



**Daniela Alexandra  
Ribeiro Alves**

**Otimização de um adjuvante para betão à base de  
lenhosulfonatos**





**Daniela Alexandra  
Ribeiro Alves**

**Otimização de um adjuvante para betão à base de  
lenhosulfonatos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Engenheiro Joaquim José Teles Nunes, Diretor de Desenvolvimento e Qualidade da Sika Portugal, S.A.



## **o júri**

Presidente

**Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**  
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Engenheiro António Fernando dos Santos Prates**  
Responsável de Departamento de Desenvolvimento, Qualidade, Ambiente e Segurança da  
Companhia de Celulose do Caima, S.A.

**Engenheiro Joaquim José Teles Nunes**  
Diretor de Desenvolvimento e Qualidade da Sika Portugal, S.A.



## **Agradecimentos**

No fim desta etapa tão importante, gostaria de começar por agradecer ao Professor Dmitry por todo o conhecimento transmitido, disponibilidade e acompanhamento e à Sandra Magina pela disponibilidade e apoio facultados durante esta fase.

Agradeço também ao Eng.º Teles Nunes pela oportunidade e por ter disponibilizado os recursos necessários à realização desta dissertação.

Como não poderia faltar, gostaria de agradecer ao Miguel Matos, André Oliveira e Emanuel Silva, por todo o carinho com que me receberam desde o início, por toda a paciência (ou muitas vezes falta dela), alegria, tempo despendido e apoio. Por todos os momentos bons e todos os conhecimentos que me transmitiram, que possibilitaram o meu crescimento não só a nível pessoal, mas também profissional, e claro por estarem sempre disponíveis a ajudar.

Não me esqueço também das restantes pessoas dos outros laboratórios, que me apoiaram nesta etapa e proporcionaram um bom ambiente e alegria.

E também um agradecimento ao pessoal da produção, por todo o carinho e incentivo que me deram.

Agradeço aos meus amigos, que me apoiaram e acompanharam em todo o percurso, todas as vivências e histórias partilhadas ao longo destes anos, que me fizeram aprender e crescer.

Por fim agradeço também à minha família, por todo o sacrifício, dedicação e apoio incondicional.

A todos, um sincero obrigado!





## Palavras-chave

Lenhosulfonato, adjuvante, betão, argamassa, surfactante.

## Resumo

Os lenhosulfonatos são subprodutos formados durante a produção de pasta celulósica através do cozimento ao sulfito ácido. Esta matéria-prima além de ser queimada para recuperação de reagentes e de energia, tem diversas utilidades, sendo, por exemplo, utilizada no fabrico de adjuvantes para betão, que representa a sua maior área de aplicação. Os adjuvantes são líquidos ou pós que são adicionados durante a amassadura do betão, tendo como finalidade alterar as propriedades técnico-económicas do betão, seja no estado fresco ou endurecido.

Com esta dissertação pretende-se resolver o problema de instabilidade de um adjuvante produzido pela Sika Portugal SA, localizada em Ovar, tendo como objetivo evitar a sedimentação/flutuação de precipitado no produto, de modo a não afetar tanto a performance do adjuvante em betão, como o custo de material.

Inicialmente recolheram-se os precipitados formados quer no produto, quer no reservatório da matéria-prima. Estas substâncias foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e de  $^{13}\text{C}$  CP-MAS RMN e brevemente identificadas. Como a empresa já utilizava surfactantes não iónicos na produção do adjuvante, optou-se primeiramente pela via de surfactantes de origem semelhante, para tentar estabilizar a solução, recorrendo ao princípio de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) em sistema líquido-líquido. Após várias tentativas com diferentes surfactantes não iónicos e com diferentes percentagens dos dois surfactantes mais utilizados pela empresa nesta área, não se obteve nenhum resultado satisfatório. Sendo assim optou-se por outras vias, nomeadamente o estudo de surfactantes catiónicos ou adição de um composto capaz de aumentar a solubilidade dos compostos precipitados, com alteração do pH. Visto que, com a última opção se obteve bons resultados com ajuste do pH para 5,0-6,5, não havendo sedimentação/flutuação de precipitado no produto, colocou-se fora de questão o estudo de surfactantes catiónicos, uma vez que estes iriam encarecer o produto em demasia, em comparação com a última via.

Com o problema de estabilização resolvido, o produto otimizado foi testado em argamassa e posteriormente em betão. Porém como o adjuvante otimizado é mais caro que o produto padrão, foram produzidas mais duas alternativas com o objetivo de manter custo de material igual ao custo do padrão, sendo que ambas foram também testadas em argamassa e betão. Após a exclusão de duas alternativas, devido ao custo de material/performance no betão, conclui-se que a alternativa escolhida tem uma performance em betão semelhante ao produto padrão. Para confirmar os resultados testou-se a alternativa escolhida em betão, com outro tipo de cimento e em sinergia, e mais uma vez confirmou-se que a opção escolhida acompanha o produto padrão, com a vantagem de ter um custo de material ligeiramente mais baixo que o adjuvante padrão.



## Keywords

Lignosulphonate, admixture, concrete, mortar, surfactant.

## Abstract

Lignosulphonates are by-products formed during the production of cellulosic pulp through acid sulphite cooking. This raw material besides being burned for the recovery of reagents and energy, has several applications, for example, it can be used in the manufacture of concrete admixtures, which is its area of major application. Admixtures are liquids or powders that are added during the production of concrete with the purpose of modify the technical-economic properties of the concrete, whether fresh or hardened.

The aim of this theses is to solve a problem of instability of an admixture produced by Sika Portugal, SA, located in Ovar, with the finality to avoid the sedimentation/flotation of the precipitate in the product, so not to affect both performance of the admixture on concrete and cost material.

Initially, the precipitates formed whether on the product and on the raw material tank were collected. These substances were analyzed and identified by infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and RMN <sup>13</sup>C CP-MAS. Since the company already used nonionic surfactants in the production of the admixture, it was firstly chosen by means of surfactants of similar origin, to try to stabilize the solution, using the principle of hydrophilic-lipophilic balance (HLB) in a liquid-liquid system. After several experiments with different nonionic surfactants and different percentages of the two surfactants most used by the company in this area, no satisfactory result was obtained. Therefore, other alternatives were chosen, namely the study of cationic surfactants or the addition of a compound capable of raise the solubility of the precipitates, with pH changes. Since good results were obtained with the last option, though pH adjustment to 5,0-6,5, were there was no sedimentation/flotation of the precipitate, the study of cationic surfactants was put aside since they would make the product more expensive when compare to the last alternative.

With the stabilization problem solved, the optimized product was tested in mortar, and later in concrete. However, since this optimized admixture is more expensive than the standard product, two alternatives were produced with the purpose of maintaining the material cost equal to the cost of the standard admixture, both of which were also tested in mortar and concrete. After the exclusion of two alternatives due to cost of material/performance in concrete, it can be concluded that the chosen alternative has a performance in concrete similar to the standard product. To confirm the results, the chosen alternative was tested in concrete, with another type of cement and in synergy, and once again it was confirmed that the chosen option follows the standard product, with the advantage of having a slightly lower material cost than the standard admixture.



## Índice

Índice de Figuras .....	xv
Índice de Tabelas .....	xix
Nomenclatura.....	xxi
1. Introdução .....	1
1.1. Sika Portugal, S.A. ....	1
2. Revisão Bibliográfica .....	3
2.1. Cozimento ao sulfito .....	3
2.1.1. Princípios.....	3
2.1.2. Descrição do processo de cozimento ao sulfito ácido.....	4
2.1.3. Reações da lenhina durante o cozimento .....	5
2.1.4. Composição dos licores.....	8
2.2. Lenhosulfonato como a matéria-prima .....	9
2.3. Betão e seus constituintes.....	10
2.3.1. Componentes do betão .....	10
2.3.1.1. Cimento.....	11
2.3.1.2. Água.....	12
2.3.1.3. Agregados de betão.....	13
2.3.1.4. Adições de betão .....	13
2.3.1.5. Adjuvantes de betão .....	13
2.4. Enquadramento.....	15
2.4.1. O adjuvante e as suas propriedades.....	15
2.4.2. Requisitos do adjuvante .....	15
2.4.3. Processo produtivo .....	17
2.4.3.1. Processo fabril.....	17
2.4.3.2. Processo à escala piloto .....	17
2.5. HLB – Balanço hidrofílico-lipofílico.....	18

2.5.1. Método de <i>Griffin</i> .....	19
2.5.2. Método de <i>Davies</i> .....	19
3. Materiais e Métodos .....	21
3.1. Caracterização das amostras .....	21
3.1.1. Espectroscopia FTIR .....	21
3.1.1.1. Espectroscopia FTIR em pastilha de KBr .....	21
3.1.1.2. Espectroscopia FTIR com acessório de ATR.....	22
3.1.2. Espectroscopia de <sup>13</sup> C CP-MAS RMN em estado sólido .....	23
3.2. Ensaio sobre argamassa e betão .....	23
3.2.1. Determinação do teor de sólidos da matéria-prima .....	23
3.2.2. Ensaio em argamassa.....	24
3.2.2.1. Preparação de uma argamassa de referência .....	24
3.2.2.2. Ensaio de espalhamento em argamassa .....	24
3.2.2.3. Determinação do tempo de presa em argamassa .....	24
3.2.3. Ensaio em betão.....	25
3.2.3.1. Preparação do betão padrão .....	25
3.2.3.2. Betão fresco .....	25
3.2.3.2.1. Ensaio de abaixamento .....	25
3.2.3.2.2. Determinação do teor de ar .....	26
3.2.3.3. Betão endurecido .....	26
3.2.3.3.1. Preparação de provetes .....	26
3.2.3.3.2. Ensaio de tensão de rotura à compressão.....	26
4. Análise e Discussão de Resultados.....	27
4.1. Caracterização das amostras .....	27
4.1.1. Espectroscopia FTIR de precipitados .....	27
4.1.2. Espectros obtidos por espectroscopia <sup>13</sup> C CP-MAS RMN.....	29

4.2. Otimização do adjuvante .....	32
4.3. Ensaio ao produto .....	37
4.3.1. Ensaio em argamassa .....	37
4.3.1.1. Lenhosulfonatos .....	38
4.3.1.2. Adjuvantes .....	39
4.3.2. Ensaio em betão .....	41
4.3.3. Ensaio de estabilidade da formulação V3.....	45
5. Conclusão.....	47
6. Bibliografia .....	49
7. Apêndices.....	53
7.1. Apêndice A - Caracterização de amostras: espectros obtidos por análise FTIR .....	53
7.2. Apêndice B - Equipamentos utilizados .....	56
7.2.1. Ensaio em argamassa .....	56
7.2.2. Ensaio em betão .....	60





## Índice de Figuras

Figura 1 – Diagrama do processo de cozimento ao sulfito ácido [6].	5
Figura 2 – Sulfonação de estruturas $\beta$ -O-4 na posição benzílica no cozimento ao sulfito ácido [6, 8].	6
Figura 3 – Mecanismo da reação de condensação de catiões benzilo com outras unidades de lenhina [6, 8].	7
Figura 4 – Reação de hidrólise de polissacarídeos [6].	7
Figura 5 – Percentagem em volume dos diferentes constituintes do betão [15].	10
Figura 6 – Constituintes do cimento [15].	11
Figura 7 – Diagrama representativo do processo de fabrico do adjuvante, à escala piloto.	18
Figura 8 – Comparação entre os espetros obtidos por espectroscopia de infravermelho, FTIR-ATR, para as amostras C, D, E e F.	27
Figura 9 – Comparação de espetros obtidos por espectroscopia de infravermelho, FTIR-ATR, para a amostra F e B.	28
Figura 10 – Espetro de infravermelho de ácido oxálico di-hidratado [33].	29
Figura 11 – Comparação entre o espetro de AE (juntamente com a sua estrutura) e os espetros obtidos para as amostras A, B e C, por espectroscopia de $^{13}\text{C}$ RMN em estado sólido.	30
Figura 12 - Na proveta da esquerda apresenta-se a formulação com o aditivo 4, na da direita com o aditivo 5.	33
Figura 13 – Adjuvante fabricado com 48,5% de A4 e 51,5% de A5.	34
Figura 14 – Resultados obtidos após fabrico de adjuvante com adição de 3,5% do A13 sobre o peso do lenhosulfonato (à esquerda) e adição de 3,5% do mesmo aditivo ao adjuvante já formulado (à direita).	36
Figura 15 – Representação gráfica do início e fim de presa, das argamassas AC, AS1 e AS2.	39
Figura 16 – Representação gráfica do ensaio de espalhamento do adjuvante padrão e das formulações V1, V2 e V3.	40
Figura 17 - Representação gráfica do início e fim de presa, do adjuvante padrão e das alternativas V1, V2 e V3	41
Figura 18 – Representação gráfica dos resultados obtidos nos ensaios de abaixamento das composições 1 a 7 de betão, mencionadas na Tabela 19.	42

