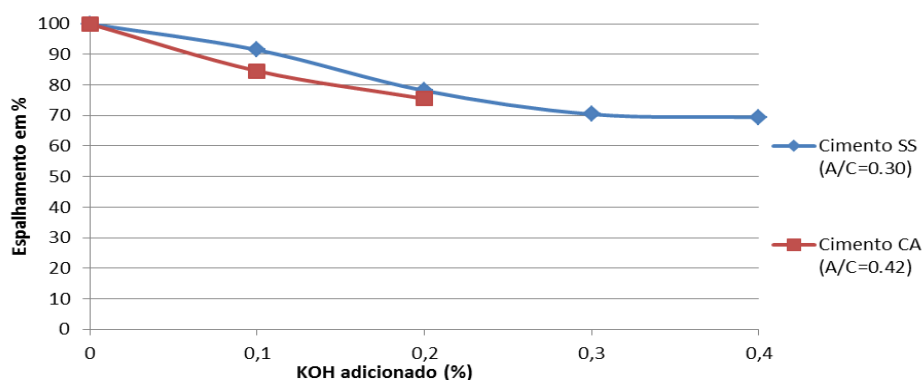


Figura 4.8 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante GS.

As figuras 4.7 e 4.8 permitem observar a perda percentual do espalhamento das pastas fabricadas com cimento da fábrica CA e com cimento da fábrica SS, cada em conjugação com superplastificante GS, com o aumento gradual da adição de KOH em cada pasta. Para o ensaio realizado aos 10 minutos, a perda percentual de espalhamento da pasta com o cimento SS foi de cerca de 20 %, para 0,4% de álcalis. Para o ensaio realizado aos 30, a perda percentual de espalhamento das pastas do cimento SS foi de 30 %. No caso da pasta com cimento CA, para o ensaio realizado aos 10 minutos, a perda percentual de espalhamento da pasta foi de cerca de 25 % e para o ensaio realizado aos 30 minutos, a perda percentual de espalhamento da pasta foi cerca de 22 %, mas neste caso para uma adição de apenas 0,2% de álcalis. Importa referir mais uma vez que para o caso do cimento

CA, para as adições de KOH superiores a 0.2%, as pastas perderam toda a sua trabalhabilidade.

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante GS ou cimento CA/superplastificante GS, o teor de alcalis, influência o espalhamento das pastas, que por sua vez conduz à redução da eficácia do superplastificante GS.

4.2.3. Superplastificante V

Os resultados obtidos nos ensaios de espalhamento aos 10 e aos 30 minutos, para as pastas com adição de KOH (secção 3.2.3.1), com os dois cimentos e o superplastificante em V, encontram-se ilustrados nas figuras 4.9 e 4.10 respectivamente.

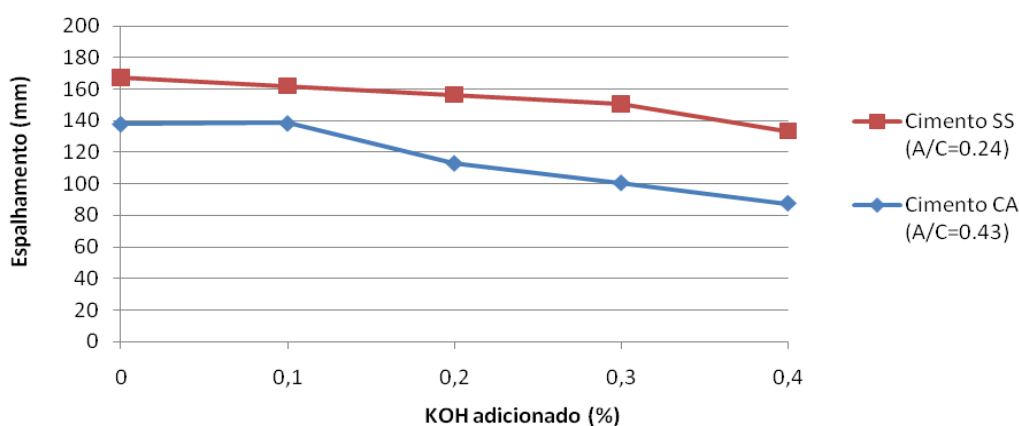


Figura 4.9 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante V.

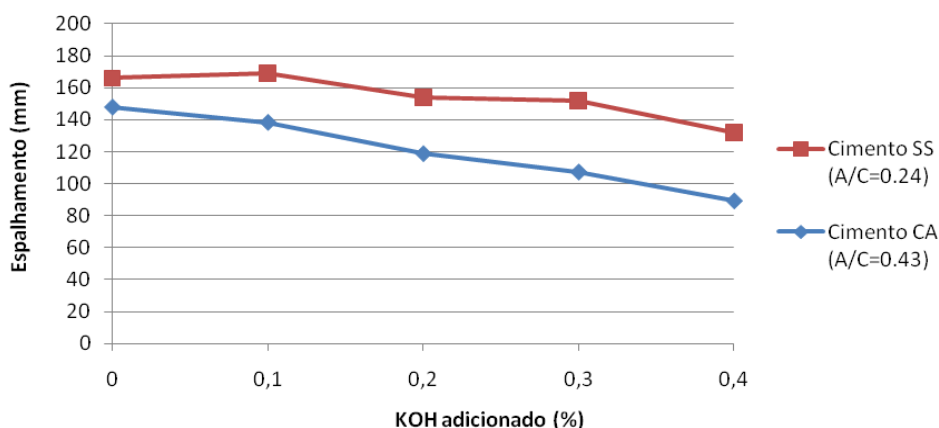


Figura 4.10 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante V.

As figuras 4.9 e 4.10 permitem observar que o cimento da fábrica SS, que contém um teor de alcalis inferior ao cimento da fábrica CA (Quadro 4.1), apresenta valores de espalhamento superiores. Igualmente se observou que com o incremento da adição de KOH, o espalhamento das pastas aos 10 e 30 minutos, quer para o cimento SS como para o cimento CA com superplastificante V, decresce gradualmente.

Nas figuras 4.11 e 4.12 é possível observar a variação percentual de espalhamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante V nas pastas cimentícias.

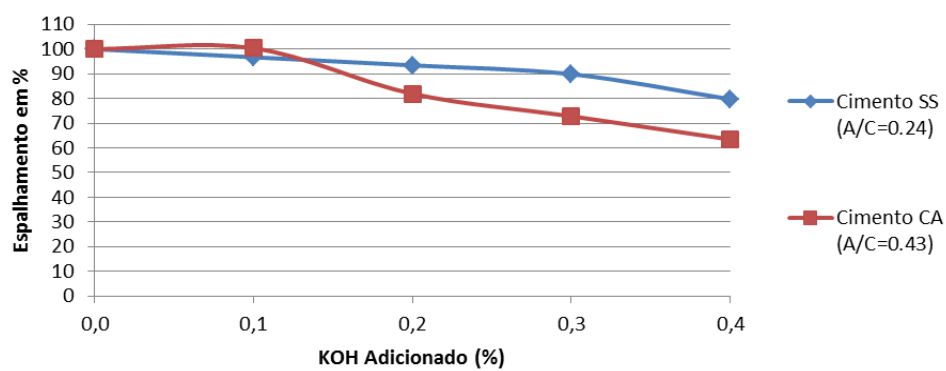


Figura 4.11 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante V.

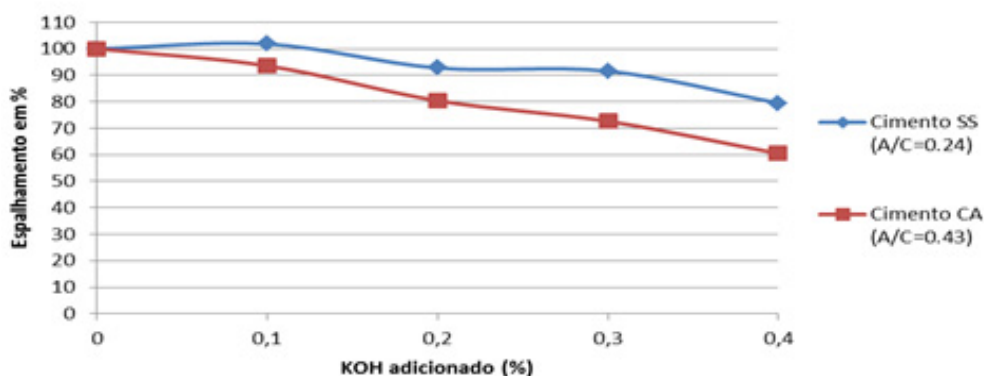


Figura 4.12 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante V.

As figuras 4.11 e 4.12 permitem observar a perda percentual do espalhamento das pastas fabricadas com cimento da fábrica CA e com cimento da fábrica SS, cada em conjugação com superplastificante V, com o aumento gradual do teor de KOH em cada. Quer para o ensaio realizado aos 10 minutos quer para o realizado aos 30 minutos, a perda percentual de espalhamento da pasta do cimento SS foi de 20%, já para a pasta de cimento CA, com superplastificante V, a perda percentual de espalhamento foi cerca de 40% (para 0,4% de álcalis adicionado).

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante V ou cimento CA/superplastificante V, o teor de álcalis influencia o espalhamento das pastas, que por sua vez conduz portanto à redução da eficácia do superplastificante V.

4.2.4. Superplastificante A

Os resultados obtidos nos ensaios de espalhamento aos 10 e aos 30 minutos, para as pastas com adição de KOH (secção 3.2.3.1), com os dois cimentos e o superplastificante em A, encontram-se ilustrados nas figuras 4.13 e 4.14 respectivamente.

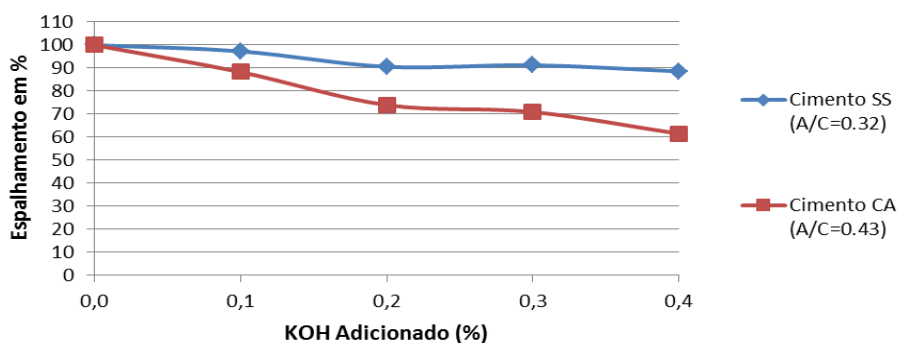


Figura 4.13 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante A.

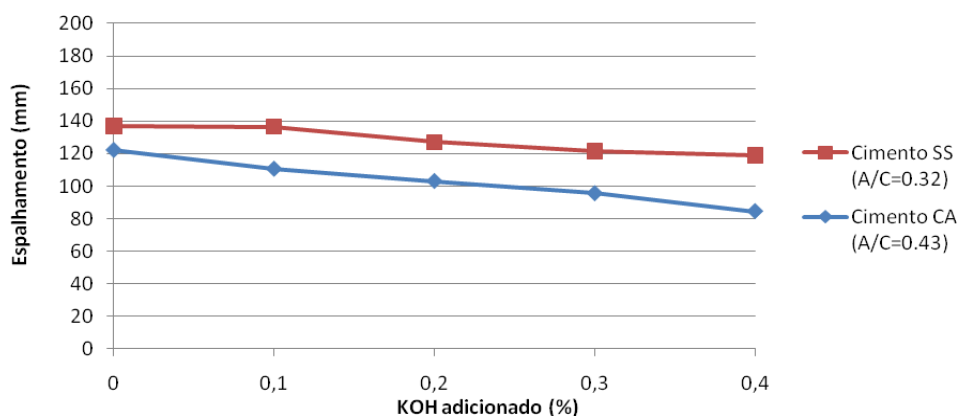


Figura 4.14 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante A.

As figuras 4.13 e 4.14 permitem observar que o cimento da fábrica SS, que contém um teor de alcalis inferior ao cimento da fábrica CA (Quadro 4.1), apresenta valores de espalhamento superiores. Igualmente se observou que com o incremento da adição de KOH, o espalhamento das pastas aos 10 e 30 minutos, quer para o cimento SS como para o cimento CA com superplastificante A, decresce gradualmente.

Nas figuras 4.15 e 4.16 é possível observar a variação percentual de espalhamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante GS nas pastas cimentícias.

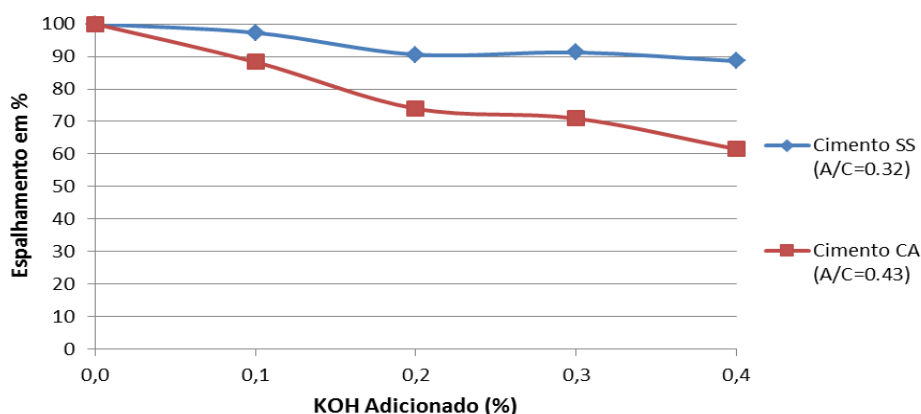


Figura 4.15 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 10 minutos para o superplastificante A.

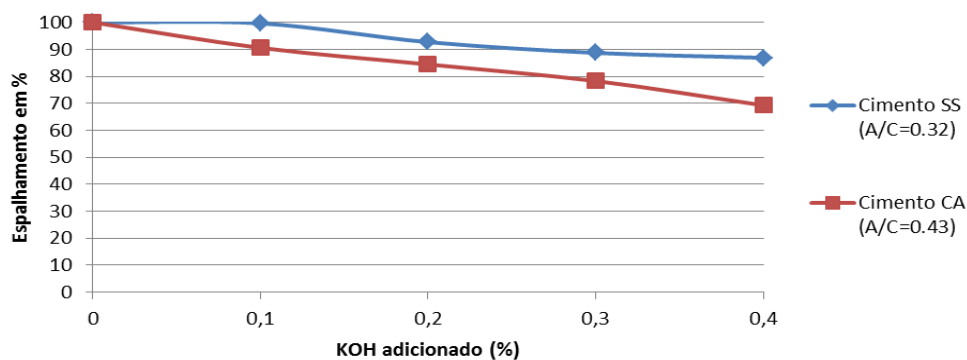


Figura 4.16 – Resultados dos ensaios de espalhamento em percentagem, realizados aos 30 minutos para o superplastificante A.

As figuras 4.15 e 4.16 permitem observar a perda percentual do espalhamento das pastas fabricadas com cimento da fábrica CA e com cimento da fábrica SS, cada em conjugação com superplastificante V, com o aumento gradual do teor de KOH em cada. No ensaio realizado aos 10 minutos, a perda percentual de espalhamento da pasta do cimento SS foi cerca de 10%, já para a pasta de cimento CA, a perda percentual de espalhamento foi cerca de 40%. Para o ensaio de espalhamento realizado aos 30 minutos, a perda percentual de espalhamento da pasta do cimento SS foi cerca de 12%, e para a pasta de cimento CA, a perda percentual de espalhamento foi cerca de 30% (estes valores para 0,4% de álcalis).

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante A ou cimento CA/superplastificante A, o teor de álcalis, influencia o espalhamento das pastas, que por sua vez advém da redução da eficácia do superplastificante A.

4.2.5. Superplastificante G – Comparação efeito de adição KOH / NaOH

Com este superplastificante foram também realizadas pastas com adição de NaOH. As figuras 4.17 e 4.18 evidenciam os resultados obtidos com os dois álcalis, KOH e NaOH, representantes para os ensaios realizados aos 10, 30 minutos.

Dado que os resultados foram semelhante foi considerado dispensável repetir o estudo para os restantes adjuvantes.

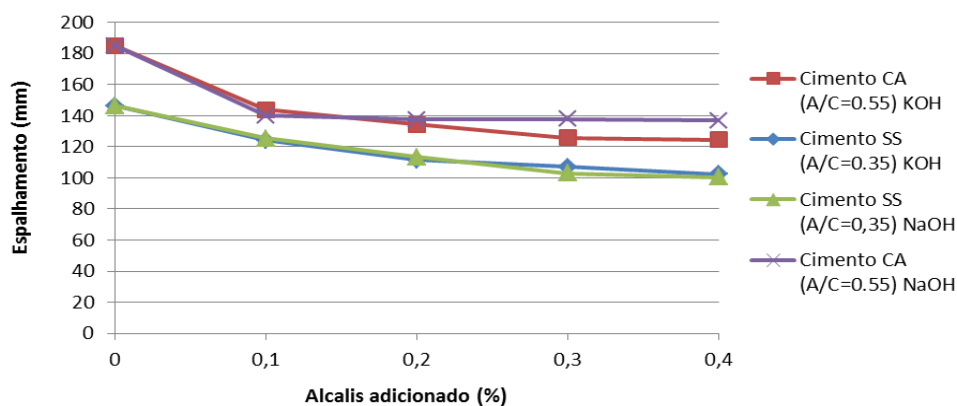


Figura 4.17 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 10 minutos para o superplastificante G, para as pastas com adição de KOH e com adição de NaOH.

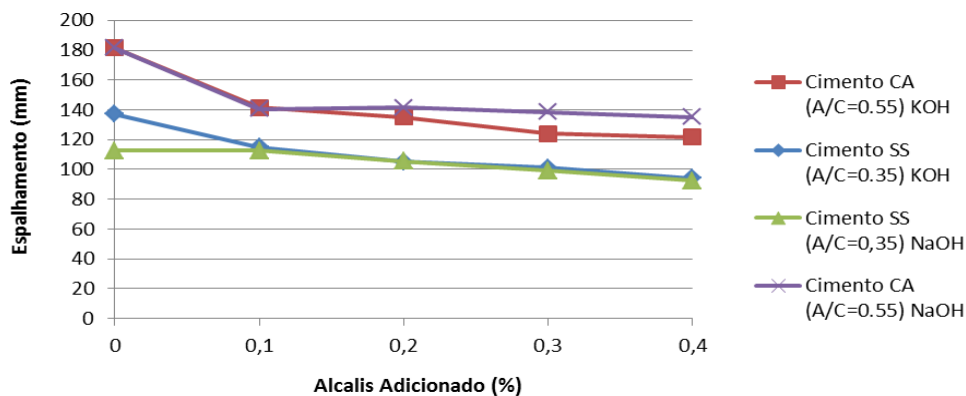


Figura 4.18 – Resultados dos ensaios de espalhamento, realizados aos 30 minutos para o superplastificante G, para as pastas com adição de KOH e com adição de NaOH.

Como se pode verificar pela observação das Figuras 4.17 e 4.18, a mudança de adição, de KOH para NaOH, quer no ensaio realizado aos 10 minutos, os resultados variam um pouco, mas não o suficiente para se considerar relevante. No caso do cimento SS, os valores obtidos nos ensaios são praticamente idênticos.

As figuras 4.19 e 4.20, apresentadas a seguir permitem visualizar as diferenças percentuais em termos de resultados dos ensaios de espalhamento para os 10 e 30 minutos desde a pasta com 0% de adição de álcalis até à pasta com adição máxima (0.4%).

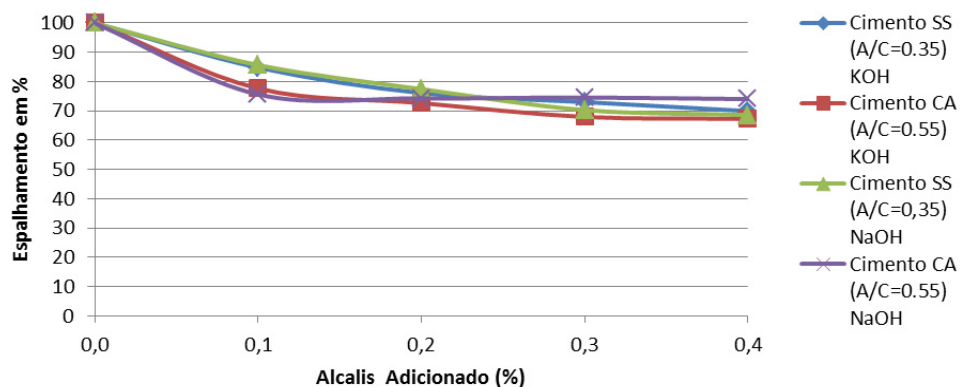


Figura 4.19 - Resultados dos ensaios de espalhamento aos 10 minutos em percentagem, para as pastas com KOH e NaOH.

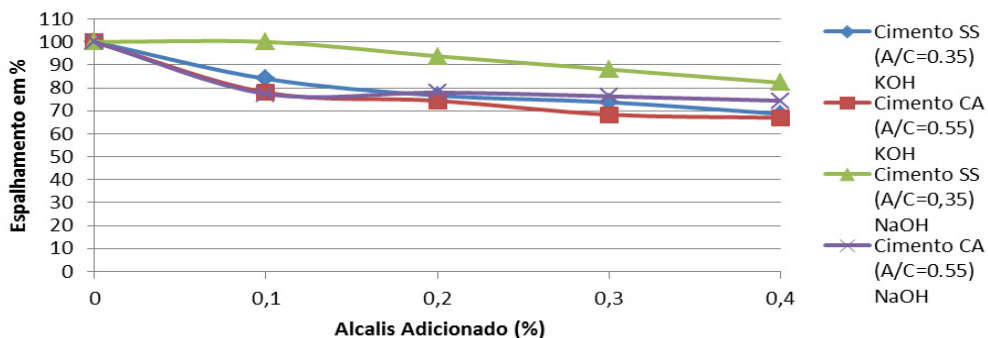


Figura 4.20 - Resultados dos ensaios de espalhamento aos 30 minutos em percentagem, para as pastas com KOH e NaOH.

Como é possível observar existiu uma perda percentual de espalhamento quer nos ensaios realizados aos 10 minutos, quer nos realizados aos 30 minutos. A maior diferença percentual de espalhamento, verificou-se nos ensaios realizados aos 30 minutos com pastas de cimento SS, em que a perda de espalhamento das pastas com adição de NaOH foi menor do que as pastas com adição de KOH. No entanto, manteve-se em todos os casos, uma redução do espalhamento com o aumento do teor de álcalis.

4.3. ENSAIO DE ESCOAMENTO

Os resultados de todos os ensaios de escoamento em pastas, envolvendo todos os cimentos, superplastificantes e alcalis em estudo, podem ser consultados, sob a forma de quadro, no Anexo C.

4.3.1. Superplastificante G

Os resultados obtidos nos ensaios de escoamento realizados aos 10 minutos (para 100, 200 e 300 gramas de pasta escoada), para as pastas com adição de KOH, elaboradas com o superplastificante G e com os cimentos provenientes das fábricas SS e CA, encontram-se ilustrados nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23.

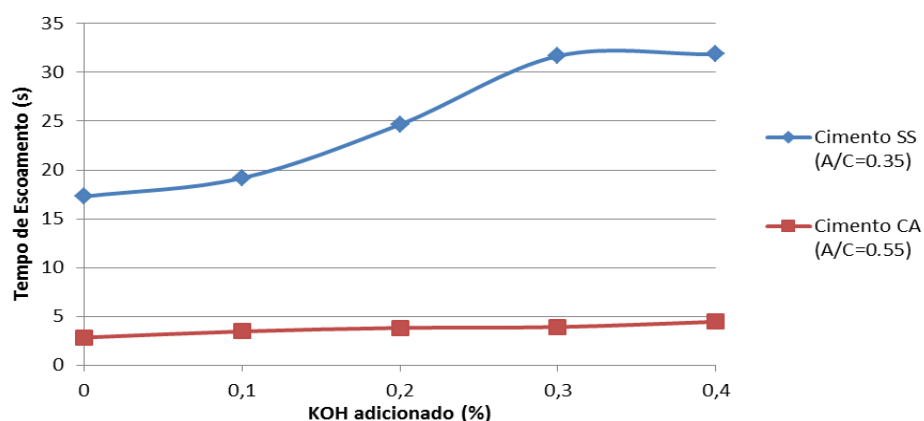


Figura 4.21 – Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

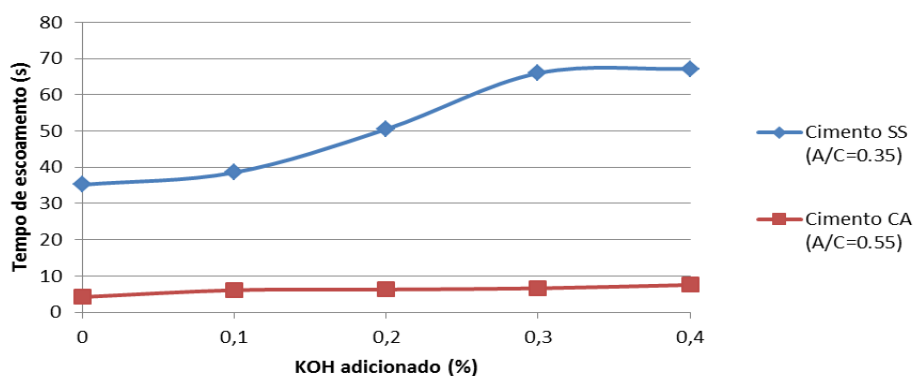


Figura 4.22 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

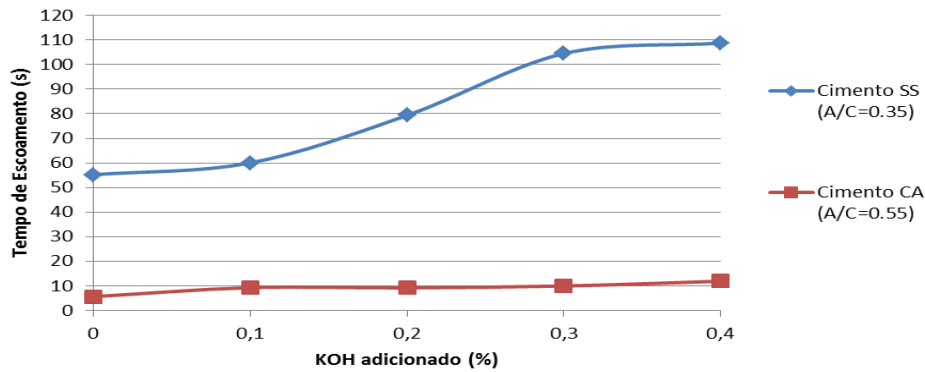


Figura 4.23 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

Como é possível observar através das Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente para as quantidades de 100, 200, 300 gramas de pasta, as pastas compostas por cimento SS/superplastificante G apresentam tempos de escoamento superiores, do que os tempos registados para as pastas elaboradas com cimento CA. Tais resultados poderão ser explicados pela diferença na razão A/C, ou seja no teor de sólidos. Através das mesmas figuras é possível observar também o aumento dos tempos de escoamento das pastas, à medida que a pasta possui um teor de KOH adicionado superior, sendo mais pronunciada a redução da fluidez nas pastas com cimento SS, dado o seu menor teor em água.