Figura 19 – Resultados obtidos nos ensaios de abaixamento das composições 8 a 11 de betão, mencionadas na Tabela 20. ....	44
Figura 20 – Espectro obtido para o A4. ....	53
Figura 21 – Espectro obtido para o A5. ....	54
Figura 22 – Espectro obtido para a amostra A. ....	54
Figura 23 – Espectro obtido para a amostra B. ....	55
Figura 24 – Espectro obtido para a amostra C (a vermelho) e D (a preto). ....	55
Figura 25 – Espectro obtido para a amostra E. ....	56
Figura 26 – Misturador utilizado na amassadura das argamassas. ....	57
Figura 27 – Realização de um ensaio em argamassa. ....	57
Figura 28 – Penetrómetro automático utilizado para prever o tempo de início de presa das argamassas. ....	58
Figura 29 – Equipamento utilizado na determinação dos tempos de início e fim de presa das argamassas. ....	59
Figura 30 – Mesa de espalhamento utilizada no ensaio de espalhamento de argamassas, juntamente com o cone e o pilão. ....	60
Figura 31 – Realização do ensaio de espalhamento de argamassa. ....	60
Figura 32 – Misturador utilizado na amassadura do betão. ....	61
Figura 33 – Execução de um ensaio de betão, momento que se se adiciona parte da água aos agregados da amassadura. ....	61
Figura 34 – Execução de um ensaio de betão, momento em que se adiciona o ligante (cimento e cinzas volantes) à amassadura. ....	62
Figura 35 – Cone de Abrams, utilizado no ensaio de abaixamento em betão fresco, juntamente com a respetiva base, o pilão e a escala. ....	62
Figura 36 – Execução do ensaio de abaixamento, momento em que se retira o cone de Abrams. ....	63
Figura 37 – Execução do ensaio de abaixamento em betão fresco, momento de medição do abaixamento. ....	63
Figura 38 – Aerómetro, equipamento utilizado para medir o teor de ar em betão fresco. ....	64
Figura 39 – Molde cúbico utilizado para provetes de betão. ....	64
Figura 40 – Câmara de cura onde se guardam os provetes cúbicos de betão até à data de ensaio. ....	65

Figura 41 – Prensa utilizada nos ensaios de tensão de rotura à compressão, onde o provete é introduzido dentro do equipamento. Do lado direito da imagem é possível observar no topo, onde são feitos os registos da força e tensão de rotura, e mais abaixo (rodeado a branco) situa-se o manípulo hidráulico..... 65



## Índice de Tabelas

Tabela 1- Processos de cozimento ao sulfito e respectivas condições processuais e rendimentos obtidos [6, 7].....	3
Tabela 2 – Composição do licor fino e grosso, tendo como matéria-prima o Eucalyptus globulus [9].....	8
Tabela 3 – Os 27 produtos da família de cimentos correntes, de acordo com a NP EN 197-1:2012 [18]. ....	12
Tabela 4 – Tipos de água que podem ser utilizados na produção de betão e respectivas condições [13, 15]. ....	13
Tabela 5 – Exemplos de adjuvantes e os seus efeitos no betão [13, 15]. ....	14
Tabela 6 – Requisitos de desempenho específicos para plastificante/reductor de água/retardador de presa. ....	16
Tabela 7 – Classificação dos surfactantes de acordo com os valores de HLB [22, 23]. ....	18
Tabela 8 – Valores de HLB dos grupos hidrofílicos, lipofílicos e derivados [23].....	20
Tabela 9 – Identificação dos picos mais relevantes dos espectros de AE e das amostras A, B e C, obtidos por espectroscopia de <sup>13</sup> C RMN em estado sólido [34].....	31
Tabela 10 – Valores teóricos obtidos de HLB, para os diferentes aditivos utilizados em cada fabrico, assim como a percentagem adicionada em cada formulação e os resultados observados. ....	32
Tabela 11 – Valores de HLB obtidos, alterando as percentagens dos aditivos 4 e 5 adicionados na formulação do adjuvante, juntamente com os resultados observados. ....	33
Tabela 12 – Valores de HLB obtidos, alterando a percentagem do A4 (entre 37,5% e 50%) e do A5 adicionados na formulação do adjuvante, assim como os resultados observados. ....	34
Tabela 13 – Valores de A13 utilizado (percentagem e peso), pH e resultados obtidos quando se adicionou este aditivo à matéria-prima. ....	35
Tabela 14 – Diferentes alternativas ao adjuvante padrão a serem testadas. ....	37
Tabela 15 – Valores de espalhamento obtidos para as argamassas de referência AC, AS1 e AS2 aos 7, 30 e 60 minutos, com A/C de 0,48 (exceto na argamassa de referência AC onde A/C=0,50).....	38
Tabela 16 – Valores de tempo obtidos para o início, fim e tempo de presa para as argamassas de referência, AC, AS1 e AS2, com A/C de 0,48 (exceto na argamassa de referência AC onde A/C=0,50). ....	38

Tabela 17 - Valores de espalhamento obtidos para o produto padrão e alternativas aos 7, 30 e 60 minutos, para um A/C de 0,48.....	39
Tabela 18 - Valores de início, fim e tempo de presa obtidos para o produto padrão e alternativas, com A/C de 0,48.....	40
Tabela 19 – Percentagens de adjuvante adicionado sobre o peso do ligante, valores de razão água-ligante, resultados dos ensaios de abaixamento, teor de ar e resistências à compressão para as 5 amassaduras feitas com cimento de Souselas e 2 amassaduras com cimento de Alhandra (a cinzento).....	42
Tabela 20 - Comparação entre as amassaduras produzidas com sinergia entre o adjuvante a testar (padrão e V3) e um superplastificante, utilizando 2 tipos de cimento, Souselas (a cinzento) e Alhandra.....	44

## Nomenclatura

Sigla	Significado	Unidades
A1	Aditivo adicionado na produção do adjuvante	-
A2	Aditivo adicionado na produção do adjuvante	-
A3	Aditivo adicionado na produção do adjuvante	-
A4	Aditivo adicionado na produção do adjuvante, que provoca flutuação do precipitado	-
A5	Aditivo adicionado na produção do adjuvante, que provoca sedimentação do precipitado	-
A6	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A7	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A8	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A8	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A10	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A11	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A12	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante	-
A13	Aditivo novo adicionado na produção do adjuvante que promove a solubilização do precipitado	-
A/C	Razão água-cimento	Adimensional
A/L	Razão água-ligante	Adimensional
AC	Argamassa de referência sem adição de adjuvante (argamassa de controlo)	-
AE	Ácido elágico contaminado com lenhosulfonato isolado do licor fino	-
Amostra A	Lenhosulfonato diluído	-
Amostra B	Resíduo recolhido do tanque de armazenamento do lenhosulfonato	-
Amostra C	Precipitado seco que sedimenta	-
Amostra D	Precipitado seco que flutua	-
Amostra E	Amostra de ácido elágico	-

Amostra F	Lenhosulfonato puro	-
AS1	Argamassa de referência com adição de lenhosulfonato	-
AS2	Argamassa de referência com adição de lenhosulfonato + 3,5% do aditivo 13	-
CA	CEM II/A-L 42,5R proveniente de Alhandra	-
CEM	Designação dada a cimento que está em conformidade com a NP EN 197-1:2012	-
CS	CEM II/A-L 42,5R proveniente de Souselas	-
F.P.	Fim de presa	minutos
I.P.	Início de presa	minutos
LS	Lenhosulfonato	-
P1	Polímero adicionado na produção do adjuvante	-
PL	Peso sobre o ligante	%
PS	Polissacarídeo	-
TA	Teor de ar em betão fresco	%
T.P.	Tempo de presa	minutos
V1	Formulação diferente do adjuvante padrão, sem alteração das percentagens dos componentes adicionados	-
V2	Formulação diferente do adjuvante padrão, com alteração das percentagens dos componentes adicionados	-
V3	Formulação diferente do adjuvante padrão, com alteração das percentagens dos componentes adicionados	-



# 1. Introdução

O betão é o material de construção mais utilizado pelo Homem, sendo este já usado nas antigas civilizações onde era aplicado principalmente em paredes, pavimentos e fundações. Por definição, é o material mais utilizado e fácil de moldar, sendo composto por uma mistura de água, cimento e agregados, para além da possibilidade de conter adições e adjuvantes. Quando é constituído por armaduras (por norma varões de aço) é designado por betão armado, e quando contém armaduras de pré-esforço, por exemplo cabos de aço tracionados aos quais foi aplicada uma tensão, denomina-se por betão pré-esforçado [1].

Em Portugal, após um período de quebra no mercado da construção, a partir de 2015 registou-se um aumento de mais de 6,3% no consumo de cimento e betão pronto, em relação ao ano anterior, havendo também um ligeiro aumento na importação do cimento [2, 3].

Os adjuvantes são compostos químicos utilizados no betão, para modificar as suas propriedades, quer este esteja no estado fresco ou endurecido. Diferentes tipos de adjuvantes podem ser utilizados, dependendo do tipo de betão pretendido e do desempenho que se deseja obter.

A partir dos anos 30 do séc. XX, os lenhosulfonatos começaram a ser utilizados em adjuvantes. O lenhosulfonato é produzido a partir de processos de produção de pasta de papel, estando presente nos licores formados durante esse processo, e pode atuar, por exemplo, como um agente retardador, introdutor de ar, plastificante, redutor de água ou superplastificante [4].

## 1.1. Sika Portugal, S.A.

A Sika foi fundada em 1910 por *Kaspar Winkler*, com a invenção de um produto para a impermeabilização do túnel ferroviário de *Gottard*, na Suíça. Em 1921 começou a expansão da empresa, tendo sido criada uma unidade de produção no sul da Alemanha. Seguidamente, em 1926 criaram-se filiais em Inglaterra, Itália e França, e em 1935 a Sika já se encontrava na Europa, na Ásia e na América do Norte [5].

Em Portugal, a Sika tem origem na Sital, empresa criada em 1957, e que adquire fábrica em Ovar no ano de 1959. No ano de 1963, a Sital foi comprada pela empresa alemã *Lechler Chemie*, cuja maioria do capital foi adquirido pela Sika Finanz AG, em 1985. Em

1990, a Sital muda de nome para Sika Indústria Química, S. A. e em 2002 muda para Sika Portugal – Produtos de Construção e Indústria, S.A. É sediada em Vila Nova de Gaia, possui uma unidade de produção, logística e I&D em Ovar, e outra unidade de serviços técnico-comerciais, em Lisboa.

Como é uma empresa que tem uma longa reputação no que toca à inovação, e sendo que este tópico assenta em um dos cinco princípios de gestão deste grupo, só no ano de 2015 foram criadas 70 patentes novas, tendo-se registado 297 patentes novas desde 2012 [5]. É uma empresa que se preocupa com os seus trabalhadores e colaboradores, tendo em conta a sua segurança e saúde e também a qualidade do ambiente que os rodeia.

A Sika está presente nos setores de construção civil e indústria e atua em diversos mercados como betão e cimento, pavimentos, colagem e selagem, impermeabilização, coberturas, entre outros. Esta empresa está presente em mais de 90 países, produz em mais de 170 unidades fabris e teve um volume de negócios superior a 5 mil milhões de euros no ano 2016.

Na área do betão, a Sika destaca-se como um dos essenciais fornecedores de adjuvantes. Em Portugal, uma das principais matérias-primas utilizada nestes produtos é o lenhosulfonato. Nos dois últimos anos, na produção de um determinado adjuvante, a empresa deparou-se com um problema de instabilidade da solução, mais propriamente formação de precipitado no produto, emergindo assim este trabalho de I&D que faz parte desta dissertação.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Cozimento ao sulfito

#### 2.1.1. Princípios

O cozimento é o processo de deslenhificação utilizado para a produção de pastas, o qual através de ação química ou mecânica, a altas pressões e temperaturas, irá provocar a libertação das fibras celulósicas da matéria-prima e a degradação da lenhina [6].

É de salientar que o tipo de matéria-prima utilizada no cozimento vai influenciar todo o processo. As pastas produzidas através de árvores folhosas são mais fáceis de deslenhificar relativamente às pastas provenientes de árvores resinosas, uma vez que as primeiras contêm menor quantidade de lenhina, o que conseqüentemente leva a um maior rendimento da pasta, pois a quantidade de celulose presente nas fibras é superior [6].

Os processos de cozimento surgiram a meio do séc. XIX, sendo que o primeiro processo a emergir foi o de cozimento soda, no ano de 1851, enquanto o processo de cozimento ao sulfito foi desenvolvido entre 1850 e 1860, tendo o cozimento ao sulfato (*kraft*) surgido em 1870 [6].

Atualmente os processos mais utilizados para a produção de pastas são o cozimento *kraft* e sulfito. No cozimento ao sulfito existem quatro métodos que variam entre si relativamente ao pH e às bases utilizadas no cozimento. Na Tabela 1 são apresentados os diferentes processos de cozimento ao sulfito, bem como as condições de operação e os rendimentos das pastas obtidas.

Tabela 1- Processos de cozimento ao sulfito e respetivas condições processuais e rendimentos obtidos [6, 7].

Método	pH	Bases alternativas	Reagentes	T /°C	$\eta_{\text{pasta}}$ /%
Sulfito ácido	1,0-2,0	$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{H}^+$ , $\text{HSO}_3^-$	130-140	45-55
Bissulfito	3,0-5,0	$\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{H}^+$ , $\text{HSO}_3^-$	150-170	50-65
Sulfito neutro	6,0-9,0	$\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{HSO}_3^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$	160-180	70-80
Sulfito alcalino	10,0-13,5	$\text{Na}^+$	$\text{SO}_3^{2-}$	160-180	45-60

Atualmente o processo mais utilizado para o cozimento é o sulfito ácido, com base de cálcio e magnésio (a pH geralmente entre 1,0 e 2,0). O processo de cozimento ao sulfito

neutro não é tão utilizado, pois como o pH é próximo do neutro (geralmente entre 6 e 9), dificulta a deslenhificação da madeira.

Ao longo desta dissertação será abordado somente o processo de cozimento ao sulfito ácido, pois a matéria-prima fornecida, lenhosulfonatos, provém da empresa Caima-Industria de Celulose S.A., que utiliza o processo mencionado acima, sendo esta empresa a principal fornecedora da matéria-prima da Sika Portugal.

#### 2.1.2. Descrição do processo de cozimento ao sulfito ácido

Inicialmente, as aparas de madeira são enviadas para um digestor, que quando atinge a capacidade máxima é selado e aquecido, visando uma distribuição uniforme das aparas dentro do equipamento. Seguidamente, estas vão ser imersas no licor de cozimento, dando-se imediatamente a seguir a impregnação do licor na apara [6, 7].

A impregnação ocorre em dois passos: primeiramente dá-se a penetração do líquido, através de um gradiente de pressão, para os capilares da apara; seguidamente dá-se a difusão dos iões através do gradiente de concentração. É de salientar que o comprimento das aparas é um fator importante a ter em conta nesta etapa, uma vez que quanto menor for o tamanho da apara maior será a penetração do licor na mesma [7].

Posteriormente, retira-se uma parte do licor até se obter o rácio de licor/madeira pretendido, seguindo-se novamente um aquecimento até à temperatura máxima de cozimento, aproximadamente entre 130-140°C. Após estas etapas, dá-se então o cozimento durante 3 a 4 horas, até se obter o grau de deslenhificação desejado, sendo que posteriormente ocorre uma despressurização, quando faltam cerca de 1 a 2 horas para terminar o cozimento [6, 7].

Terminado o cozimento, a pasta formada e o licor são separados num lavador e a pasta é depois branqueada. O licor separado anteriormente (licor fino) é então concentrado numa série de evaporadores originando assim o licor grosso. Este licor pode conter bases (sódio e magnésio) que podem ser recuperadas, sendo neste caso queimado, ou se for constituído por bases que não possam ser recuperadas é comercializado deste modo. Na Figura 1 encontra-se um esquema do processo de cozimento ao sulfito ácido [6, 7].

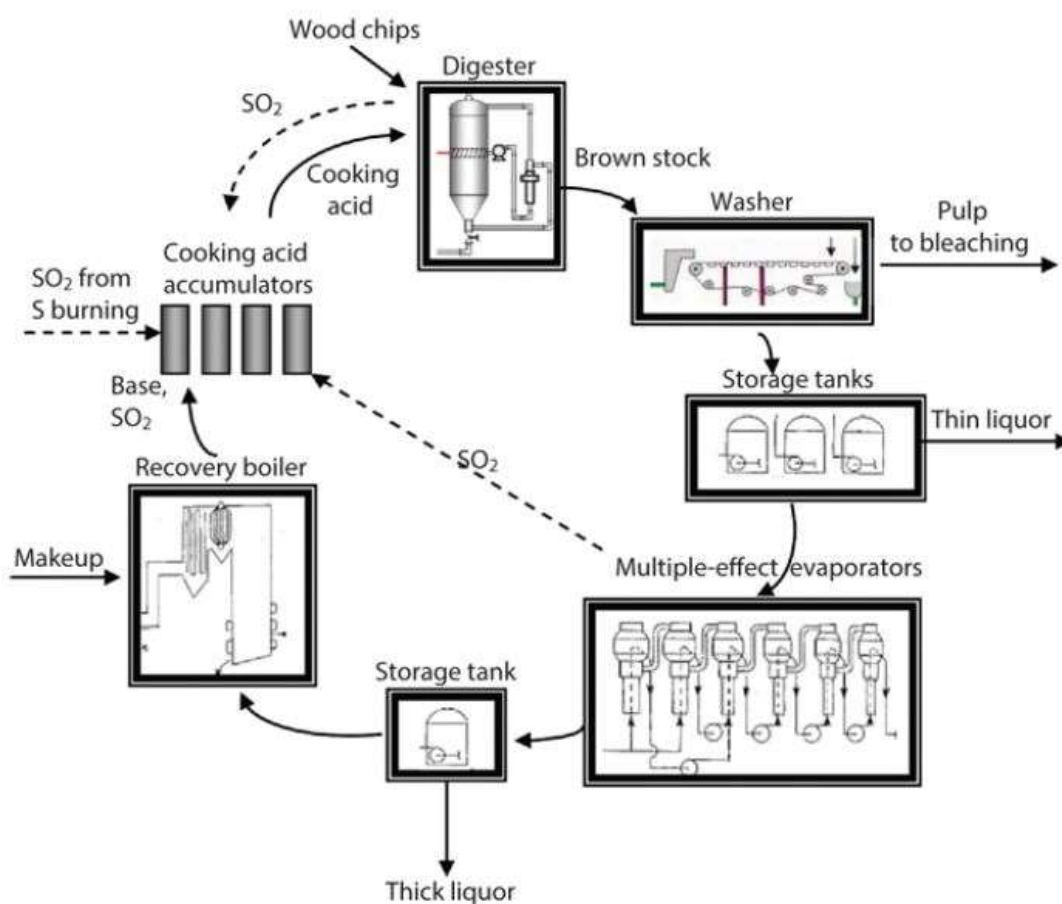


Figura 1 – Diagrama do processo de cozimento a sulfito ácido [6].

### 2.1.3. Reações da lenhina durante o cozimento

No cozimento a sulfito ácido existem, principalmente, dois tipos de reações responsáveis pela deslenhificação, a sulfonação e a hidrólise. No entanto também podem ocorrer reações de condensação da lenhina, que são indesejáveis no processo, uma vez que aumentam o peso molecular da mesma, dificultando assim a deslenhificação [6, 7].

A sulfonação tem como principal objetivo, tornar a lenhina suficientemente hidrofílica, promovendo a solubilização da mesma no licor de cozimento. Nesta reação ocorre a quebra dos grupos  $\alpha$ -hidroxil e  $\alpha$ -éter, havendo a formação de iões benzilo, sendo depois sulfonados pelos iões bissulfito presentes no licor de cozimento. Este mecanismo está representado na Figura 2 [6, 8].

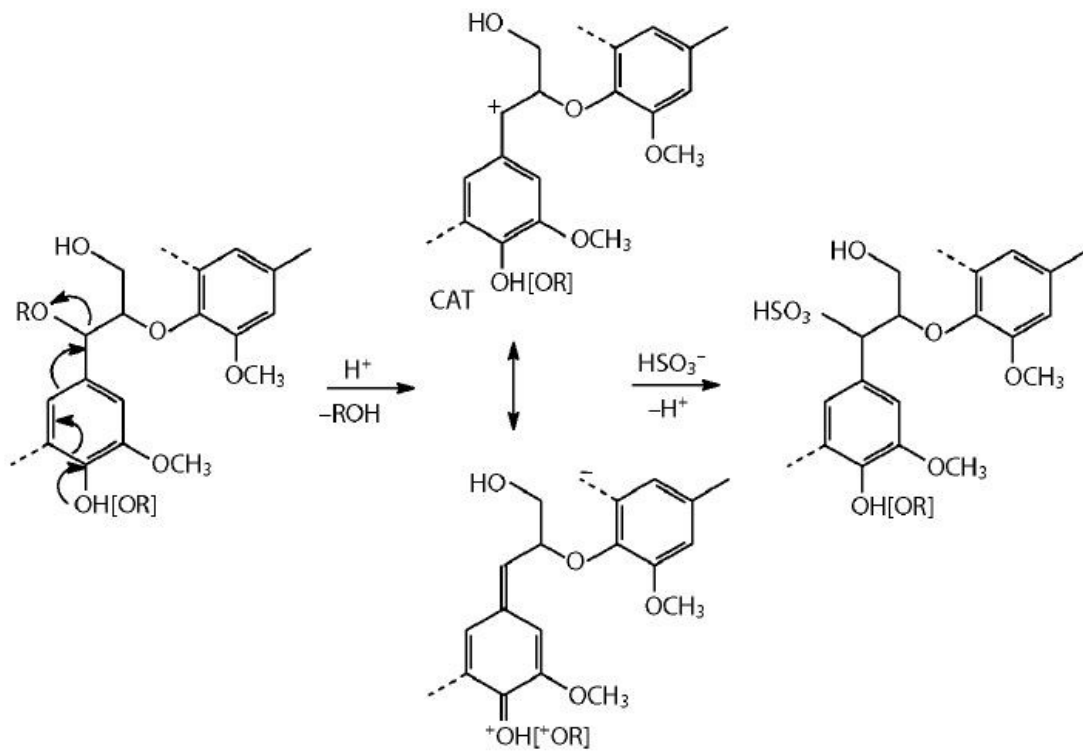


Figura 2 – Sulfonação de estruturas  $\beta$ -O-4 na posição benzílica no cozimento ao sulfito ácido [6, 8].

É de salientar que tanto as estruturas fenólicas como não fenólicas podem ser sulfonadas, sendo as ligações  $\beta$ -aryl éter estáveis [8]. Por outro lado, a hidrólise assume o papel de quebrar as ligações éter, provocando a diminuição do peso molecular da lenhina, havendo formação de novos grupos hidroxil fenólicos [6].

Relativamente às reações de condensação em meio ácido, estas competem com as reações de sulfonação, uma vez que os iões benzilo formados reagem com nucleófilos fracos nas posições 1, 5 ou 6 de outras unidades de lenhina, formando ligações carbono-carbono. A formação destas novas ligações vai provocar um aumento do peso molecular da lenhina e uma diminuição da solubilidade da mesma, como já foi mencionado anteriormente. Um exemplo deste tipo de reações encontra-se na Figura 3 [8].

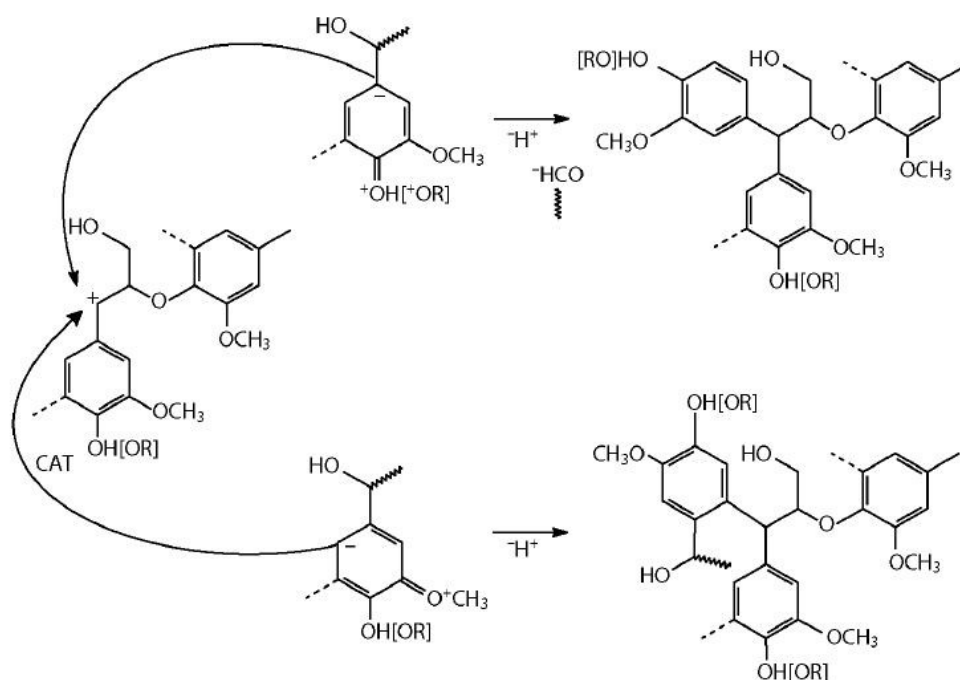


Figura 3 – Mecanismo da reação de condensação de catiões benzilo com outras unidades de lenhina [6, 8].