Nas figuras 4.24, 4.25 e 4.26 é possível observar a variação percentual do tempo de escoamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante G nas pastas cimentícias.

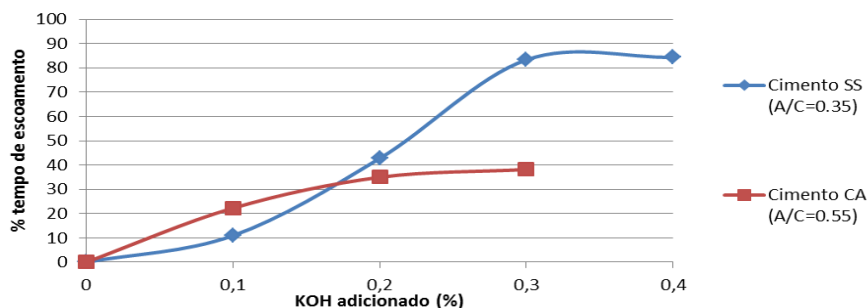


Figura 4.24 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

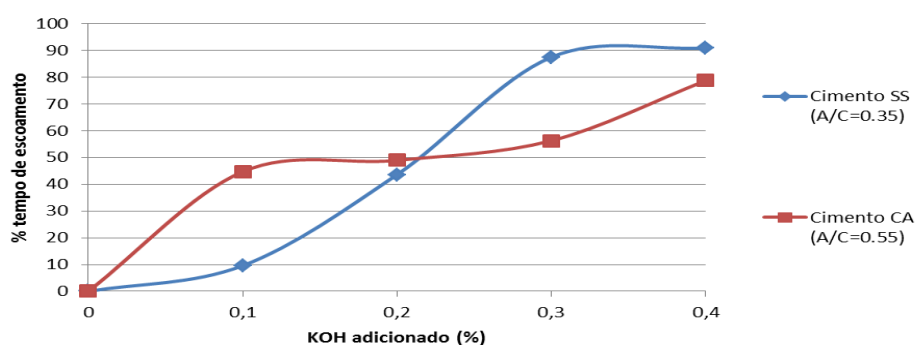


Figura 4.25 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

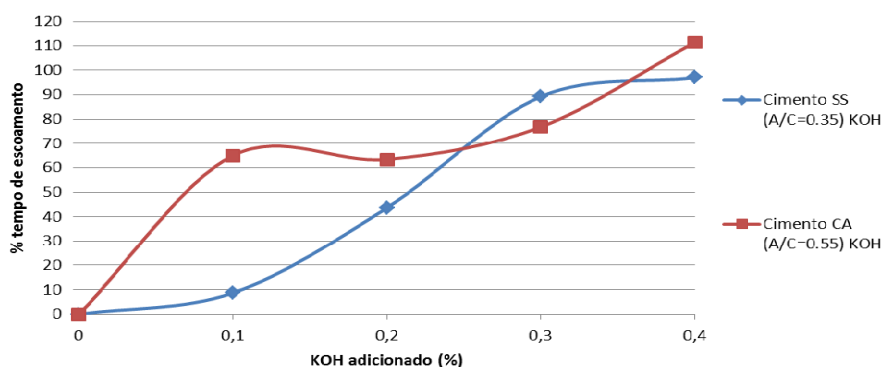


Figura 4.26 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante G ou cimento CA/superplastificante G, o teor de álcalis, influencia o tempo de escoamento das pastas, que por sua vez conduz à redução do efeito do superplastificante G.

4.3.2. Superplastificante GS

Os resultados obtidos nos ensaios de escoamento realizados aos 10 minutos (para 100, 200 e 300 gramas de pasta escoada), para as pastas com adição de KOH, elaboradas com o superplastificante GS e com os cimentos provenientes das fábricas SS e CA, encontram-se ilustrados nas Figuras 4.27, 4.28 e 4.29.

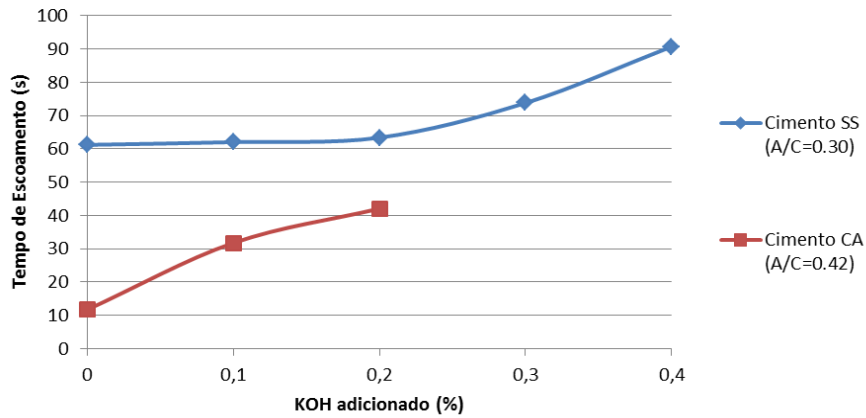


Figura 4.27 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

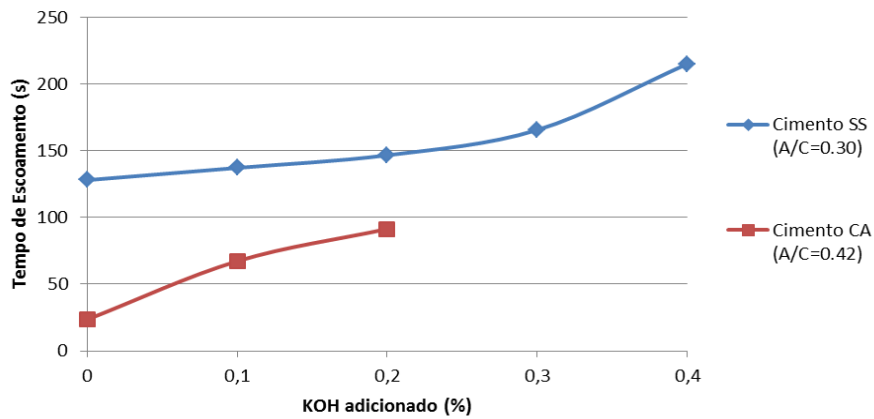


Figura 4.28 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

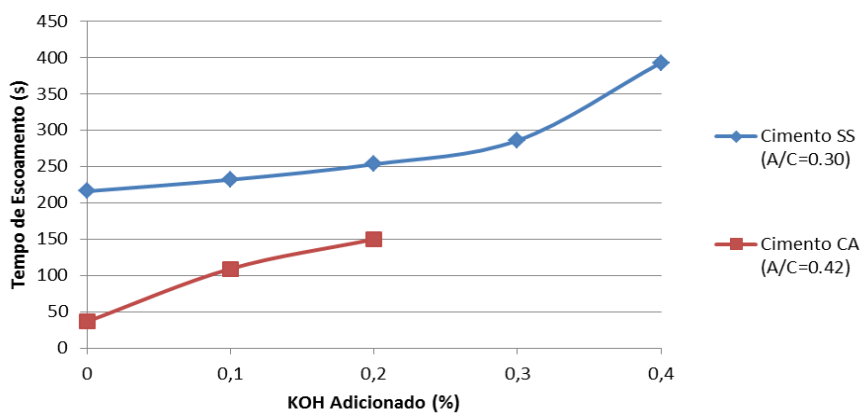


Figura 4.29 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

Como é possível observar através das Figuras 4.27, 4.28 e 4.29, respectivamente para as quantidades de 100, 200, 300 gramas de pasta, as pastas compostas por cimento SS/superplastificante GS apresenta tempos de escoamento superiores, do que os tempos registados para as pastas elaboradas com cimento CA. Tais resultados poderão ser explicados pela diferença do teor de álcalis entre os dois cimentos (Quadro 4.1). Através das Figuras é possível observar também o aumento dos tempos de escoamento das pastas, à medida que a pasta possui um teor de KOH adicionado superior. Para o caso das pastas fabricadas com o cimento CA/ superplastificante GS, com uma adição de álcalis de 0,3% e 0,4%, não foi possível recolher resultados, devido à impraticabilidade das pastas.

Nas figuras 4.30, 4.31 e 4.32 é possível observar a variação percentual do tempo de escoamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante GS nas pastas cimentícias.

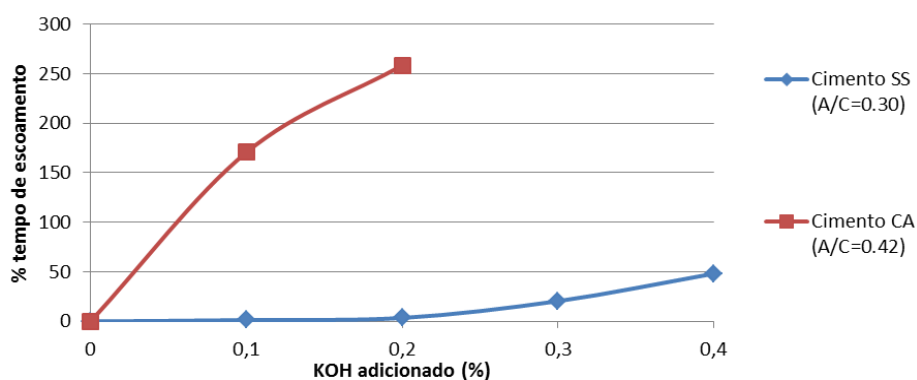


Figura 4.30 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante GS.

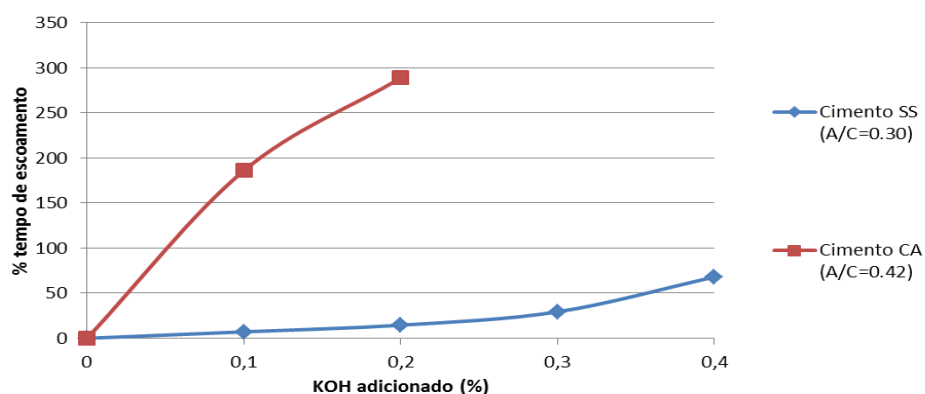


Figura 4.31 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante GS.

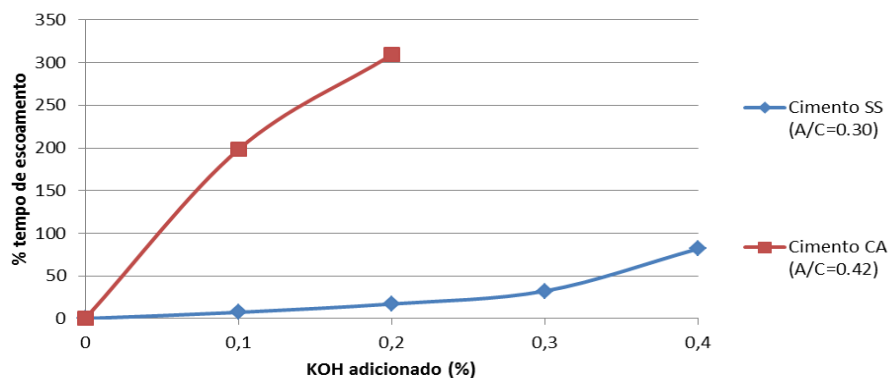


Figura 4.32 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante GS.

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante GS ou cimento CA/superplastificante GS, o teor de álcalis, influência o tempo de escoamento das pastas, que por sua vez advém da redução do efeito do superplastificante GS.

4.3.3. Superplastificante V

Os resultados obtidos nos ensaios de escoamento realizados aos 10 minutos (para 100, 200 e 300 gramas de pasta escoada), para as pastas com adição de KOH, elaboradas com o superplastificante V e com os cimentos provenientes das fábricas SS e CA, encontram-se ilustrados nas Figuras 4.33, 4.34 e 4.35.

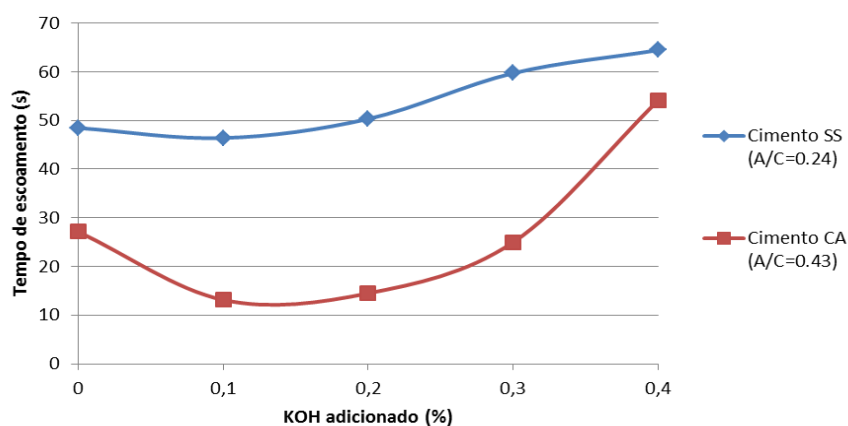


Figura 4.33 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.