A hidrólise é a principal reação que provoca a degradação de polissacarídeos, em meio ácido, sendo que os polissacarídeos mais suscetíveis de sofrer degradação são as hemiceluloses, devido à instabilidade das ligações glicosídicas. Este mecanismo pode ser observado na Figura 4 [6, 8]. Além da hidrólise, as pentoses e hexoses podem degradar-se por desidratação intramolecular, havendo formação de furfural, 5-hidroximetilfurfural e derivados do mesmo. Na presença de iões de hidrogenossulfito, os açúcares redutores são oxidados originando ácidos aldónicos [6].

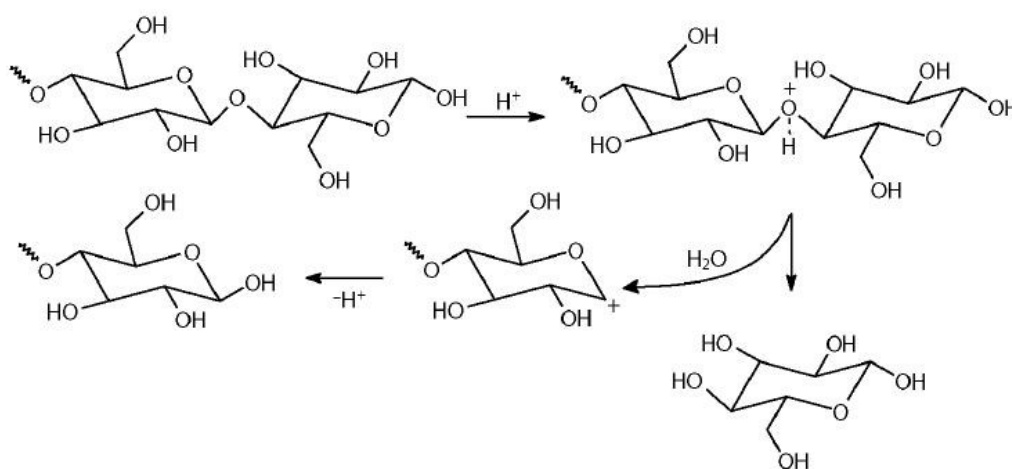


Figura 4 – Reação de hidrólise de polissacarídeos [6].

#### 2.1.4. Composição dos licores

Os licores formados são constituídos principalmente por lenhosulfonatos, a base utilizada no cozimento, açúcares e compostos extratáveis. Na Tabela 2 encontra-se a composição do licor fino (antes da evaporação) e do licor grosso, imediatamente a seguir à evaporação, sendo a matéria-prima a espécie *Eucalyptus globulus*.

Tabela 2 – Composição do licor fino e grosso, tendo como matéria-prima o *Eucalyptus globulus* [9].

	Licor fino /%	Licor grosso /%
Teor de sólidos	12,8	56,8
Cinzas	2,8	13,8
Furfural	0,2	Vestígios
Metanol	Inferior a 0,1	Vestígios
Ácido acético	0,8	0,3
Compostos extratáveis	0,1	0,3
Lenhosulfonatos	5,9	32,9
Açúcares:	3,2	9,1
- Ramnose	0,1	0,2
- Arabinose	0,1	0,3
- Xilose	2,1	5,5
- Manose	0,1	0,3
- Galactose	0,5	2,1
- Glucose	0,3	0,7

É de salientar que durante a concentração do licor fino, alguns componentes da madeira são degradados em grande extensão [6]. Os sais inorgânicos são representados na parcela de cinzas, sendo que o sal predominante é o de magnésio, uma vez que está presente no licor incorporado durante o cozimento. Os restantes sais provêm, por exemplo, da madeira que é utilizada como matéria-prima [6, 9].

Em relação aos hidratos de carbono presentes no licor, estes representam cerca de 25% de sólidos do licor fino e 16% de sólidos no licor grosso, sendo que existem maioritariamente na forma de pentoses. O furfural resulta da degradação deste tipo de hidrato



de carbono, como já foi mencionado anteriormente. No que toca à quantidade de açúcares, nota-se que estes existem em maior quantidade no licor grosso, sendo que a xilose está maioritariamente sob a forma de monossacarídeos [9].

Posto isto, verifica-se que os compostos orgânicos que têm maior contribuição na composição do licor são os açúcares e os lenhosulfonatos, sendo que os extratáveis não são uma parte significativa do mesmo.

## 2.2. Lenhosulfonato como a matéria-prima

Os lenhosulfonatos são obtidos durante a produção de pasta celulósica, pelo método ao sulfito ácido, tendo na sua composição grupos fenólicos, alifáticos, carbonilo e sulfonatos, sendo que as quantidades dos mesmos variam de acordo com o grau de pureza desejado, peso molecular e processo de produção. É de referir que a presença de grupos sulfonatos nos lenhosulfonatos, tornam este composto solúvel em água, a qualquer pH, e insolúvel nos solventes orgânicos mais comuns, como o benzeno ou acetona [10, 11]. A matéria-prima em questão tem elevada polidispersidade e peso molecular numa gama alargada ( $\overline{M}_w=1000-5000$  Da.), no entanto o peso molecular dos lenhosulfonatos provenientes de folhosas é menor que o das resinosas [11].

Os lenhosulfonatos têm diferentes aplicações desde dispersantes de pesticidas, tintas e pigmentos, limpeza industrial de colunas de água, agente aglomerante, agente plastificante no betão ou materiais cerâmicos, entre outros. Particularizando agora para o betão, sendo esta a área de maior aplicação deste tipo de matéria-prima, o facto destes componentes serem dispersantes é um dos motivos para utilizá-los no betão, uma vez que aumentam a trabalhabilidade do mesmo e permitem reduzir a quantidade de água necessária para a mistura e manuseio, para além de melhorar algumas características em termos de aspeto. No entanto, estes compostos podem causar retardação na deposição do cimento, devido à quantidade de açúcares que existem nos lenhosulfonatos, e também podem aumentar o teor de ar no betão [10, 11, 12]. É de salientar que esta matéria-prima é muitas vezes utilizada devido ao baixo custo de compra (cerca de 75-150 €/ton). Na prática, a expedição de lenhosulfonatos técnicos (sem serem purificados) da fábrica de pasta para o cliente acontece sob a forma de licor grosso, com teor de sólidos entre 50 e 65%.

### 2.3. Betão e seus constituintes

Betão é hoje um material que está presente em praticamente todas as construções, no entanto este já é utilizado desde os tempos romanos, sendo de notar que algumas estruturas ainda resistiram até aos dias de hoje. Este material pode ser encontrado em casas, estradas, pavimentos, edifícios, barragens, túneis, entre outros [13, 14].

O betão tem sofrido diversas alterações ao longo dos anos, devido à evolução da tecnologia e à necessidade de qualidade no produto, permitindo melhorar cada vez mais as propriedades do betão e a durabilidade da própria construção onde o mesmo foi usado, havendo assim diversas variedades de betão [13].

Existem diferentes tipos de betão, que de acordo com a sua finalidade podem ser: impermeáveis, resistentes ao fogo, leves, coloridos, entre outros, variando consoante a classe de resistência e consistência, exposição ambiental, teor de cloretos, dimensão do agregado. [13].

#### 2.3.1. Componentes do betão

Existem três componentes que são essenciais na produção de betão, nomeadamente cimento, agregados e água, como se pode observar na Figura 5. Para além destes compostos, pode também adicionar-se adjuvantes e adições para melhorar a performance do produto, de acordo com as características desejadas [13, 15].

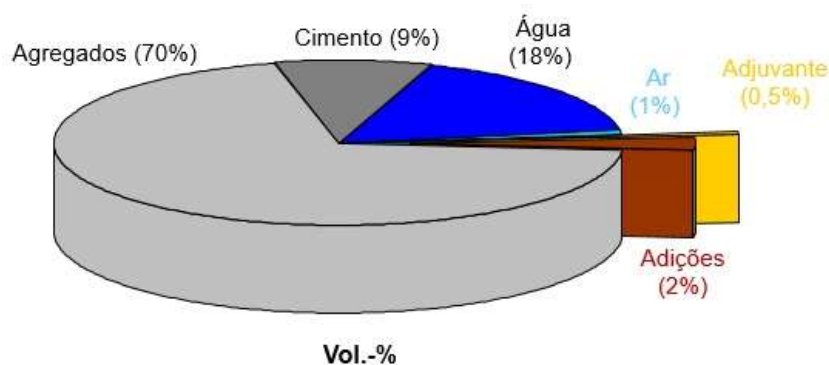


Figura 5 – Percentagem em volume dos diferentes constituintes do betão [15].

### 2.3.1.1. Cimento

O cimento é um ligante hidráulico, que endurece de forma autónoma quando entra em contacto com a água ou o ar, conservando a sua resistência mecânica e estabilidade, mesmo debaixo de água. Este componente é um dos principais indicadores económicos e de crescimento do setor da construção. Na Figura 6 pode-se observar os diferentes constituintes do cimento [15].

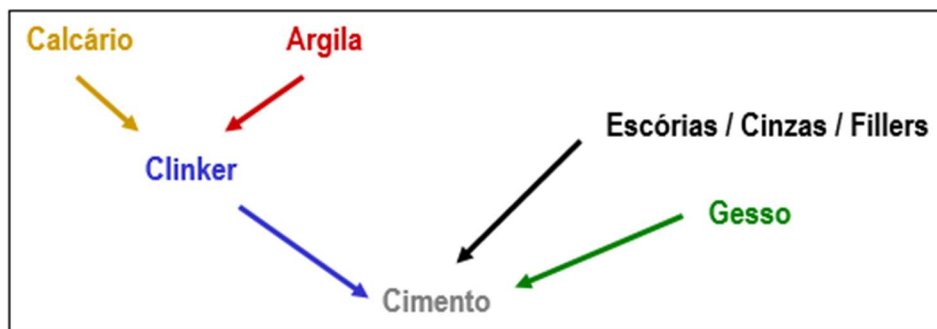


Figura 6 – Constituintes do cimento [15].

Na Tabela 3 encontram-se os diferentes tipos de cimento existentes, sendo que estes variam consoante o tipo e a classe de resistência. Relativamente ao tipo, o cimento é classificado conforme a percentagem de componente ativo clínquer e a natureza da adição ativa complementar sendo que: o tipo I não tem qualquer aditivo adicionado à sua composição; o tipo II tem adição de outros materiais na constituição do cimento Portland (com menor percentagem de clínquer); o tipo III tem na sua constituição 35-70% de escória de alto-forno (produto obtido através do arrefecimento rápido de uma escória fundida); o tipo IV é constituído por 15-50% de material pozolânico (substância natural de composição siliciosa ou silico-aluminosa ou combinação de ambas); e o tipo V tem adição de outros materiais ao cimento.

Em Portugal, são fabricados os cimentos do tipo CEM I e CEM II em diferentes classes de resistência, de acordo com a exigência mecânica e durabilidade que se pretende obter [16, 17, 18].

No que toca à classe de resistência, o cimento pode ser classificado em 3 classes de resistência de referência, nomeadamente 32,5, 42,5 e 52,5 MPa, sendo que estes devem ser os valores mínimos de resistência à compressão aos 28 dias. É de salientar que por cada classe de resistência de referência se consideram duas classes de referência aos primeiros

dias, sendo que N corresponde à resistência normal e R caracteriza-se por resistência elevada [16].

Por exemplo, o cimento em saco é o cimento Portland de calcário, CEM II/B-L 32,5N, o que significa que tem entre 65-79% de clínquer, sendo o restante calcário e tem uma resistência de referência de 32,5 MPa, com resistência normal aos primeiros dias [16].

Tabela 3 – Os 27 produtos da família de cimentos correntes, de acordo com a NP EN 197-1:2012 [18].

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa <sup>4)</sup>										Constantes adicionais minoritárias	
			Clínquer	Escória de alto forno	Sílica de fumo	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido	Calcário			
						natural	calcificada	siliciosa	calcária		L	LL		
K	S	D <sup>4)</sup>	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cimento Portland composto <sup>4)</sup>	CEM II/A-M	80-94	←----- 6-20 ----->									0-5	
CEM II/B-M		65-79	<----- 21-35 ----->									0-5		
CEM III	Cimento de alto forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico <sup>4)</sup>	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->				-	-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->				-	-	-	-	0-5	
CEM V	Cimento composto <sup>4)</sup>	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->		-	-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<----- 31-50 ----->		-	-	-	-	-	0-5	

### 2.3.1.2. Água

A água é necessária para a hidratação e consistência do cimento, no entanto em excesso pode trazer desvantagens em relação às propriedades do betão endurecido, afetando

assim a sua durabilidade [13]. De acordo com a NP EN 1008:2003 [19] podem ser utilizados diferentes tipos de água no betão, como se pode observar na Tabela 4.