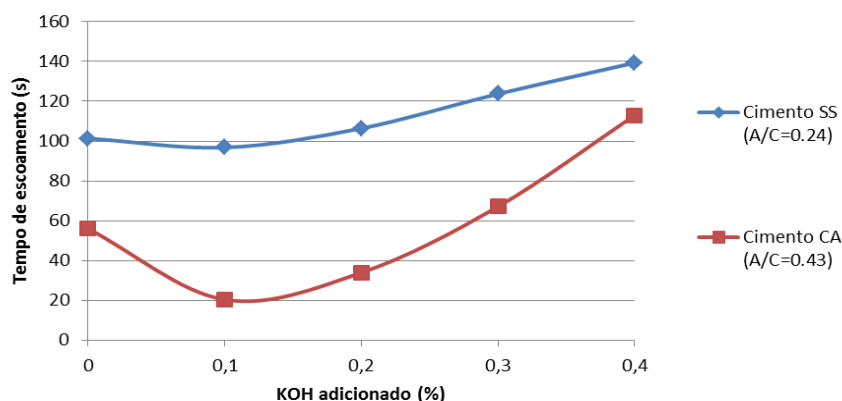


Figura 4.34 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.

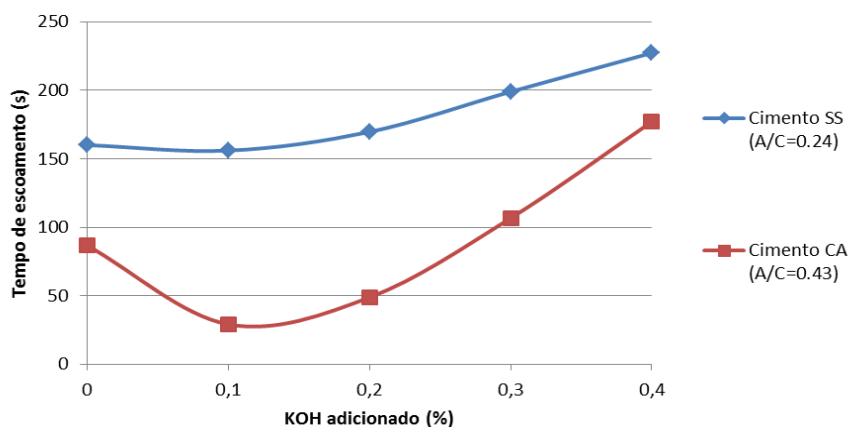


Figura 4.35 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.

Como é possível observar através das Figuras 4.33, 4.34 e 4.35, respectivamente para as quantidades de 100, 200, 300 gramas de pasta, as pastas compostas por cimento SS/superplastificante V apresenta tempos de escoamento superiores, do que os tempos registados para as pastas elaboradas com cimento CA. Tais resultados poderão ser explicados pela diferença do teor de álcalis entre os dois cimentos (Quadro 4.1). É possível observar que existe um decréscimo nos tempos de escoamento de 100, 200 e 300 gramas para a pasta em que se efetuou a primeira adição de KOH. Para as pastas com teor adicionado de KOH superior seguintes é possível observar através das Figuras o aumento dos tempos de escoamento das pastas, à medida que a pasta possui um teor de KOH adicionado superior.

Nas figuras 4.36, 4.37 e 4.38 é possível observar a variação percentual do tempo de escoamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante V nas pastas cimentícias.

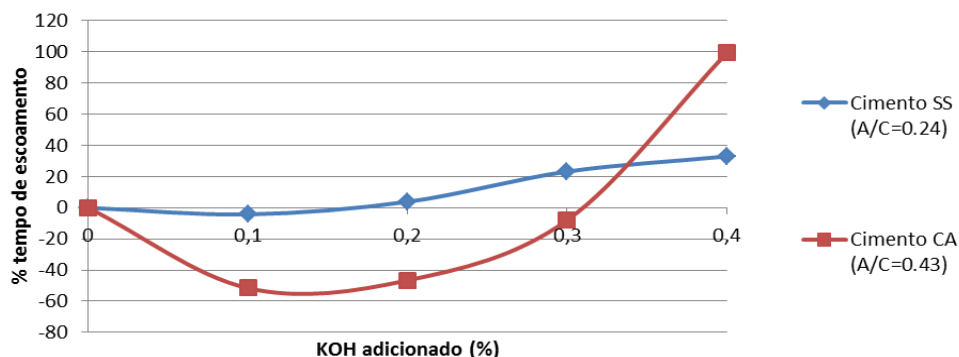


Figura 4.36 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.

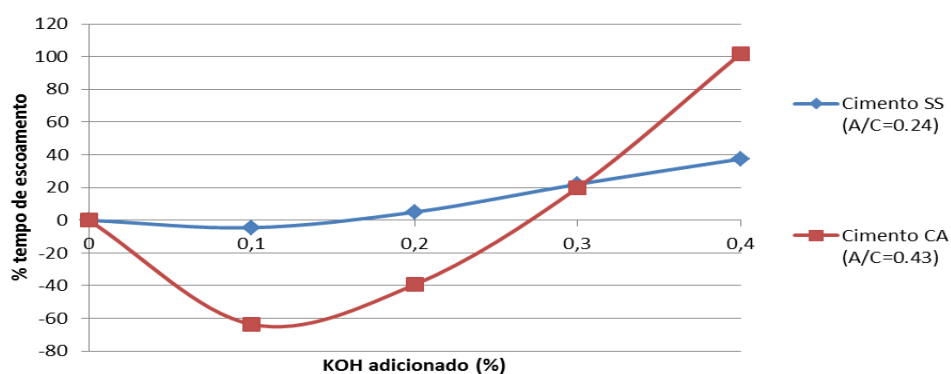


Figura 4.37 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.

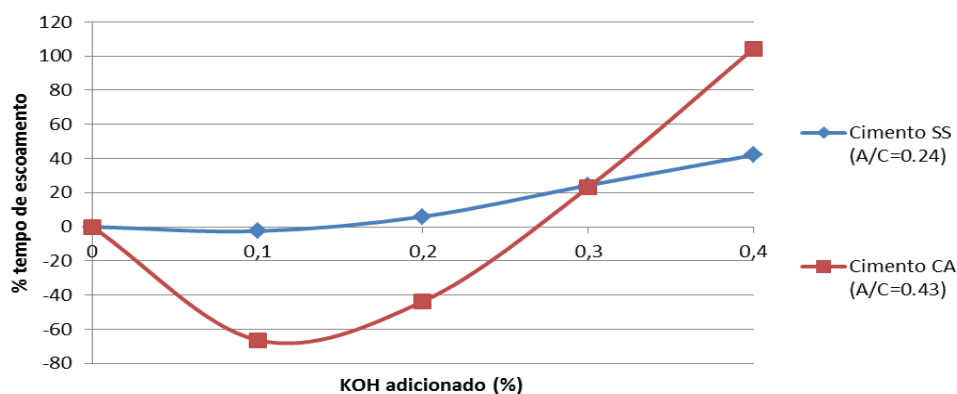


Figura 4.38 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante V.

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante V ou cimento CA/superplastificante V, o teor de álcalis, influencia o tempo de escoamento das pastas, que por sua vez advém da redução do efeito do superplastificante V. Relativamente aos resultados anteriores, observou-se aqui, uma ligeira vantagem para a viscosidade, com a adição de um próprio teor de álcalis, que pode favorecer o movimento entre partículas eventualmente associada a uma maior carga na solução.

4.3.4. Superplastificante A

Os resultados obtidos nos ensaios de escoamento realizados aos 10 minutos (para 100, 200 e 300 gramas de pasta escoada), para as pastas com adição de KOH, elaboradas com o superplastificante A e com os cimentos provenientes das fábricas SS e CA, encontram-se ilustrados nas Figuras 4.39, 4.40 e 4.41.

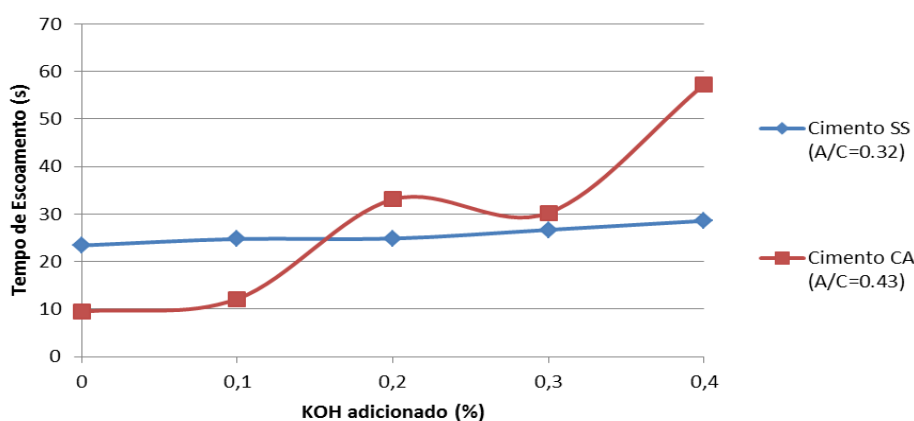


Figura 4.39 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.

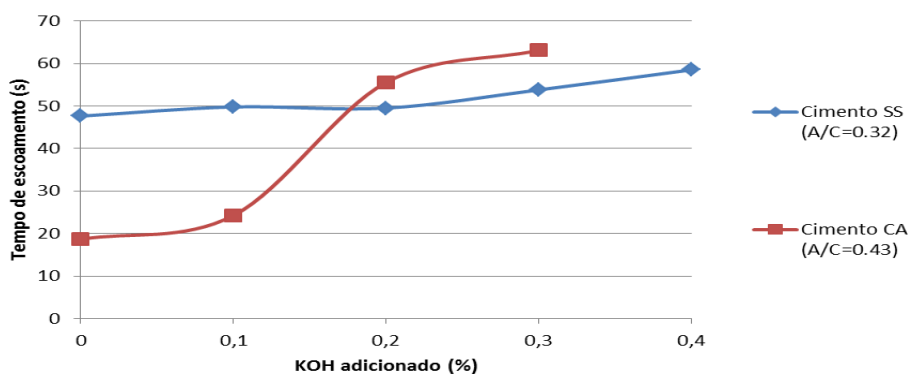


Figura 4.40 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.

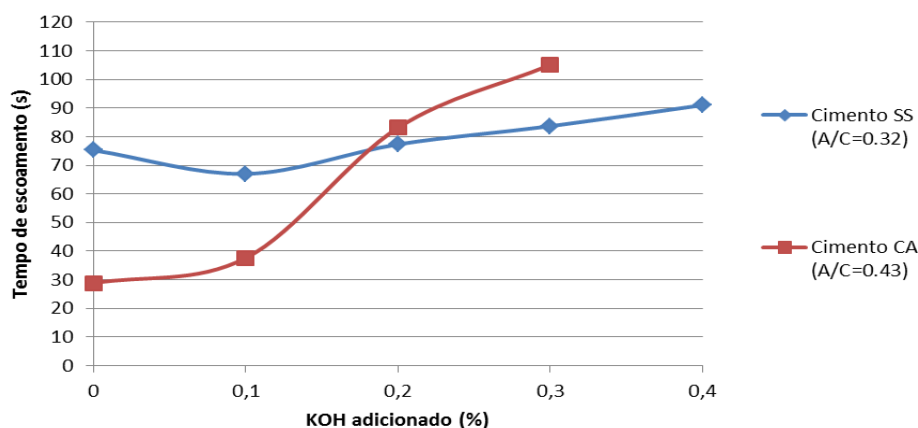


Figura 4.41 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.

Como é possível observar através das Figuras 4.39, 4.40 e 4.41, respectivamente para as quantidades de 100, 200, 300 gramas de pasta, as pastas compostas por cimento SS/superplastificante A apresenta tempos de escoamento superiores, do que os tempos registados para as pastas elaboradas com cimento CA, até ao tempo obtido para a pasta com adição de 0.2% de KOH. Para as pastas com adições de hidróxido de potássio superiores os tempo de escoamento das pastas compostas por cimento CA/superplastificante A, são superiores. Observa se também que não se obteve resultados para os tempos de escoamento para 100 e 200 gr, para a pasta de cimento CA com adição de KOH de 0.4%.

Tais resultados poderão ser explicados pela diferença do teor de álcalis entre os dois cimentos (Quadro 4.1). É possível observar que existe um aumento dos tempos de escoamento de 100, 200 e 300 gramas para as pastas de ambos cimentos e adições de álcalis hidróxido de potássio (excepto para os tempos de escoamento para 100 e 200 gr, para a pasta de cimento CA com adição de KOH de 0.4%).

Nas figuras 4.42, 4.43 e 4.44 é possível observar a variação percentual do tempo de escoamento das pastas com a adição de KOH e a influência desta no efeito de fluidificação do superplastificante A nas pastas cimentícias.

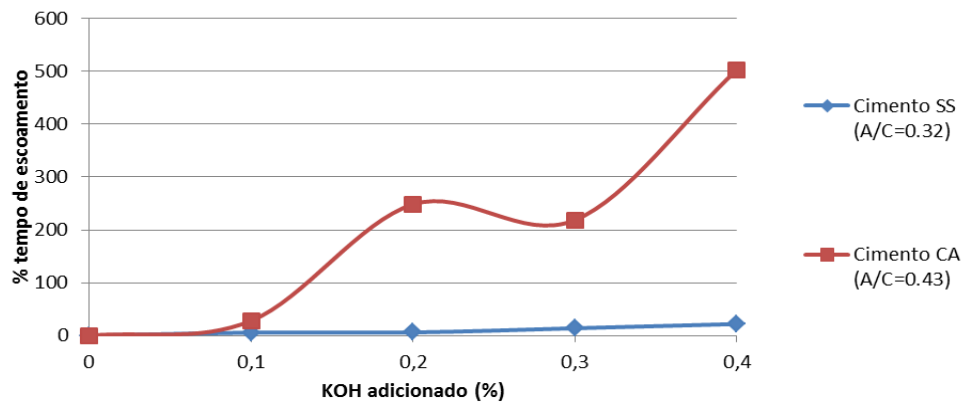


Figura 4.42 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.

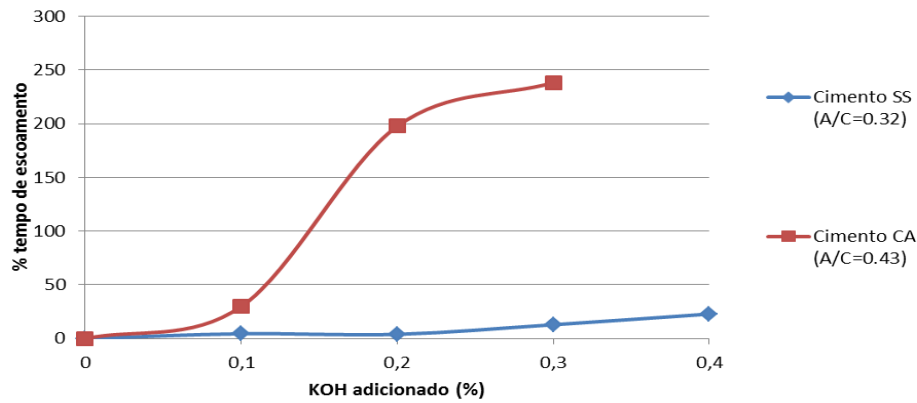


Figura 4.43 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.

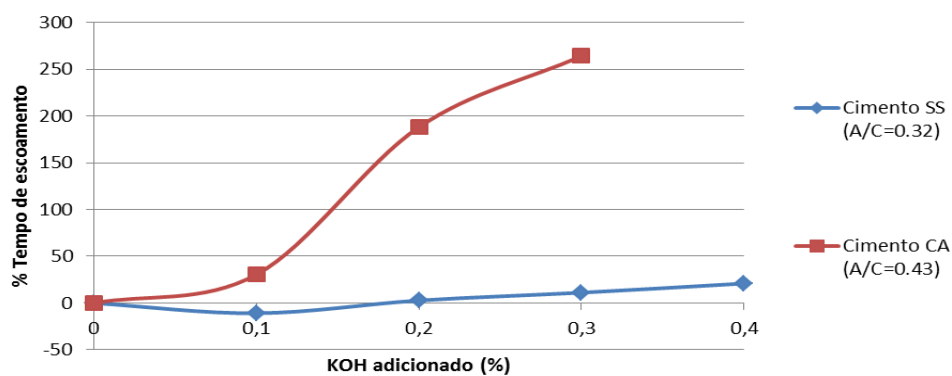


Figura 4.44 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante A.

Este conjunto de observações, permite-nos afirmar que para o caso de pastas executadas com cimento SS/superplastificante A ou cimento CA/superplastificante A, o teor de álcalis, influencia o tempo de escoamento das pastas, que por sua vez advém da redução do efeito do superplastificante A.

4.3.5. Superplastificante G – Comparação efeito de adição KOH / NaOH

Para as pastas com adição de KOH (secção 3.2.3.2), com os dois cimentos e o superplastificante em G, os resultados obtidos nos ensaios de escoamento aos 10 minutos para 100, 200 e 300 gramas, encontram-se ilustrados nas figuras 4.45, 4.46 e 4.47 respectivamente. Como referido anteriormente foram executados ensaios com a adição de NaOH, com o intuito de se verificar se a mudança do tipo de álcali adicionado nas pastas (no caso do estudo de KOH para NaOH), teria influência nos resultados de escoamento. Por se considerar que os resultados dos ensaios de escoamento das pastas onde foi utilizado o superplastificante G, seriam representativos, da mudança que haveria nos resultados, decorrente da mudança do tipo de álcali adicionado, esta mudança foi só aplicada nas pastas onde se utilizou o superplastificante G.

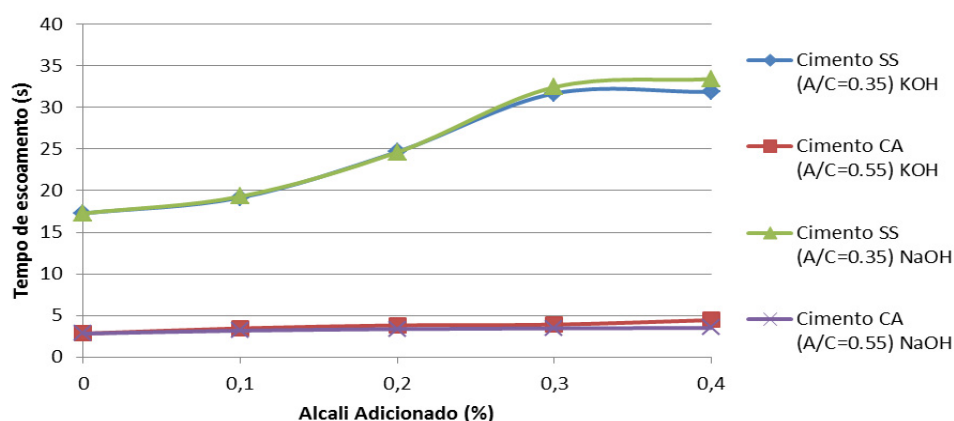


Figura 4.45 - Resultados dos ensaios de escoamento para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

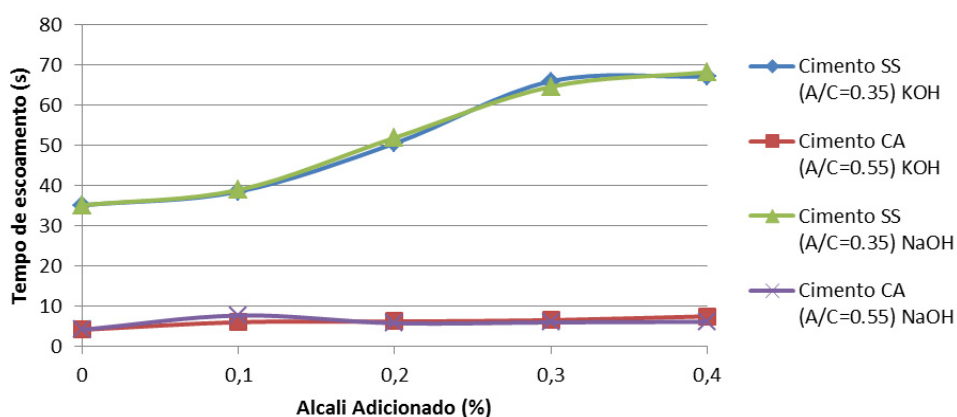


Figura 4.46 - Resultados dos ensaios de escoamento para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

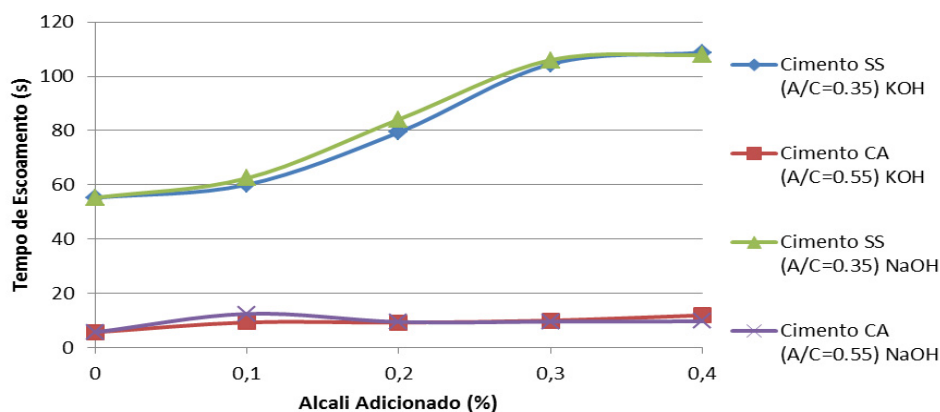


Figura 4.47 - Resultados dos ensaios de escoamento para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

Como se pode verificar pela observação das Figuras 4.45, 4.46 e 4.47, a mudança da adição do tipo de álcali de KOH para NaOH, no ensaio realizado aos 10 minutos, para o caso das pastas fabricadas com cimento CA, os valores variam um pouco, mas não o suficiente para se considerar relevante. No caso do cimento SS, os valores resultados obtidos nos ensaios são experimentalmente idênticos.

Nas figuras 4.48, 4.49 e 4.50, pode-se observar o ganho percentual de tempo correspondente a cada pasta cimentícia, e verificar-se as diferenças de tempo de escoamento em percentagem para as pastas com adição de KOH comparativamente com as pastas com adição de NaOH.

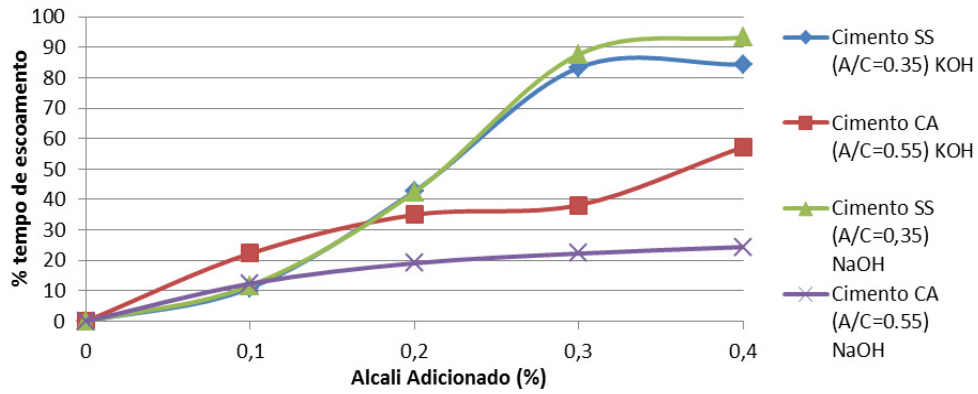


Figura 4.48 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 100 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

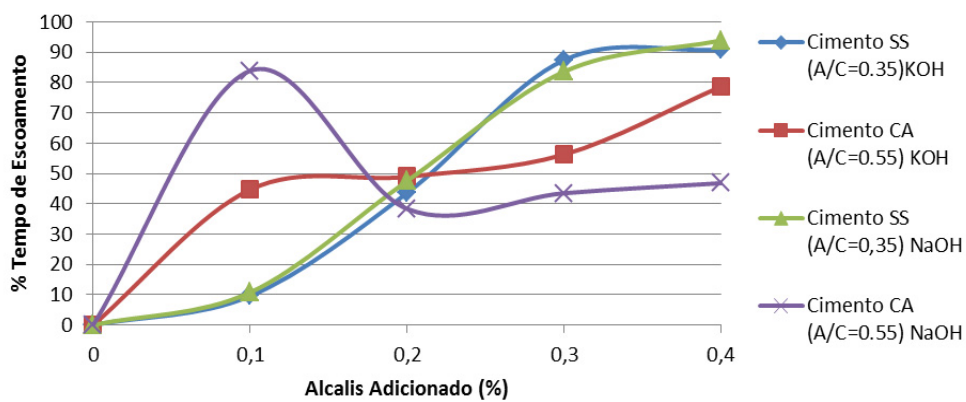


Figura 4.49 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 200 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

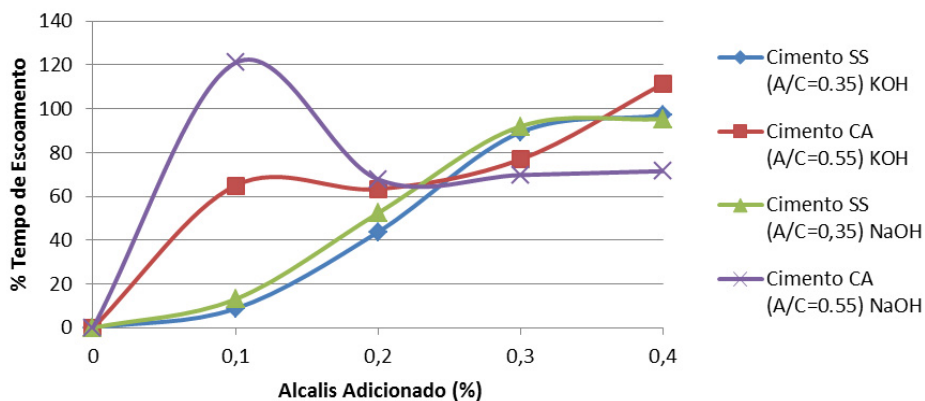


Figura 4.50 - Resultados dos ensaios de escoamento em percentagem para 300 gramas de pasta, realizados aos 10 minutos para as pastas com o superplastificante G.