Tabela 4 – Tipos de água que podem ser utilizados na produção de betão e respetivas condições [13, 15].

Tipos de água	Condições
Água potável	Não é necessário analisar
Água reciclada	Tem de ser analisada
Água de furo	Tem de ser analisada
Água ‘industrial’	Tem de ser analisada
Água salgada	Para betão armado não pode ser usada
Água residual	Não é adequada para betão

#### 2.3.1.3. Agregados de betão

Os agregados correspondem a areia e britas, e constituem cerca de 70% do volume total do betão (Figura 5). Estes compostos têm como função, preencher a matriz do cimento, no entanto não devem interferir no endurecimento do betão, nem devem ter um impacto negativo na sua durabilidade [13]. Existem diferentes tipos de agregados, dependendo das suas características físicas, químicas e geométricas [15]. A quantidade e o tamanho dos agregados usados variam do tipo de betão pretendido. As análises granulométricas aos agregados ajudam a determinar a quantidade que vai ser utilizada em cada fabrico de betão

#### 2.3.1.4. Adições de betão

As adições são materiais finamente divididos que podem ser utilizados no betão fresco para melhorar e/ou alcançar determinadas propriedades. Estes materiais podem ser classificados em dois tipos: adições quase inertes (tipo I), por exemplo filer calcário; ou adições pozolânicas ou hidráulicas latentes (tipo II), por exemplo cinzas volantes ou sílica de fumo [15].

#### 2.3.1.5. Adjuvantes de betão

Os adjuvantes são líquidos ou pós que são adicionados ao betão durante a amassadura, em pequenas quantidades (inferior a 5% do peso de cimento/ligante do betão). Estes interagem química ou fisicamente com o cimento, alterando as propriedades do

mesmo, quer seja no estado fresco ou endurecido [13, 15]. A sua classificação é feita de acordo com o efeito dominante nas propriedades do betão, uma vez que na maioria dos casos estes materiais possuem múltiplas ações e propriedades. Na Tabela 5 estão descritos alguns tipos de adjuvantes que existem, de acordo com a NP EN 934-2:2009+A1:2012 [20].

Tabela 5 – Exemplos de adjuvantes e os seus efeitos no betão [13, 15].

Tipo de adjuvante	Aplicação	Efeito
Superplastificante / Forte redutor de água	Betão corrente e pré-fabricação.	Reduz fortemente a quantidade de água da mistura, sem afetar a consistência ou aumenta consideravelmente o espalhamento ou abaixamento sem modificar a dosagem de água, ou produz os dois efeitos em simultâneo.
Introdutor de ar	Betão que pode sofrer o gelo e degelo e betão leve.	Permite incorporar durante a amassadura uma quantidade controlada de pequenas bolhas de ar, uniformemente repartidas, que subsistem após o endurecimento.
Acelerador de presa	Betão projetado.	Reduz o tempo inicial de presa.
Acelerador de endurecimento	Betão utilizado na pré-fabricação e betão de desmoldagem rápida.	Acelera o desenvolvimento das resistências iniciais do betão, podendo haver modificação do tempo de presa.
Retardador de presa	Betão específico para barragens e que tenha muito tempo de transporte.	Prolonga o tempo de presa.
Redutor de água/Plastificante	Betão corrente e pré-fabricação.	Reduz o teor de água da mistura, sem afetar a consistência ou aumenta o espalhamento ou abaixamento sem modificar a quantidade de água, ou produz os dois efeitos simultaneamente.
Hidrófugo	Betão que fique enterrado e estanque à água.	Reduz a absorção capilar do betão endurecido.

Ao longo do tempo houve uma evolução relativamente ao tipo de matéria-prima utilizada nos adjuvantes, sendo que os lenhosulfonatos começaram a ser utilizados em 1930, o naftaleno em 1970, e mais tarde a melamina e os policarboxilatos [15]. O naftaleno é mais usado em África, uma vez que as suas características o tornam mais tolerante às elevadas temperaturas.

## 2.4. Enquadramento

### 2.4.1. O adjuvante e as suas propriedades

O adjuvante estudado nesta dissertação é, mais propriamente, um plastificante/reductor de água/retardador de presa para o betão, à base de lenhosulfonatos. Este é utilizado em betões correntes (com comportamento especificado) quer em central de betão pronto, quer em obra e em betões com reduzido teor em ligante, permitindo o fabrico de betão de qualidade.

Em relação às características do adjuvante, este permite obter uma relação desempenho/custo favorável; reduz significativamente a quantidade de água presente no betão, sem que este perca trabalhabilidade; aumenta as resistências mecânicas do betão e melhora a sua impermeabilidade.

### 2.4.2. Requisitos do adjuvante

Para estes produtos serem comercializados é necessário ter em conta os requisitos de desempenho dos diferentes tipos de adjuvantes. Relativamente ao adjuvante em estudo, os requisitos de desempenho estão especificados na Tabela 6.

Tabela 6 – Requisitos de desempenho específicos para plastificante/reductor de água/retardador de presa.

Propriedade	Método de ensaio	Requisito
Resistência à compressão	NP EN 12390-3:2011	Aos 28 dias, no betão de ensaio $\geq 100\%$ da do betão de controlo.
Tempo de presa	NP EN 480-2:2007	Início: tempo de início de presa na argamassa de ensaio $\geq$ tempo de início de presa na argamassa de controlo + 90 minutos; Fim: tempo de fim de presa na argamassa de ensaio $\leq$ tempo de fim de presa na argamassa de controlo + 360 minutos.
Redução de água	Abaixamento: NP EN 12350-2:2009 ou Espalhamento: NP EN 12350-5:2009	No betão de ensaio $\geq 5\%$ do betão de controlo.
Teor de ar no betão fresco	NP EN 12350-7:2009	No betão de ensaio, $\leq 2\%$ em volume acima do betão de controlo (exceto indicação em contrário).

Para além dos requisitos mencionados na Tabela 6, também são efetuados ensaios de controlo de qualidade para verificar se o adjuvante cumpre com os intervalos especificados nos requisitos gerais, sendo estes:

- aspeto;
- pH;
- teor de sólidos;
- teor cloretos e álcalis;
- massa volúmica.



### 2.4.3. Processo produtivo

#### 2.4.3.1. Processo fabril

É de salientar que no fabrico do adjuvante na Sika Portugal, as quantidades de maior parte das matérias-primas adicionadas são doseadas automaticamente, minimizando os possíveis erros associados à dosagem e prevenindo assim qualquer erro devido à intervenção humana.

Durante o processo de fabrico do adjuvante em estudo é adicionado ao tanque: água, seguido do lenhosulfonato (tendo o misturador ligado), sendo depois adicionado um polímero de origem típica de policarboxilatos (P1), havendo uma dispersão desta mistura. Nestas condições, são adicionadas duas aminas que irão acelerar o início de presa (A1 seguido do A2), depois adiciona-se o biocida para resistir a possíveis ataques de microrganismos (A3) e por fim introduz-se um surfactante com o objetivo de homogeneizar os componentes na solução (A4 ou A5), havendo sempre dispersão após a adição de cada composto. Terminada a fase de adição de matérias-primas, o misturador continua a trabalhar durante 30 minutos, até a homogeneização da solução. De seguida o processo é interrompido, desligando-se o misturador e os dispersores e deixa-se repousar a mistura durante 15 minutos. Por fim, a solução é filtrada e são retiradas amostras para seguirem para o controlo de qualidade, em laboratório.

#### 2.4.3.2. Processo à escala piloto

O processo é realizado em laboratório, à escala piloto. Primeiramente são pesadas as quantidades de todos os componentes da fórmula, e com a ajuda de um misturador e um cronómetro os compostos vão sendo adicionados, como se pode observar na Figura 7.

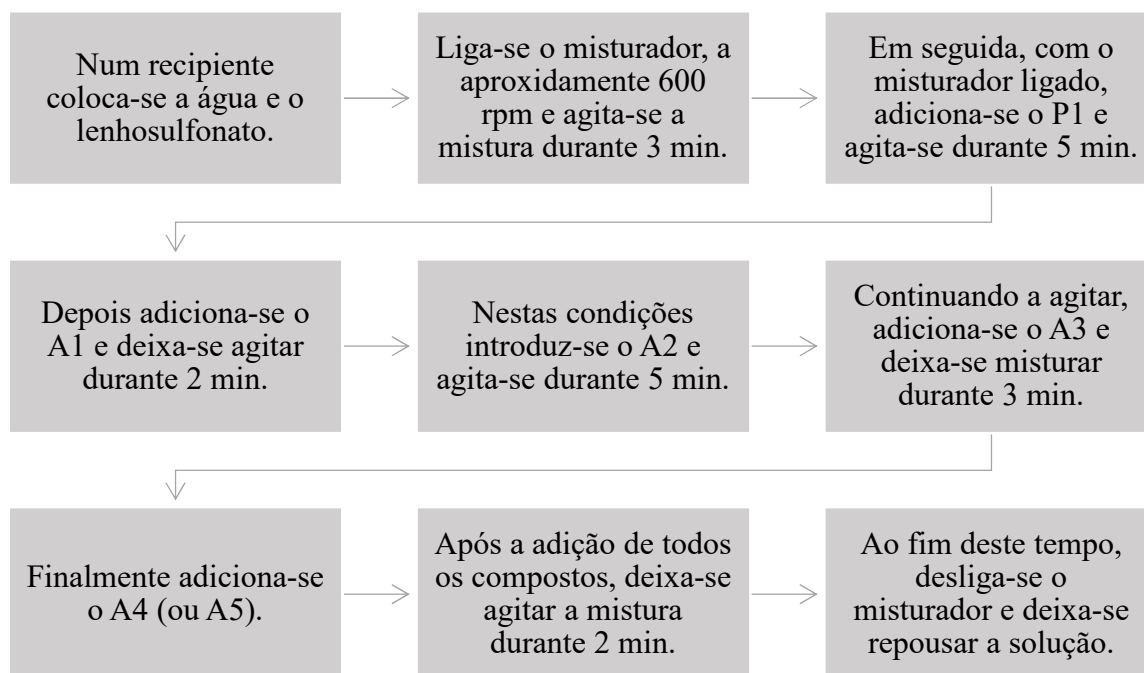


Figura 7 – Diagrama representativo do processo de fabrico do adjuvante, à escala piloto.

## 2.5. HLB – Balanço hidrofílico-lipofílico

Uma emulsão é uma solução constituída por uma fase dispersa e uma fase contínua. Um emulsionante corresponde a uma molécula composta por uma parte hidrofílica e uma parte lipofílica, que se interpõe entre as 2 fases da emulsão, com o objetivo de estabilizar a solução, através da formação de micelas. Para prever o comportamento da molécula em solução recorre-se à teoria do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) [21, 22, 23].

De acordo com os valores de HLB representados na Tabela 7, é possível prever o comportamento do surfactante, facilitando assim a escolha do mesmo aquando a sua aplicação [21, 22, 23].

Tabela 7 – Classificação dos surfactantes de acordo com os valores de HLB [22, 23].

Valor de HLB	Aplicação
1,5-3	Agente anti-espuma
3,5-6	Emulsionante água em óleo
7-9	Agente molhante
8-18	Emulsionante óleo em água
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Para facilitar a escolha do emulsionante a utilizar, calcula-se o valor teórico de HLB, podendo ser utilizados dois métodos, o de *Griffin* e o de *Davies*. Nesta dissertação pretende-se utilizar um emulsionante solúvel em água, ou seja, que tenha um valor de HLB compreendido entre 8 e 18, de acordo com a Tabela 7.

#### 2.5.1. Método de *Griffin*

O método de *Griffin* é utilizado para calcular o HLB de surfactantes não iônicos através da Equação (1) [21].

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M} \quad (1)$$

Onde  $M_h$  corresponde à massa molecular da parte hidrofílica da molécula e  $M$  é a massa molecular da molécula na sua totalidade. Sendo assim, as moléculas completamente hidrofóbicas têm valores de HLB mais próximos de zero e as moléculas hidrofílicas tem valores mais perto de 20. O método de *Griffin* é um método bastante rudimentar para avaliação de HLB, no entanto é o mais utilizado para caracterização de surfactantes não iônicos.

#### 2.5.2. Método de *Davies*

O método de *Davies* utiliza como base os grupos funcionais que constituem a molécula, usando a Equação (2) [23].

$$HLB = \sum_{i=1}^j H_i - n \times \text{Valor do grupo lipofílico} + 7 \quad (2)$$

Onde  $j$  corresponde ao número de grupos hidrofílicos na molécula,  $H_i$  é o valor do grupo hidrofílico representado na Tabela 8 e  $n$  corresponde ao número de grupos lipofílicos na molécula.

Tabela 8 – Valores de HLB dos grupos hidrofílicos, lipofílicos e derivados [23].

Grupo Hidrofílico	Valor do grupo
-SO <sub>4</sub> ·Na <sup>+</sup>	38,7
-COO·K <sup>+</sup>	21,1
-COO·Na <sup>+</sup>	19,1
N (amina terciária)	9,4
Éster (anel sorbitol)	6,8
Éster (grupo livre)	2,4
-COOH	2,1
Hidroxil (grupo livre)	1,9
-O-	1,3
Hidroxil (anel sorbitol)	0,5
Grupo Lipofílico	
-CH-	-0,475
-CH <sub>2</sub> -	
-CH <sub>3</sub> -	
=CH-	
Grupos Derivados	
-( CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)-	+0,33
-( CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)-	-0,15

É de salientar que em ambos os métodos se considera que, por exemplo, um emulsionante com um valor de HLB baixo é solúvel em óleo e um emulsionante com valores de HLB elevados é solúvel em água, no entanto isto nem sempre é correto, uma vez que dois emulsionantes podem ter o mesmo valor de HLB, mas apresentarem comportamentos diferentes em solução. É necessário também ter em conta a possibilidade de alguns agentes emulsionantes serem incompatíveis com a restante formulação.

### 3. Materiais e Métodos

Nesta secção são descritos os métodos e ensaios utilizados para caracterizar as amostras e para testar a eficácia do novo produto.

Foi necessário caracterizar as amostras para determinar qual seria, à partida, o problema existente nas formulações já utilizadas pela empresa e para analisar alguns compostos. Para tal foi utilizada a matéria-prima proveniente do licor grosso, com consistência de aproximadamente 55%, tendo sido recolhidas amostras do precipitado que sedimenta (amostra C) e que flutua (amostra D) no adjuvante em estudo, assim como do resíduo existente no tanque de armazenamento de lenhosulfonato (amostra B). Também foram analisadas amostras da matéria-prima diluída de acordo do procedimento de produção do adjuvante (amostra A), de ácido elágico (amostra E) e lenhosulfonato puro (amostra F).

Seguidamente foram realizados ensaios para determinar o teor de sólidos existentes nas formulações e por fim, para analisar a eficácia da otimização do novo produto.

#### 3.1. Caracterização das amostras

##### 3.1.1. Espectroscopia FTIR

A espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* é uma das técnicas analíticas utilizada na caracterização de materiais, tanto orgânicos como inorgânicos. O espectro IV corresponde à absorção da radiação, em diferentes comprimentos de onda na região do infravermelho, proveniente da vibração dos átomos presentes na amostra a analisar [24].

Nesta etapa foram utilizadas duas técnicas de análise FTIR, nomeadamente no modo transmitância e no modo refletância total atenuada, com o objetivo de comparar os espectros e optar pela técnica em que se obteve um espectro de melhor qualidade.

##### 3.1.1.1. Espectroscopia FTIR em pastilha de KBr

No modo de transmitância a radiação incidente atravessa a amostra, e a intensidade desta é compara com a intensidade da radiação incidente após interação com a amostra [24]. Foi usada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) e o equipamento utilizado foi o espectrofotómetro *Mattson 7000*. Esta técnica só foi empregue

para analisar as amostras: C, E e F. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , tendo sido realizados 128 varrimentos para cada amostra e usando pastilha de KBr.

#### 3.1.1.2. Espectroscopia FTIR com acessório de ATR

A refletância total atenuada (ATR) tem como base o uso de um cristal com índice de refração elevado, sendo este feito de um material transparente ao IV [24]. Neste caso, a radiação é refletida internamente desde o cristal até à amostra, onde a primeira vai interagir com a amostra e vai perder energia nos comprimentos de onda em que a amostra absorve, sendo que esta radiação depois volta ao cristal (com menos energia), e assim sucessivamente, até sair do lado oposto onde entrou [24]. Uma grande vantagem deste acessório é que a amostra pode ser analisada como está, ou seja, não necessita de qualquer tratamento prévio.

Foi empregue a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR), no espectrofotómetro *Spectrum BX* (Perkin Elmer). Os espectros das amostras A a F, P1 e o A4 e A5 foram obtidos no modo de transmitância de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , tendo sido realizados 128 varrimentos para cada amostra.

Após a comparação entre os espectros obtidos através das duas técnicas mencionadas acima, optou-se por analisar somente os espectros obtidos pelo FTIR-ATR. Para tal foi necessário analisar novamente algumas amostras devido a erros ao traçar a linha de base, sendo estas: A (após centrifugação), B, C, E e F. Desta vez, os espectros foram obtidos no modo de transmitância de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , tendo sido realizados 64 varrimentos para cada amostra.

Numa segunda fase, surgiu a possibilidade de analisar as amostras na empresa, para tal foram analisadas 3 amostras que já tinham sido analisadas noutro equipamento, de modo a verificar se estes eram semelhantes. Como tal se constatou, os espectros eram semelhantes e, portanto, a partir desta fase as amostras foram analisadas no espectrofotómetro *Spectrum Two* (Perkin Elmer), utilizando a mesma resolução, número de onda e número de varrimentos do caso anterior.

### 3.1.2. Espectroscopia de $^{13}\text{C}$ CP-MAS RMN em estado sólido

O espectro de RMN corresponde a um gráfico em que no eixo vertical está representada a intensidade de absorção (ou emissão) e no eixo horizontal as frequências, onde são dadas as posições em ppm. O tipo de RMN utilizado foi o de  $^{13}\text{C}$  em estado sólido. Este é um isótopo não radioativo, com uma abundância de 1,1% em relação ao carbono total existente, e possui um *spin*  $I=1/2$ , ou seja, possui dois níveis energéticos distintos ( $-1/2$  e  $+1/2$ ).

Para analisar as amostras A, B, e C foi utilizada uma combinação das técnicas de rotação segundo o ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP), com o objetivo de se obter um espectro de alta resolução.

A análise da matéria seca dos precipitados foi efetuada à temperatura ambiente num espectrofotómetro de RMN *Bruker Avance 400*, sujeito a um campo magnético estático de 9.4 T. A amostra foi inserida num rotor de zircónio selado com uma tampa *Kel-F<sup>TM</sup>* e colocadas em rotação a 12 kHz. Como parâmetros de aquisição definiu-se um pulso de prótons de 4 ms, um tempo de contacto de 2 s, um atraso de 4 s e entre 7000 e 8000 scans. A calibração deste equipamento é feita com uma amostra de referência composta por hidratos de carbono, com valores conhecidos. O processo de calibração realiza-se quando se procede à troca da sonda ou quando se observa alguma alteração na referência.

## 3.2. Ensaio sobre argamassa e betão

### 3.2.1. Determinação do teor de sólidos da matéria-prima

A determinação do teor de sólidos foi realizada de acordo com o método interno NI-015, baseado na NP EN 480-8:2012 [25], utilizando um aparelho dessecador de infravermelhos com balança acoplada. Inicialmente distribui-se num prato de alumínio uma camada uniforme de areia de sílica, coloca-se o mesmo dentro do equipamento, fecha-se a tampa e tara-se o mesmo. Seguidamente distribui-se uniformemente cerca de 2g da matéria-prima sobre a areia de sílica, no prato de alumínio, fecha-se a tampa e inicia-se a análise, a uma temperatura de 120°C, durante 20 minutos, sendo registado o teor de sólidos na folha de impressora, a cada 5 minutos.

### 3.2.2. Ensaio em argamassa

#### 3.2.2.1. Preparação de uma argamassa de referência

Por forma a analisar a nova formulação do adjuvante, foi necessário testar o mesmo em argamassa. De acordo com a NP EN 480-1:2014 [26], uma argamassa de referência é constituída por uma parte de cimento, três partes de areia normalizada e meia parte de água. Na amassadura de uma argamassa são colocados o cimento e a areia normalizada (conforme a NP EN 196-1:2017) no misturador, e deixa-se misturar durante 30 segundos a baixa velocidade. Depois junta-se a água toda (e o adjuvante a analisar no caso de uma argamassa de ensaio) nos 30 segundos seguintes, a velocidade baixa. Continua-se a amassadura durante mais 60 segundos a velocidade baixa. Posteriormente, pára-se o misturador e raspa-se os lados do misturador com uma espátula, durante um período de 30 segundos. Por fim, liga-se o misturador durante 60 segundos a alta velocidade, sendo que o tempo total de amassadura deve ser de 3 minutos e 30 segundos.

#### 3.2.2.2. Ensaio de espalhamento em argamassa

Com base na norma ASTM C230-14 [27] começa-se por ligar o equipamento, seguidamente humedece-se a mesa, o cone e o pilão e coloca-se o cone sobre a mesa. Depois com a ajuda de uma espátula coloca-se a argamassa no cone, efetuando o enchimento em duas camadas, e apiloa-se cada camada com 10 pancadas. Por fim, rasa-se com uma espátula a superfície do cone, limpa-se a mesa, levanta-se o cone cuidadosamente num movimento vertical e inicia-se o ensaio. Quando o ensaio acaba, mede-se o diâmetro da argamassa em 3 direções, com o auxílio das marcações que se encontram na mesa, recorrendo a um paquímetro.

#### 3.2.2.3. Determinação do tempo de presa em argamassa

Segundo a NP EN 480-2:2007 [28], neste ensaio foi utilizada a Agulha de *Vicat* Automática. Inicialmente é necessário encher o molde (previamente descofrado) com a argamassa a analisar, e coloca-se no aparelho respetivo.

A Agulha de *Vicat* Automática funciona por uma série de penetrações, de acordo com o intervalo de tempo desejado. A este aparelho estão acoplados um lápis e uma folha



(envolvendo um cilindro), onde em cada penetração o lápis traça um risco na vertical, voltando depois à sua posição inicial, rodando e preparando-se para a penetração seguinte.

### 3.2.3. Ensaio em betão

#### 3.2.3.1. Preparação do betão padrão

Neste ensaio, com base na NP EN 480-1:2014 [26], os agregados devem ser previamente secos para não existir variação do seu teor de humidade. É necessário registar a temperatura e a humidade, assim como a proveniência dos agregados utilizados.

Na preparação do betão padrão, seguiu-se a composição facultada pela empresa, sendo esta constituída por duas britas calcárias, duas areias naturais, cimento e cinzas volantes. Antes da amassadura do betão humedece-se a betoneira (deve-se utilizar pelo menos 50% da sua capacidade e no máximo 90%), começa-se por colocar todos os agregados secos e adiciona-se metade da água da amassadura. Posteriormente liga-se a betoneira e deixa-se misturar durante 2 minutos. De seguida, desliga-se a betoneira durante 2 minutos, deixa-se repousar, e volta-se a amassar durante 30 segundos, após a junção do cimento e das cinzas volantes. Nos 30 segundos seguintes junta-se o resto da água e o adjuvante e deixa-se amassar durante 2 minutos.

#### 3.2.3.2. Betão fresco

##### 3.2.3.2.1. Ensaio de abaixamento

Este ensaio baseia-se na NP EN 12350-2:2009 [29], sendo também conhecido por *Slump*. Começa-se por humedecer o cone de *Abrams*, a respetiva base e o pilão, fixando o cone à base. Com o auxílio de uma colher humedecida enche-se o cone em 3 camadas (a última deve ser em excesso), sendo que se apiloa cada camada com 25 pancadas. Por fim, rasa-se a parte superior do cone, de modo a remover o excesso de betão e levanta-se cuidadosamente o cone na vertical (sem efetuar movimentos laterais ou torsionais), demorando no máximo até 5 segundos a efetuar este passo. O abaixamento é medido com uma régua graduada/escala.

#### 3.2.3.2.2. Determinação do teor de ar

Com base na NP EN 12350-7:2009 [30], este ensaio começa com a colocação do betão no recipiente do aerómetro, em seguida compacta-se com o vibrador de agulha até o ar aparente desaparecer, sendo que este deve estar na vertical e não deve tocar no fundo nem nos lados do recipiente. Após esta etapa, limpa-se os rebordos do recipiente e fixa-se com os grampos o conjunto da tampa e do recipiente. Posteriormente abrem-se as duas válvulas de corte e enche-se o aparelho com água (para preencher os espaços vazios) através da válvula esquerda até sair água na válvula direita, fechando-se depois as duas válvulas. Por fim, injeta-se ar no aparelho através da bomba de pistão manual, até 1 bar, e pressiona-se o botão *Start* para ativar a válvula de descarga e iniciar o teste, sendo que se deve manter o botão pressionado até a pressão estabilizar no manómetro.

#### 3.2.3.3. Betão endurecido

##### 3.2.3.3.1. Preparação de provetes

Depois de realizados todos os ensaios em betão fresco, é necessário preparar os provetes para os ensaios em betão endurecido. Para tal, segundo a NP EN 12390-2:2009 [31], enchem-se os moldes cúbicos previamente descofrados, e com o auxílio do vibrador de agulha compacta-se o betão, sem tocar no fundo do provete ou nos lados. Após este processo, alisa-se a superfície do molde, com a ajuda de uma espátula ou colher de trolha, e deixam-se repousar durante algum tempo. Os provetes são desmoldados com ar comprimido, sendo os mesmos colocados dentro da câmara de cura, em condições de temperatura e humidade controladas, até à data de realização do ensaio.