Como se pode observar nas figuras 4.48, 4.49 e 4.50 que para as pastas de cimento SS para qualquer das quantidades de cimento registadas (100, 200 e 300 gramas) o comportamento das pastas independentemente do tipo de adição de álcalis, foi idêntico e homogêneo. Já para o caso das pastas de cimento CA, tal não se verificou. Pela observação das figuras 4.49 e 4.50, percebe-se que os tempos registados para as pastas com 0.1% de adição de álcali (KOH ou NaOH) sofrem um súbito aumento para as quantidades de 200 e 300 gramas de pasta.

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

O estudo mostra de forma explícita que, independentemente do tipo de cimento e do superplastificante usado, o incremento do teor de álcalis reduz a eficiência dos superplastificantes, para incrementos da ordem dos 0,1% a 0,4% do peso do cimento.

O impacto da adição de álcalis, apesar de variar com o cimento e superplastificante não difere de forma muito ampla tendo-se refletido, em geral, numa redução de espalhamento, no intervalo dos 20% a 30 %, com a adição de 0,4% de álcalis.

Concluiu-se ainda que o uso de NaOH ou KOH não conduz a resultados significativamente diferentes.

Desta forma foram cumpridos os objetivos propostos para o trabalho, que se encontram enunciados a seguir:

- Qual a influência do teor de álcalis na fluidez das pastas.
- Essa variação depende do tipo de cimento e de superplastificante usado.

5.2. PROPOSTAS DE DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

A realização deste trabalho de investigação, permitiu aprofundar o conhecimento sobre a influência do aumento do teor de álcalis em pastas cimentícias com diferentes cimentos, no comportamento das pastas, a influência da razão A/C nessa variação e a alteração dessa variação em função do superplastificante. Assim sendo, espera-se que o estudo desenvolvido possa contribuir de algum modo para o desenvolvimento da indústria cimenteira e dos produtores de betão.

Porém, após o término desta investigação, permanecem algumas questões, sendo que a presente dissertação terá mais valor caso seja secundada por investigações futuras que apontem a determinar com maior detalhe as causas que determinam a influência do aumento do teor de álcalis na compatibilidade cimento-superplastificante.

Neste sentido, julga-se interessante desenvolver, futuramente, os seguintes temas:

- Estudar alterações na formulação dos superplastificante de forma a serem menos afetados pelos álcalis da solução.
- Estudar o efeito do teor de álcalis em pastas com diferentes tipos de cimentos.

Referências Bibliográficas

LIVROS / ARTIGOS / DISSERTAÇÕES

Aïtcin, P.C. (1998) – *High-performance concrete*. Modern concrete technology 5, E & FN SPON, London and New York.

Aïtcin, P.-C., Sarkar, S.L., Ranc,R. e Levy,C. (1991) – *A high silica modules cement for high-performance concrete*. Advances in cimenticious Materials (ed. S. Mindess), vol.16, pp.103-120.

Andersen, P.J. (1986) - *The effect of Superplasticizers and Air-Entraining Agents on the Zeta Potential of Cement Particles*. Cement and Concrete Research, vol. 16, pp. 931-960.

Andersen, P.J., Roy, D.M. e Gaidis, J.M. (1987) – *The effect of Adsorption of Superplasticizers on the Surface of the Cement*. Cement and Concrete Research, vol. 17, pp. 805-813.

Andersen, P.J., e Roy, D.M. (1988) – *The effect of Superplasticizer Molecular Weight on Its Adsorption on, and Dispersion of Cement*. Cement and Concrete Research, vol. 18, pp. 980-986.

Asakura,E., Yoshida, H., e Nakae, H. (1992) – *Influence of superplasticizer on fluidity of fresh cement paste with diferent clinker phase composition*. Proc. 9º Inter. Cong. Chem. Cements, New Delhi IV: 570-576.

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

Banfill, P.F.G. (1979) – *A discussion of the papers “Rheological properties of cement mixes” by Daimond and Roy*. Cement and Concrete Research, vol. 9, pp. 795-796.

BASF Construction Chemicals Portugal, S.A. (2008) – *Glenium 26 SCC* – Superplastificante de nova geração para betão reodinâmico com grande tempo de trabalhabilidade. Ficha técnica. Rio de Mouro, Julho.

BASF Construction Chemicals Portugal, S.A. (2010) – Glenium SKY 510 – Superplastificante de nova geração para betão reodinâmico com grande tempo de trabalhabilidade. Ficha técnica. Rio de Mouro, Julho.

Basile, F., Biagini, S., Ferrari, G., Collepari, M. (1986) – *Properties of Cement Mixes containing. Naphthalene Sulfonated Polymers of Different Molecular Weight.* Proc. 8º Intl. Cong. Chem. Cements, Rio de Janeiro, vol.IV, pp.264-268.

Basile, F., Biagini, S. e Ferrari, G. (1987) – *Effect of the Gypsum states in industrial cements on the action of superplasticizer.* Cement and Concrete Research, vol.17, pp.715-722.

Basile, F., Biagini, S., Ferrari, G., e Collepari, M. (1989) – *Influence of Different Sulfonated Naphthalene Polymers On the Fluidity of Cement pastes.* third CANMET/ACI Inter. Conf on “ Superplasticizer and Other chemical admixtures in concrete” Ottawa, Ed. V. M. Malhotra, ACI SP-119-11. Pp. 209-220.

Baussant, J. B. (1990) – *Nouvelles Methodes d’etude de la formation d’hydrates des ciments – Applications a l’analyse de l’effect d’adjuvants organique.* Ph.D. dissertation, Univerité de Franche-Comté.

Biagini, S., Ferrari, G., Maniscalco, V., Casolaro, M., Tanzi, M. C. e Rusconi, L. (1982) – *Sulfonated Polystyrene as superplasticizer.* Il Cemento, vol.79, pp. 345-354.

Biagini, S. (1995) – *High range water reducers (superplasticizers).* Application of Admixtures in Concrete, State-of-the-Art Report prepared by RILEM Technical Committee TC 84-AAC, Application of Admixtures in Concrete, RILEM, A. M. Paillère ed., E&FN SPON, pp. 48-56.

Blank B., Rossinton, D. R., e Weinland Jr. L.A. (1963) – *Adsorption of Admixtures on Portland Cement.* Journal of American Ceramic Society, vol. 46, pp. 395-399.

Boragafio, J. R. e Macias, A. (1992) – *Rheological properties of Cement Pastes containing Different Organic Dispersants.* 9º Intl. Cong. Chem. Cements, New Delhi, IV: 557-563.

Burk, A. A., Gaidis, J. M. e Rosenberg, A. M. (1981) – *Adsorption of Naphtalene Based superplasticizer on different Cements.* Presented at 2º International Conference Superplasticizer in Concrete, Ottawa, Canada.

Chen, C.-T., Struble, L.J. (1999) – *Reducing Cement-Superplasticizer Incompatibilities by Adding Alkalis.* University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL 61801, U.S.A.

Chiocchio, G.; Paolini, A. E. (1985) – *Optimum time for adding superplasticizers to Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, Elsevier Science Ltd, vol. 15, n.º 5, pp. 901-908.

Collepari, M., Corradi, M., Baldini, G., e Pauri, M. (1980) – *Influence of sulfonated naphthalene on the fluidity of cement paste*. Proc. 7th Intl. Cong. Chem. Cements, Paris, vol.3, pp.20-25.

Collepari, M., Corradi, M., Valente, M. (1981) – *Influence of polymerization of sulfonated naphthalene condensate and its interaction with cement*. 2nd CANMET / ACI Inter. Conf. on Superplasticizer and Other chemical admixtures in concrete, Ottawa, Ed. V.M. Malhotra, ACI SP-68, pp. 485-498.

Collepari, M., Ramachandran, V.S. (1992) – *Effect of Admixtures*. Proc. 9th Int. Cong. Chem. Cements, New Delhi, vol. 1, pp. 529-568.

Collepari, M.; Valente, M. (2006) – *Recent Developments in Superplasticizers*. Proceedings of 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, SP 239, ACI, Sorrento, Itália, pp.1-14.

Costa, U., Goisis, M., e Guerra, G. (1992) – *Application of HPLC in the Characterization of Naphthalene Sulfonate-based Superplasticizers*. Proc, 9th Inter. Cong. Chem. Cements, Theme 2, vol. IV, pp. 619-626.

Coutinho, A. de S. (1988) - *Fabrico e propriedades do betão*. Vol. I, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Cunnigham, J. C., Dury, B. L., e Gregory, T. (1989) – *Adsorption Characteristics of Sulfonated Melanine Formaldehyde Condensates by High Performance Size Exclusion Chromatography*. Cement and Concrete Research, vol. 19(6), pp. 919-928.

Daimon, M., Roy, D. M. (1978) – *Rheological properties of cement mixes: I. Methods Preliminary Experiments and Adsorption Studies*. Cement and Concrete Research, vol. 8, pp. 753-764.

Daimon, M., Roy, D. M. (1979) – *Rheological properties of cement mixes: II. Zeta potential and preliminary viscosity studies*. Cement and Concrete Research, vol. 9, pp. 103-110.

Diamond, S. (1991) – On Defining the State of Flocculation in Cement Pastes (Unpublished).

Dodson, V.H., Hayden, T. D. (1989) – *Another Look at the Portland cement/chemical Admixture incompatibility Problem.* Cement, Concrete and Aggregates, vol. 11 (1),pp. 52-56.

Dodson, V. H. (1990) – *Concrete Admixture.* A Van Nostrand Reinhold Book, pp.45-48.

Ferrari, G., Basile, F., Dalbo, A., e Mantoni, A. (1986) – *The Influence of the molecular weight on beta-Naphtalene Sulfonate based Polymers on the Rheological properties of cement mixes.* Il Cemento, vol. 83, pp. 445-454.

Ferrari, G., Cerulli, T., Clemente, P., e Dragoni, M. (1997) - *Adsoption of Naphthalene Sulfonate Superplasticizer by cement particles through Gel Permeation Chromatography.* 5th CANMET/ACI Inter. Conf. On «Superplasticizer and Other chemical admixtures in concrete» Rome, Italy, Ed. V. M. Malhotra, ACI SP-173, pp.869-892.

GRACE Construction Products (2007) – *ADVA Flow 400: Superplastificante/reductor de água de alta eficácia segundo a norma EN 934-2.* Ficha Técnica, Barcelona, Janeiro.

Fukaya, Y., e Kato, K. (1986) – *Adsorption of superplasticizers on CSH(I) and Ettringite.* Proc. 8th Intl. Cong. Chem. Cements, Rio de Janeiro, Vol. III, pp. 439-446.

Hanna, E., Luke, K., Perraton, D., e Aïtcin, P.C. (1989) – *Rheological Behavior of Portland Cement in the presence of Superplasticizer.* 3th CANMET/ACI Intern. Conf. on “Superplasticizer ond Other chemical admixtures in concrete” Ottawa, Ed. V. M. Malhotra, ACI SP-119, pp. 171-188.

Hattori, K. (1976) – Concrete Journal (Japan), 14(3), pp.12-19.

Jiang, S.; Kim, B.G., Aïtcin, P.-C. (1999) – *Importance of adequate soluble alkali content to ensure cement/superplasticizer compatibility.* Cement and Concrete Research, vol. 29, n.º 1, pp. 71-78.

Jolicoeur, C., Simard, M. A., Aïtcin, P.C., e Baalbaki, M. (1992) – *Cement-Superplasticizer compability in high-performance concrete: the role of sulfates.* Proceedings of 4th Semiannual Meeting of the Network of Centres of Excellence on high-performance Concrete, Toronto, pp. 9-27.

Jolicoeur, C., Nkinamubanzi, P. C., Simard, M. A.; Pottie, M. (1994) – *Progress in understanding the functional properties of superplasticizers in fresh concrete.* Proceedings of

4th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, SP 148, ACI, Montreal, Canada, pp. 63-68.

Jolicoeur, C., Perreault, F., Simard, M. A., e Nuyt, A. (1993) – *The Chemistry of Concrete Superplasticizer, Rheology and Hydratation kinetics of Portland Cement Pastes containing Mixture of Naphthalene and Melanin Based Superplasticizers*. Concrete Admixture Cours, Ottawa, Canada (Oct. 13-14).

Kantro, D. L. (1980) – *Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test*. Cement, Concrete and Aggregates, vol. 2, n.º 2, pp.95-102.

Kim, B. G. (2000) – *Compability between cements and superplasticizers in high-performance concrete: influence of alkali content in cement and of the molecular weight of PNS on the properties of cement pastes and concretes*. A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor, Université de Sherbrook, Québec, Canada.

Kondo, R., Daimon, M., e Sakai, E. (1978) – *Interaction between cement and organic polyelectrolytes*. Il Cemento, vol. 75(3), pp. 225-229.

Kurdowski, W., e Grzeszczyk, S. (1997) – *The Influence of K_2SO_4 on action of superplasticizers and properties of cement paste and mortar*. 2nd RILEM workshop on Hydration and Setting, Dijon, France, June 11-13, 1997.

Lessard, M. (1990) – *Using Superplasticizer in High Performance Concretes*. Proceedings conference, Sherbrooke, Canada, pp. 65-83 (Dec. 18-19,1990).

Luke, K. e Aïtcin, P.-C. (1990) – *Effect of superplasticizer on ettringite formation*. Advances in cementitious Materials, American Ceramic Society, Vol. 16, pp. 1042-1122.