##### 3.2.3.3.2. Ensaio de tensão de rotura à compressão

Neste ensaio, baseado na NP EN 12390-3:2011 [32], começa-se por retirar os provetes cúbicos da câmara de cura umas horas antes de realizar o ensaio. De seguida, pesa-se o provete, aponta-se a idade e as dimensões do mesmo, coloca-se dentro do equipamento (prensa) previamente limpo e programa-se o mesmo tendo em conta o formato e o tamanho do provete. Por fim, liga-se o aparelho e dá-se início à realização do ensaio até à rotura do provete, registando-se os valores de força e tensão de rotura.

## 4. Análise e Discussão de Resultados

### 4.1. Caracterização das amostras

#### 4.1.1. Espectroscopia FTIR de precipitados

Começou-se por analisar os precipitados formados tanto no tanque de armazenamento da matéria-prima, na Sika, como no produto final recorrendo à espectrofotometria de infravermelho com transformada de *Fourier*. Relativamente ao produto final, quando se usa o aditivo A4 o precipitado flutua e quando se utiliza o aditivo A5 o precipitado sedimenta. Na Figura 8 apresentam-se os espectros das amostras C (precipitado que sedimenta), D (precipitado que flutua), E (ácido elágico) e F (lenhosulfonato puro), obtidos por espectroscopia FTIR-ATR.

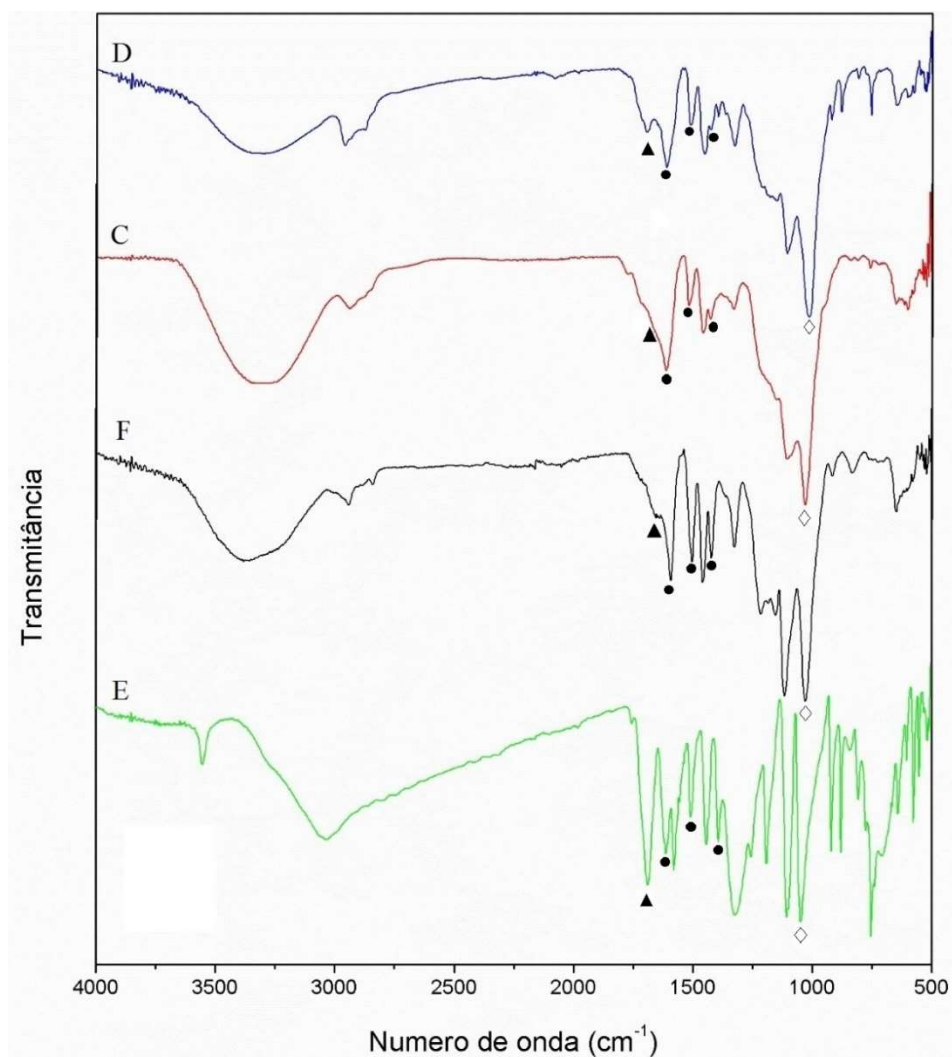


Figura 8 – Comparação entre os espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho, FTIR-ATR, para as amostras C, D, E e F.

Através da análise da Figura 8, é possível observar as bandas aromáticas características para ambos lenhosulfonato (F) e ácido elágico (E) a 1600, 1500 e 1420  $\text{cm}^{-1}$  (assinalado a ●), as bandas ésteres a 1720  $\text{cm}^{-1}$  (assinalado com ▲) e as bandas atribuídas às ligações C-OH em grupos fenólicos a 1100  $\text{cm}^{-1}$  (assinalado com ◇). Pode-se, portanto, concluir que o precipitado formado tanto no fundo como no topo do adjuvante é constituído essencialmente por lenhosulfonato (F) e ácido elágico (E), podendo existir a presença de outros compostos inorgânicos. Os espectros obtidos das amostras analisadas podem ser encontrados no Apêndice A1.

É de salientar que aquando a receção da matéria-prima na empresa, nomeadamente o lenhosulfonato, já existe sedimento no camião cisterna, que acaba por se depositar também nos reservatórios. Na Figura 9 apresenta-se a comparação entre os espectros de lenhosulfonato puro com o resíduo que existe no reservatório da empresa e na Figura 10 encontra-se o espectro de ácido oxálico di-hidratado.

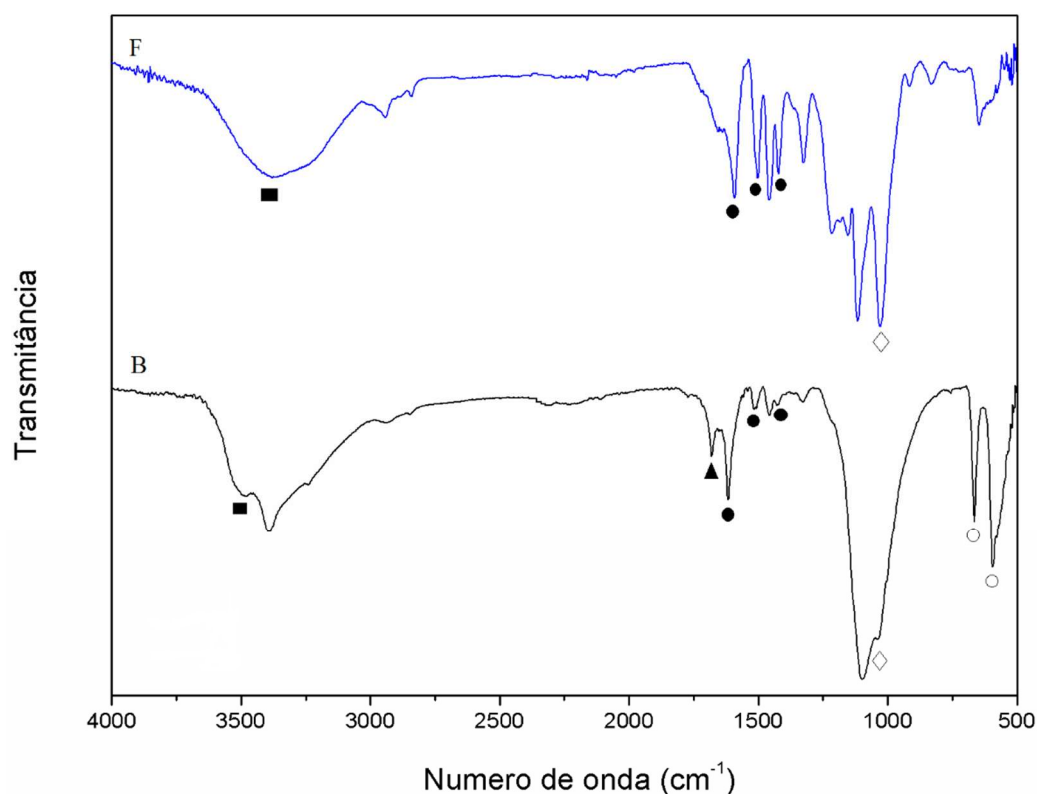


Figura 9 – Comparação de espectros obtidos por espectroscopia de infravermelho, FTIR-ATR, para a amostra B e F.

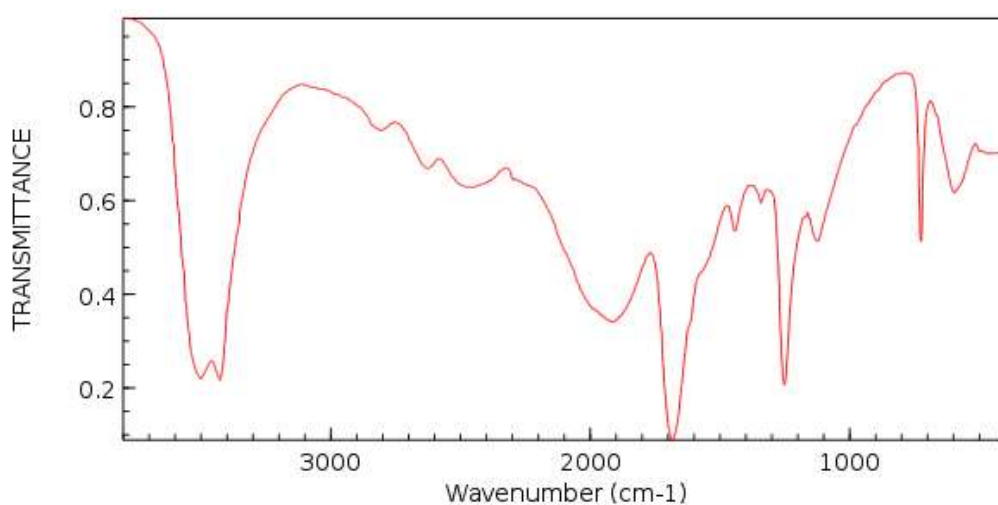


Figura 10 – Espectro de infravermelho de ácido oxálico di-hidratado [33].

Através da análise da Figura 9, pode-se observar que em B, além da existência das bandas características de lenhosulfonato (assinalado a ●) e as bandas atribuídas às ligações C-OH em grupos fenólicos a  $1100\text{ cm}^{-1}$  (assinalado com ◇), também existe a banda que caracteriza a ligação C=O em -COOH próximo de  $1700\text{ cm}^{-1}$  (assinalado com ▲), a banda que caracteriza a ligação O-H em COOH perto de  $3500\text{ cm}^{-1}$  (assinalado a ■) e bandas de deformação em  $600$  e  $725\text{ cm}^{-1}$  (assinaladas com ○), sendo que as duas últimas também se observam no espectro da Figura 10. Posto isto, pode-se concluir que o resíduo acumulado no tanque de armazenamento da matéria-prima é constituído por lenhosulfonato, havendo a possibilidade de existir também ácido oxálico.

#### 4.1.2. Espectros obtidos por espectroscopia $^{13}\text{C}$ CP-MAS RMN

Paralelamente à análise por FTIR-ATR, as amostras A, B e C foram também analisadas por  $^{13}\text{C}$  CP-MAS RMN, tendo-se obtido os espectros representados na Figura 11. Na Tabela 9 segue-se a identificação dos picos mais relevantes. A sigla AE representa ácido elágico contaminado com lenhosulfonato isolado do licor fino em estudos internos.