Magarotto R., Torresan I. e Zeminian N. (2003) - *Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete*. Proceedings of the XI International Conference on the Chemistry of Cement, Durban, pp. 514–526.

Malhotra, V.M. e Malanka, D. (1978) – *Performance of Superplasticizers in concrete*. Ottawa, Canada, II: 673-707.

Massazza, F., Costa, U. (1980) – *Effect of Superplasticizers on the C_3A Hydration*. In 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. IV, pp. 529-534.

Matsukawa, K. (1991) – *Quantitative analysis of interactions between Portland cements and superplasticizers*. Ph.D. Thesis, Purdue University.

Matsuo, S., Nagamine, H., e Ohta, A. (1998) – *Action Mechanism of a New Pumpability Enhancer*. Cement Science and Concrete Technology, N°52, pp. 224-229.

Merck KGaA (2011a) – *Hidróxido de Potássio em lentilhas*. Darmstadt, Germany, Agosto.

Merck KGaA (2011b) – *Hidróxido de Sódio em lentilhas*. Darmstadt, Germany, Agosto.

Mollah M. Y. A., Adams W. J., Schennach R. e Cocke D. L. (2002) - *A review of cement superplasticizer interactions and their models*. Advances in Cement Research, 12, No. 4, 153–161.

Moulin E. M. e Broyer V. (2003) - *Effect of superplasticizer type on the fluidity retention of Portland cement mortars as a function of the C3A level and the nature of added calcium sulfates*. Proceedings of the XI International Conference on the Chemistry of Cement, Durban, 2003, pp. 550–558.

Napper, D.H. (1983) – *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersion*. Academic Press, New York.

Nawa, T. e Eguchi, H. (1989a) – *Effect of sulfate on adsorption behavior of superplasticizer*. 43th CAJ Proceedings of Cement and Concrete, pp. 90-95.

Nawa, T., Eguchi, H., e Fukaya, Y. (1989b) – *Effect of alkali sulfate on the rheological behavior of cement paste containing a superplasticizer*. Proceedings of the 3rd CANMET/ACI Intl. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-119, pp. 405-424.

Nawa, T. e Eguchi, H. (1992) – *Effect of cement characteristics on the fluidity of cement paste containing na organic admixture*. Proceedings of the 9th Intl. Congress on the Chemistry of Cement, vol. 4, pp. 597-603.

Neubauer, C. M., Yang, M., Jennings, H. M. (1998) – *Interparticle Potential and Sedimentation Behavior of Cement Suspensions: Effects of Admixture*. Advanced Cement Based Materials, vol.8 (1). Pp. 17-27, 1998.

Pierre, A., Carouille, C., Lamarche, J.M., Foissy, A., e Mercier, R. (1988) – *Adsorption d'un Polycondensat d'acide Naphthalene Sulfonique (PNS) et Formaldehyde sur le Dioxide de Titane*. Cement and Concrete Research, vol. 18, pp. 18-28.

Pierre, A., Lamarche, J.M., Mercier, R., Foissy, A. (1989) – *Adsorption d'un fluidifiant du ciment sur le carbonate de calcium*. Cement and Concrete Research, vol. 19, pp. 692-702.

Piotte, M. (1993) – *Caractérisation du poly(naphthalene sulfonate) – Influence de son contre-ion et de sa masse molaire sur son interaction avec le ciment*. Ph.D. dissertation, Université de Sherbrooke.

Plang-ngern, S. e Wannaphahoun, W. (2008) - *Influence of Polycarboxylate base Superplasticizers on Physico-Chemistry of Cement Paste for use in Self-Consolidating Concrete (SCC)*. The 3rd ACF International Conference-ACF/VCA, SCI Research and Innovation Co., Ltd, Thailand.

Puertas, F., Santos, H., Palacios, M. e Martínez-Ramírez, S. (2005) - *Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes*. Advances in Cement Research, Eduardo Torroja Institute, Madrid, 17, No. 2, April, 77–89.

Puertas F. e Vázquez T. (2001) - *Early hydration cement. Effect of admixtures and superplasticizers*. Materiales de Construcción, 51, No. 262, 53–61.

Prince W., Espagne M. e Aïtcin, P.C. (2003) - *Ettringite formation: A crucial step in cement superplasticizer compatibility*. Cement and Concrete Research, 33, No. 5, 635–641.

Ramachandran, V.S. (1983) – *Adsorption and Hydration Behavior of Tricalcium Aluminate-Water and Tricalcium Aluminate-Gypsum-Water Systems in the Presence of Superplasticizers*. Journal of Am. Concr. Inst., 80:235-241.

Ramachandran, V. S. (1995) – *Concrete Admixtures Handbook*. Noyes Publication, pp. 410-411.

Ranc, R. (1990) – *Interactions entre les reducteur d'eau-plastifiants et les ciments*. Ciments, Bétons, Ptatres, Chaux, vol. 782, pp. 19-21, Janv.

Rollet, M., Levy, C., e Cavailles, R. (1992) – *Evaluation of Compatible superplasticizer for the production of High-Strength Concrete*. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. V, pp. 115-121.

Rossington, D.R. e Struble, L.J. (1989) – *Adsorption of High-Range Water Reducing Agents on Selected Portland Cement Phases and Related Materials*. National Institute of Standards and Technology Report, NIS-TIR 89-4172, U.S. Department of Commerce.

Sebok, T. (1986) – *The effects of the Molar Parameters of Sulfonated Melamine and Formaldehyde Polycondensates on Mortar Properties*. Proceeding 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Theme 2, Vol. III, pp.34-39.

Sika Portugal S.A (2008) – *Sika ViscoCrete 3005: Superplastificante de alto desempenho*. Ficha Técnica, Vila Nova de Gaia, Dezembro.

Simard, M.-A., Nkinamubanzi, P.-C., Jolicoeur, C., Perraton, D. e Aïtcin, P.-C. (1993) – *Calometry, Rheology and Compressive strength of Superplasticized Cement Pastes*. Cement and Concret Research, Vol.23, pp. 939-950.

Sugiyama T., Ohta A. e Uomoto T. (2003) - *The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based super- plasticizers*. Proceedings of the XI International Conference on the Chemistry of Cement, Durban, pp. 560–568.

Suzue, S., Okada, E., Hattori, K. (1981) – *Adsorption Behaviors of Superplasticizers on Cements*. 35th Annual Proceedings of Cement Association of Japan, pp.202-205.

Tandros, M.E., Jackson, W.Y. e Skalny, J. (1976) – *Study of the dissolution and electrokinetic behavior of tricalcium aluminate*. Colloid and Interface Science, ed. Kevker M.

Tagnit-Hamou, A., Aïtcin, P.C. (1993) – *Cement and Superplasticizer Compability*. World Cement, pp. 38-42, August.

Tagnit-Hamou., Baalbaki, M., Aïtcin, P.C. (1992) – *Calcium sulfate optimization in low water/cement ratio concretes for rheological properties*. Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. V. pp. 21-25.

Tagnit-Hamou, A., e Bouraoui, S. (1997) – *Effect of Alkali Sulfates on Cement Hydration at Low and High Water-Cement Ratios*. Proceedings of the 10th Intl. Congress on the Chemistry of Cement, 2ii012, pp. 8.

Tanaka, Y., Otia, A., e Sugiyama, T. (1999) – *Polycarbonate-based advanced superplasticizers*. Proceedings of the Intern. RILEM Symposium on “The role of Admixtures in High-Performance Concrete”, Monterrey, Mexico, pp. 135-142.

Tattersall, G.H. e Banfill, P.F.G. (1983) – *The rheology of Fresh Concrete*. Pitman Publishing.

Uchikawa, H. (1994) – *Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete*. Conference in tribute to Regourd, M., Sherbrooke, Canada, Concrete Canada, p. 63.

Uchikawa, H., Hanehara, S., Shirasaka, T., e Sawaki D. (1992) – *Effect of admixture on hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste*. Cement and Concrete Research, vol. 22, pp. 1115-1129.

Uchikawa, H., Hanehara, S., Sawaki, D. (1997) – *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture*. Cement and Concrete Research, vol. 27(1), pp. 37-50.

Vernet, C., Noworyta, G. (1992) – *Interaction des adjuvants avec l'hydratation du C₃A: points de vue chimique et rhéologique*. Journee Technique «Les couples ciment/adjuvants», Technodes S.A., Guerville, September.

Vichot, A. (1990) – *Les polymethylenenaphthalenesulfonates: modificateurs de la rhéologie*. Ph.D dissertation, Université Paris VI.

Vieira, M. (2008) – *Betões autocompactáveis: Reologia do betão no estado fresco*. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Vieira, J. (2010) – *Interação cimento-superplastificante: Avaliação da estabilidade do comportamento*. Dissertação para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Lisboa.

Vovk, A. I., Vovk, G. A., e Usharov-Marshak, A. V. (1997) – *Regularities of hydration and structure formation of cement pastes in the presence of superplasticizers with different molecular mass*. 5th CANMET/ACI Intern. Conf. on “Superplasticizer and Other chemical admixtures in concrete, Rome, Ed. V.M. Malhotra, ACI SP-173, pp. 763-780.

Yamada, K., Hanehara, S., e Honma, K. (1998) – *The effect of naphthalene sulfonate type and Polycarboxylate type superplasticizers on the fluidity of belite-rich cement concrete.* Self-compacting Concrete Workshop, Kochi, August.

Yamada, K., Ogawa, S. e Hanehara, S. (2000) – *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase.* Central Research & Development Center, Taiheiyo Cement Corporation, Osaka, Japan.

Yilmaz, V. T., Kindness, A., Glasser, F. P. (1992) – *Determination of Sulfonated Naphthalene Formadehyde Superplasticizer in Cement: a New Spectrofluorimetric Metho and Assessment of the UV method.* Cement and Concrete Research, vol. 22, pp. 663-670.

Young, J. F. (1972) – *A Review of the Mechanism of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures.* Cement and Concrete Research, vol. 2, pp. 415-433.

Zakka, Z., Carrasquillo, D. L., e Fabriarz, J. (1989) – *Variables Affecting the Plastic and Hardened Properties of Superplasticized Concrete.* Proceedings of the 3rd CANMET/ACI Intl. Conf. on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, ACI SP-119, pp. 405-424.

Zelwer, A. (1980) – *Propriétés électrocinétiques à la surface des minéraux du ciment portland.* Proceedings of 7th Intl. Conf. of Chemistry of Cements, Paris, vol.2, pp. 147-152.

NORMAS / ESPECIFICAÇÕES DE ENSAIOS

ASTM C 150 (2007) – *Standard Specification for Portland Cement*. American Society of Testing Materials.

NP EN 196-1 (2006) – *Métodos de ensaio de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*. Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

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

NP EN 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*. Instituto Português da Qualidade, Caparica, Portugal.

**Anexo A – Características das pastas e massas totais de alcalis
de cada pasta**

Cimento SS I 42.5 R - KOH

Produtor de cimento		SS					
Superplastificante		G					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,68	1,37	2,06	2,87	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,00	0,012	0,025	0,037	0,051	
Total álcalis (g)		2,78	3,46	4,15	4,84	5,65	
(A/C)		0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	262,5	262,5	262,5	262,5	262,5	
	SP	(%)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
		(g)	12	12	12	12	12

Produtor de cimento		SS					
Superplastificante		GS					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,69	1,39	2,09	2,79	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,025	0,037	0,050	
Total álcalis (g)		2,78	3,47	4,17	4,87	5,57	
(A/C)		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	225	225	225	225	225	
	SP	(%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		(g)	11,25	11,25	11,25	11,25	11,25

Produtor de cimento		SS					
Superplastificante		V					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,67	1,34	2,01	2,68	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,024	0,036	0,048	
Total álcalis (g)		2,78	3,45	4,12	4,79	5,46	
(A/C)		0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	180	180	180	180	180	
	SP	(%)	1	1	1	1	1
		(g)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

Produtor de cimento		SS					
Superplastificante		A					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,67	1,34	2,01	2,68	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,024	0,036	0,048	
Total álcalis (g)		2,78	3,45	4,12	4,79	5,46	
(A/C)		0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	240	240	240	240	240	
	SP	(%)	1	1	1	1	1
		(g)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

Cimento SS I 42.5 R - NaOH

Produtor de cimento		SS					
Superplastificante		G					
Adição de álcalis (NaOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (NaOH) (g)		0,00	0,66	1,33	2,00	2,66	
Adição de álcalis (NaOH) (moles)		0,00	0,017	0,033	0,050	0,067	
Total álcalis (g)		2,78	3,44	4,11	4,77	5,44	
(A/C)		0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	262,5	262,5	262,5	262,5	262,5	
	SP	(%)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
		(g)	12	12	12	12	12

Cimento CA I 42.5 R - KOH

Produtor de cimento		CA					
Superplastificante		G					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,69	1,38	2,07	2,76	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,025	0,037	0,049	
Total álcalis (g)		6,75	7,44	8,13	8,82	9,51	
(A/C)		0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	412,5	412,5	412,5	412,5	412,5	
	SP	(%)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
		(g)	12	12	12	12	12

Produtor de cimento		CA					
Superplastificante		GS					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,70	1,40	2,09	2,79	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,025	0,037	0,050	
Total álcalis (g)		6,75	7,45	8,15	8,84	9,54	
(A/C)		0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	315	315	315	315	315	
	SP	(%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		(g)	11,25	11,25	11,25	11,25	11,25

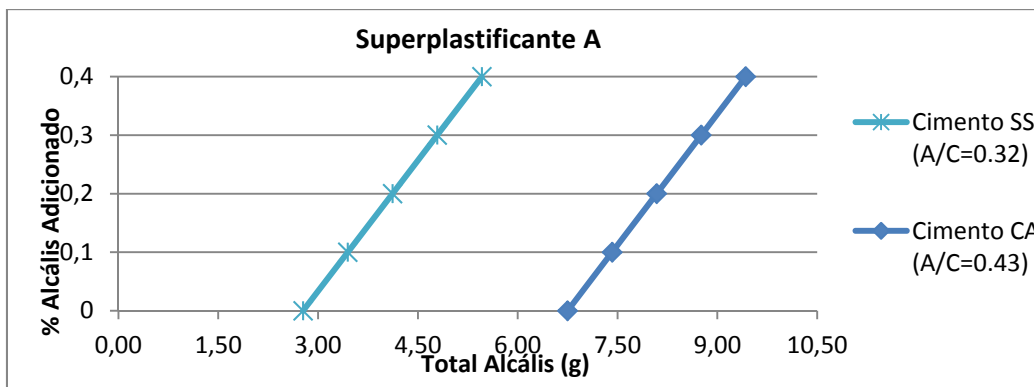
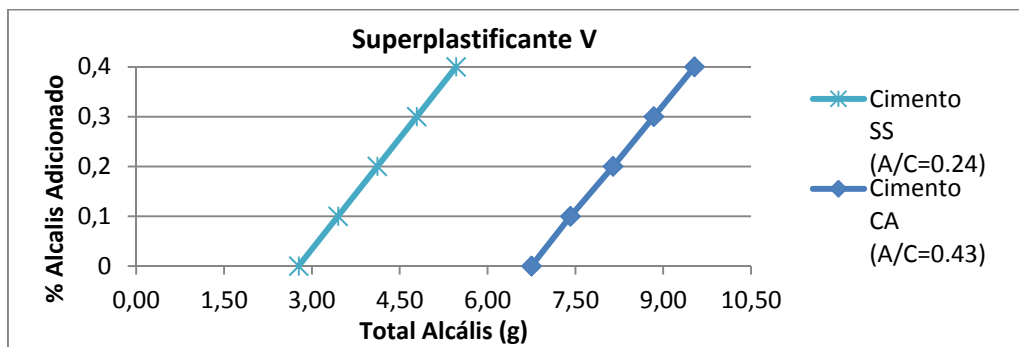
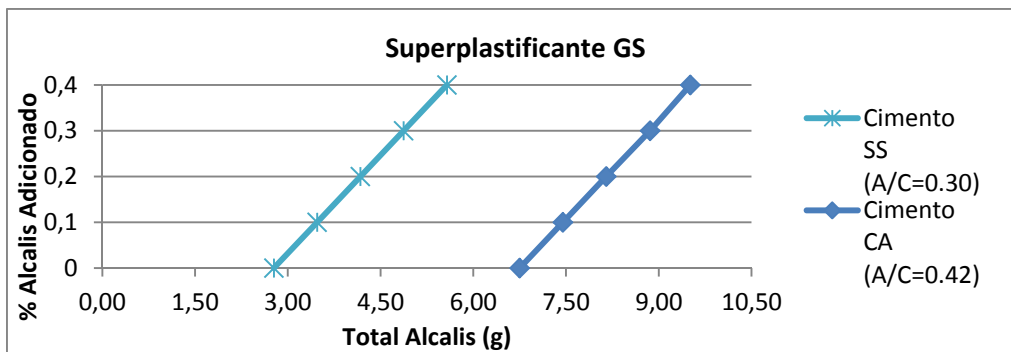
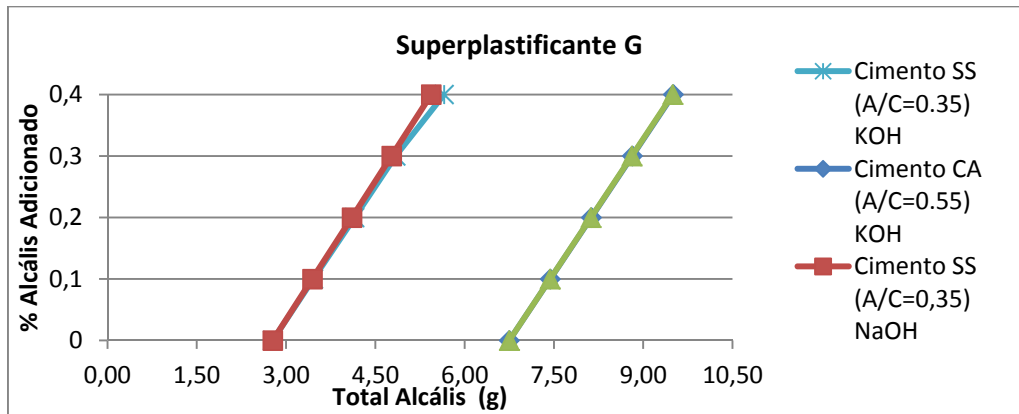
Produtor de cimento		CA					
Superplastificante		V					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,67	1,39	2,09	2,78	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,025	0,037	0,050	
Total álcalis (g)		6,75	7,42	8,14	8,84	9,53	
(A/C)		0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	322,5	322,5	322,5	322,5	322,5	
	SP	(%)	1	1	1	1	1
		(g)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

Produtor de cimento		CA					
Superplastificante		A					
Adição de álcalis (KOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (KOH) (g)		0,00	0,67	1,34	2,01	2,68	
Adição de álcalis (KOH) (moles)		0,000	0,012	0,024	0,036	0,048	
Total álcalis (g)		6,75	7,42	8,09	8,76	9,43	
(A/C)		0,43	0,43	0,43	0,43	0,43	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	322,5	322,5	322,5	322,5	322,5	
	SP	(%)	1	1	1	1	1
		(g)	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5

Cimento CA I 42.5 R - KOH

Produtor de cimento		CA					
Superplastificante		G					
Adição de álcalis (NaOH) (%)		0	0,1	0,2	0,3	0,4	
Adição álcalis (NaOH) (g)		0,00	0,69	1,37	2,06	2,74	
Adição de álcalis (NaOH) (moles)		0,000	0,017	0,034	0,051	0,069	
Total álcalis (g)		6,75	7,44	8,12	8,81	9,49	
(A/C)		0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	
Materiais constituintes	Cimento	750	750	750	750	750	
	Água	412,5	412,5	412,5	412,5	412,5	
	SP	(%)	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
		(g)	12	12	12	12	12

Figuras representativas das massas totais de alcalis de cada pasta cimenticia.



Anexo B - Resultados dos ensaios de espalhamento

Ensaio realizados aos 10 minutos

Tabela Resumo Resultados Ensaio de Espalhamento aos 10 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	G	146,5
SS	0,1	G	124,25
SS	0,2	G	111,5
SS	0,3	G	107
SS	0,4	G	102,5
CA	0	G	185
CA	0,1	G	143,75
CA	0,2	G	134,5
CA	0,3	G	125,75
CA	0,4	G	124,5

Tabela Resumo Resultados Ensaio de Espalhamento aos 10 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	GS	152,5
SS	0,1	GS	138,5
SS	0,2	GS	128,5
SS	0,3	GS	125
SS	0,4	GS	122,5
CA	0	GS	127
CA	0,1	GS	117,5
CA	0,2	GS	98,5
CA	0,3	GS	Impraticável
CA	0,4	GS	Impraticável

Tabela Resumo Resultados Ensaio de Espalhamento aos 10 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	V	167,5
SS	0,1	V	162
SS	0,2	V	156,5
SS	0,3	V	150,5
SS	0,4	V	133,5
CA	0	V	138
CA	0,1	V	132
CA	0,2	V	113
CA	0,3	V	100,5
CA	0,4	V	87,5

Tabela Resumo Resultados Ensaio de Espalhamento aos 10 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	A	149
SS	0,1	A	145
SS	0,2	A	135
SS	0,3	A	136
SS	0,4	A	132
CA	0	A	132,5
CA	0,1	A	117
CA	0,2	A	98
CA	0,3	A	94
CA	0,4	A	81,5

Tabela Resumo Resultados Ensaio de Espalhamento aos 10 Min			
Cimento	% de NaOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	G	146,5
SS	0,1	G	125,5
SS	0,2	G	113,5
SS	0,3	G	103
SS	0,4	G	100,5
CA	0	G	185
CA	0,1	G	140
CA	0,2	G	137,5
CA	0,3	G	138
CA	0,4	G	137

Ensaio realizado aos 30 minutos

Tabela Resumo Resultados dos Ensaio de Espalhamento aos 30 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	G	137
SS	0,1	G	115
SS	0,2	G	105
SS	0,3	G	101
SS	0,4	G	94
CA	0	G	181,5
CA	0,1	G	141,5
CA	0,2	G	135
CA	0,3	G	124
CA	0,4	G	121,5

Tabela Resumo Resultados dos Ensaios de Espalhamento aos 30 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	GS	155,5
SS	0,1	GS	142,25
SS	0,2	GS	121,5
SS	0,3	GS	109,5
SS	0,4	GS	108
CA	0	GS	126,5
CA	0,1	GS	107
CA	0,2	GS	95,5
CA	0,3	GS	Impraticável
CA	0,4	GS	Impraticável

Tabela Resumo Resultados dos Ensaios de Espalhamento aos 30 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	V	166
SS	0,1	V	169
SS	0,2	V	154
SS	0,3	V	152
SS	0,4	V	132
CA	0	V	148
CA	0,1	V	138,5
CA	0,2	V	119
CA	0,3	V	107,5
CA	0,4	V	89,5

Tabela Resumo Resultados dos Ensaios de Espalhamento aos 30 Min			
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	A	137
SS	0,1	A	136,5
SS	0,2	A	127
SS	0,3	A	121,5
SS	0,4	A	119
CA	0	A	122
CA	0,1	A	110,5
CA	0,2	A	103
CA	0,3	A	95,5
CA	0,4	A	84,5

Tabela Resumo Resultados dos Ensaios de Espalhamento aos 30 Min			
Cimento	% de NaOH Adicionado	Adjuvante	Média (mm)
SS	0	G	112,5
SS	0,1	G	112,5
SS	0,2	G	105,5
SS	0,3	G	99
SS	0,4	G	92,5
CA	0	G	181,5
CA	0,1	G	140,5
CA	0,2	G	141,5
CA	0,3	G	138,5
CA	0,4	G	135

Anexo C - Resultados dos ensaios de Escoamento

Ensaio realizados aos 10 minutos

Tabela Resumo Resultados Espalhamento 10 Min					
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Tempo (s)		
			100 gr	200 gr	300 gr
SS	0	G	17,28	35,19	55,21
SS	0,1	G	19,17	38,56	60,03
SS	0,2	G	24,66	50,53	79,33
SS	0,3	G	31,68	65,97	104,49
SS	0,4	G	31,86	67,18	108,76
CA	0	G	2,83	4,23	5,62
CA	0,1	G	3,46	6,12	9,27
CA	0,2	G	3,82	6,3	9,18
CA	0,3	G	3,91	6,61	9,94
CA	0,4	G	4,45	7,56	11,88

Tabela Resumo Resultados Espalhamento 10 Min					
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Tempo (s)		
			100 gr	200 gr	300 gr
SS	0	GS	61,23	128,12	215,91
SS	0,1	GS	62,05	137,29	231,79
SS	0,2	GS	63,4	146,79	252,99
SS	0,3	GS	73,8	165,73	285,7
SS	0,4	GS	90,76	215,32	392,67
CA	0	GS	11,74	23,53	36,63
CA	0,1	GS	31,77	67,32	109,26
CA	0,2	GS	42,07	91,48	149,89
CA	0,3	GS	Imp	Imp	Imp
CA	0,4	GS	Imp	Imp	Imp

Tabela Resumo Resultados Espalhamento 10 Min					
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Tempo (s)		
			100 gr	200 gr	300 gr
SS	0	V	27,13	55,98	86,67
SS	0,1	V	13,14	20,38	29,2
SS	0,2	V	14,49	33,94	48,85
SS	0,3	V	24,97	67,05	106,74
SS	0,4	V	54,09	112,9	177,07
CA	0	V	48,46	101,38	160,02
CA	0,1	V	46,39	96,79	155,97
CA	0,2	V	50,31	106,42	169,59
CA	0,3	V	59,71	123,7	198,91
CA	0,4	V	64,44	139,32	227,25

Tabela Resumo Resultados Espalhamento 10 Min					
Cimento	% de KOH Adicionado	Adjuvante	Tempo (s)		
			100 gr	200 gr	300 gr
SS	0	A	23,4	47,65	75,24
SS	0,1	A	24,75	49,81	67,02
SS	0,2	A	24,84	49,54	77,31
SS	0,3	A	26,68	53,82	83,65
SS	0,4	A	28,57	58,54	90,99
CA	0	A	9,49	18,67	28,84
CA	0,1	A	12,15	24,25	37,62
CA	0,2	A	33,07	55,57	83,11
CA	0,3	A	30,24	63,13	105,03
CA	0,4	A	57,24	-	-

Tabela Resumo Resultados Espalhamento 10 Min					
Cimento	% de NaOH Adicionado	Adjuvante	Tempo (s)		
			100 gr	200 gr	300 gr
SS	0	G	17,28	35,19	55,21
SS	0,1	G	19,3	38,97	62,41
SS	0,2	G	24,61	51,93	84,1
SS	0,3	G	32,43	64,62	105,97
SS	0,4	G	33,41	68,24	107,83
CA	0	G	2,83	4,23	5,62
CA	0,1	G	4,72	7,78	12,42
CA	0,2	G	3,37	5,85	9,43
CA	0,3	G	3,46	6,07	9,54
CA	0,4	G	3,52	6,21	9,64