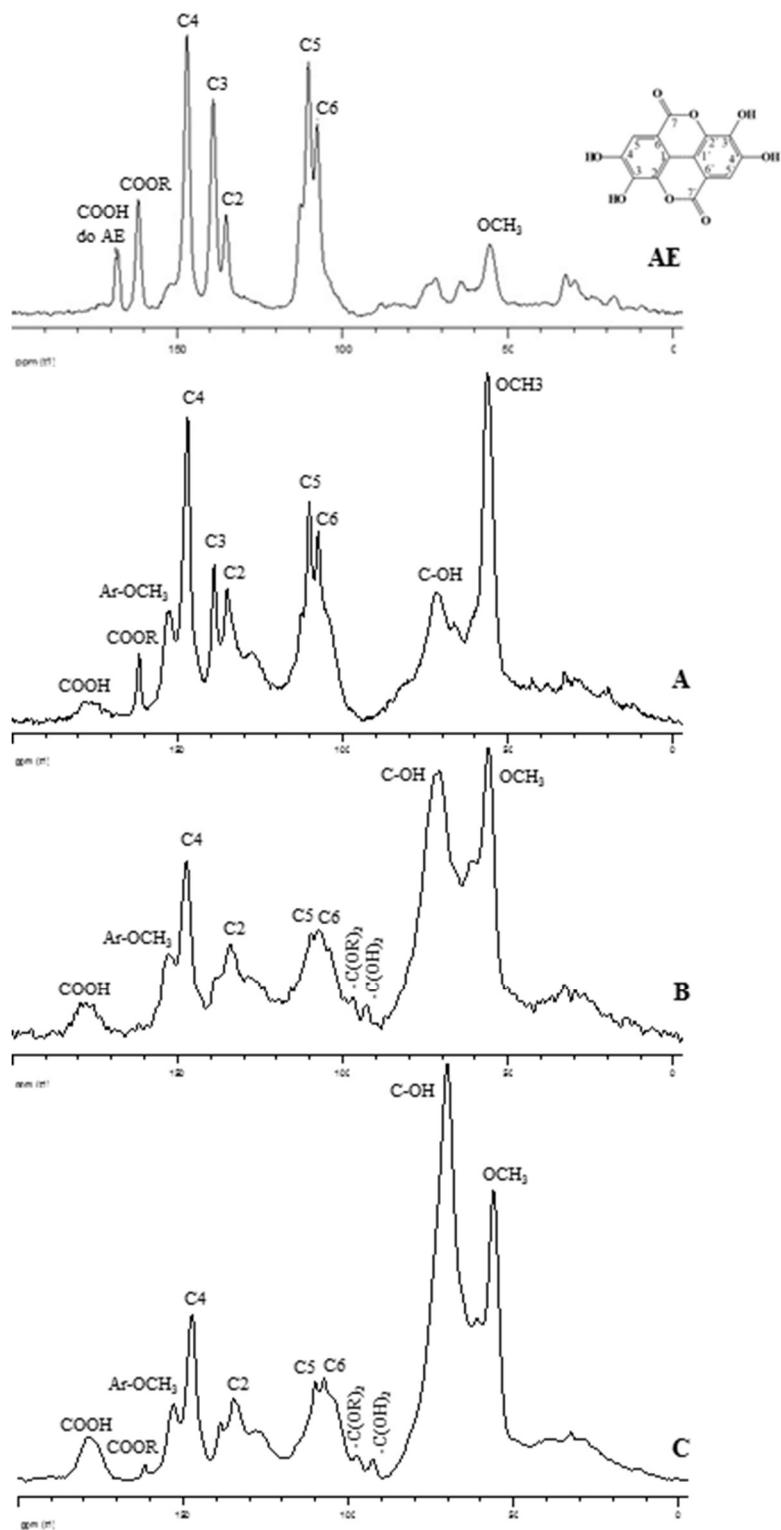


Figura 11 – Comparação entre o espectro de AE (juntamente com a sua estrutura) e os espectros obtidos para as amostras A, B e C, por espectroscopia de <sup>13</sup>C RMN em estado sólido.

Tabela 9 – Identificação dos picos mais relevantes dos espectros de AE e das amostras A, B e C, obtidos por espectroscopia de  $^{13}\text{C}$  RMN em estado sólido [34].

AE										
OCH <sub>3</sub> em LS	C6 do AE	C5 do AE	C2 do AE	C3 do AE	C4 do AE	COOR do AE	COOH do AE			
55,5	107,6	110,3	135,2	139,1	147,0	161,8	168,0			
Amostra A										
OCH <sub>3</sub> em LS	COH em PS	C6 do AE	C5 do AE	C2 do AE	C3 do AE	C4 do AE	Ar-OCH <sub>3</sub> em LS	COOR do AE	COOH	
56,3	71,8	107,4	110,1	134,9	138,9	146,9	152,5	161,6	178,9	
Amostra B										
OCH <sub>3</sub> em LS	COH em PS	-C(OH) <sub>2</sub> em PS	-C(OR) <sub>2</sub> em PS	C6 do AE	C5 do AE	C2 do AE	C4 do AE	Ar-OCH <sub>3</sub> em LS	COOH	
55,9	70,7	93,1	96,9	107,2	109,6	134,1	147,2	152,6	179,1	
Amostra C										
OCH <sub>3</sub> em LS	COH em PS	-C(OH) <sub>2</sub> em PS	-C(OR) <sub>2</sub> em PS	C6 do AE	C5 do AE	C2 do AE	C4 do AE	Ar-OCH <sub>3</sub> em LS	COOR do AE	COOH
56,1	70,1	92,6	97,3	107,3	110,0	134,7	147,2	152,9	161,6	178,5

Através da análise da Figura 11 e da Tabela 9 pode-se constatar que em todas as amostras está presente ácido elágico, lenhosulfonato (cujo pico característico das ligações OCH<sub>3</sub> se encontram perto dos 56 ppm) e derivados de açúcares, sendo que estes estão presentes em maior intensidade nas amostras B e D (picos 70-71, 92-93 e 96-97 ppm). Sendo assim, os dados obtidos por RMN confirmam os resultados obtidos por FTIR-ATR, podendo-se concluir que os precipitados que afundam/sedimentam são compostos essencialmente por ácido elágico e lenhosulfonatos, juntamente com derivados de açúcares presentes no licor.

## 4.2. Otimização do adjuvante

Para a otimização do adjuvante em estudo, escolheu-se variar o último aditivo adicionado no fabrico (A4 ou A5), uma vez que, consoante o aditivo adicionado se obtinha resultados diferentes, nomeadamente sedimentação ou flutuação do precipitado. Para tal, recorreu-se ao princípio do balanço hidrofílico-lipofílico de uma solução, com o objetivo de tentar estabilizar a solução de modo a não existir formação de precipitado, sabendo que o valor de HLB obtido para o A4 e A5 foi de 7,2 e 19,2, respetivamente (Tabela 10).

Como os A4 e A5 são surfactantes não iónicos, optou-se por utilizar alternativas a estes aditivos, mas que fossem da mesma família, portanto não iónicos. Para tal foi calculado o valor de HLB teórico, utilizando o método de *Griffin* representado pela Equação (1), para os aditivos que poderão substituir os que já se utilizavam. Na Tabela 10 pode-se observar a percentagem que se utiliza em cada fabrico do adjuvante, o valor de HLB teórico calculado e os resultados observados após a formulação do produto. É de salientar que alguns aditivos não apresentam o seu valor de HLB, uma vez que não se sabia a composição química destes.

Tabela 10 – Valores teóricos obtidos de HLB, para os diferentes aditivos utilizados em cada fabrico, assim como a percentagem adicionada em cada formulação e os resultados observados.

Aditivo	Percentagem	Valor HLB teórico	Resultados
A4	100	7,2	Flutuação
A5	100	19,2	Sedimentação
A6	100	-	Sedimentação
A7	100	18,5	Sedimentação
A4 + A7	50 + 50	12,9	Sedimentação
A8	100	-	Sedimentação
A9	100	13,0	Sedimentação
A10	100	17,0	Sedimentação
A11	100	-	Sedimentação
A12	100	13,0	Sedimentação

Na Figura 12 é possível observar os efeitos provocados no produto quando se utiliza o A4 e A5. No produto com o A4 ocorre a flutuação do precipitado, enquanto no adjuvante formulado com o A5 existe a sedimentação do mesmo precipitado.





Figura 12 - Na proveta da esquerda apresenta-se a formulação com o aditivo 4, na da direita com o aditivo 5.

Através da análise da Tabela 10, conclui-se que em todos os fabricos ocorreu a sedimentação do precipitado, exceto no adjuvante que contém o A4. Conclui-se, portanto, que o balanço hidrofílico-lipofílico deve ser utilizado para atingir valores de HLB compreendidos entre 7,2 e 19,2.

Posto isto, experimentou-se alternar a percentagem de aditivo adicionado, jogando com os dois aditivos mais utilizados no fabrico deste adjuvante, nomeadamente o A4 e A5. Na Tabela 11 encontram-se as diferentes percentagens utilizadas em cada fabrico, ao qual foi adicionado tanto A4 como A5.

Tabela 11 – Valores de HLB obtidos, alterando as percentagens dos aditivos 4 e 5 adicionados na formulação do adjuvante, juntamente com os resultados observados.

A4	A5	HLB total	Resultados
12,5%	87,5%	17,7	Sedimentação
25,0%	75,0%	16,2	Sedimentação
37,5%	62,5%	14,7	Sedimentação
50,0%	50,0%	13,2	Flutuação

Através da análise dos resultados apresentados na Tabela 11, constata-se que a adição do A4 entre 12,5% a 37,5%, provoca a sedimentação do precipitado, no entanto quando se

utiliza 50% de cada aditivo ocorre a flutuação do mesmo. Decidiu-se, portanto, variar a quantidade de aditivo 4 a adicionar, entre 37,5% e 50%, para analisar se ocorria a estabilização da solução. Os resultados obtidos e as diferentes percentagens utilizadas encontram-se na Tabela 12, enquanto na Figura 13 apresenta-se o adjuvante produzido com 48,5% de A4 e 51,5% de A5.

Tabela 12 – Valores de HLB obtidos, alterando a percentagem do A4 (entre 37,5% e 50%) e do A5 adicionados na formulação do adjuvante, assim como os resultados observados.

A4	A5	HLB total	Resultados
45,0%	55,0%	13,8	Sedimentação
47,5%	52,5%	13,5	Sedimentação
48,5%	51,5%	13,4	Sedimentação + Flutuação



Figura 13 – Adjuvante fabricado com 48,5% de A4 e 51,5% de A5.

Através da análise da Tabela 12, observa-se que com 48,5% de A4 e 51,5% de A5 ocorre tanto sedimentação como flutuação do precipitado, como se pode observar na Figura 13. Posto isto, é possível concluir que o limite entre a flutuação e a sedimentação se situa perto de 13,4 e, portanto, por esta via não se consegue alcançar os resultados pretendidos, nomeadamente a estabilização da solução.

Visto que a hipótese de utilizar surfactantes não iônicos não funcionou, partiu-se para a investigação de surfactantes catiónicos tendo em conta os valores de HLB, para verificar se existia estabilização da solução através de cargas. No entanto, ao mesmo tempo experimentou-se também adicionar um outro aditivo com o objetivo de aumentar o pH da matéria-prima até 5,0-6,5, uma vez que as constantes de ionização dos grupos *m*-OH e *p*-OH do ácido elágico se situam entre os valores 5,0-6,5, prevenindo assim a formação de precipitado [35]. Para tal, utilizou-se uma amostra de 200 g de lenhosulfonato, adicionou-se uma determinada percentagem de aditivo 13, deixou-se estabilizar e passado 2 dias mediu-se o pH da solução. Este processo foi repetido até que se obteve a estabilização da solução, não havendo formação de precipitado, como se pode constatar pelos resultados obtidos apresentados na Tabela 13. Por este motivo, pôs-se de lado a via dos surfactantes catiónicos, uma vez que a adição do A13 ao produto, para além de originar uma solução estável (sem formação de precipitado), não encarece em demasia o mesmo, ao contrário dos surfactantes catiónicos.

Tabela 13 – Valores de A13 utilizado (percentagem e peso), pH e resultados obtidos quando se adicionou este aditivo à matéria-prima.

Amostra	A13 /%	A13 /g	pH	Resultados
1	-	-	2,18	Deposição de sedimento.
2	0,2	0,41	-	
2'	-	-	2,25	Deposição de sedimento.
3	+ 0,5	1,01	-	
3'	-	-	2,40	Deposição de sedimento.
4	+ 0,3	0,62	-	
4'	-	-	2,71	Deposição de sedimento.
5	+ 1,0	2,01	-	
5'	-	-	3,20	Deposição de sedimento.
6	+ 1,0	2,01	-	
6'	-	-	4,75	Deposição de sedimento.
7	+ 1,0	2,00	-	
7'	-	-	6,36	Sem deposição de sedimento.
Total:	4,0	8,06		

Uma vez que com 3% de A13 ocorre a deposição do sedimento e com 4% já não há sedimentação, optou-se por experimentar adicionar 3,5% deste aditivo a um adjuvante já formulado com o A5. Também se fabricou o adjuvante, adicionando 3,5% de A13 sobre o peso do lenhosulfonato a introduzir, sendo que nesta formulação se utilizou também o A5. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 14.



Figura 14 – Resultados obtidos após fabrico de adjuvante com adição de 3,5% do A13 sobre o peso do lenhosulfonato (à esquerda) e adição de 3,5% do mesmo aditivo ao adjuvante já formulado (à direita).

Como se pode observar na Figura 14, não houve formação de qualquer tipo de precipitado em ambos os casos, podendo-se concluir que o A13 resolve o problema de instabilidade da solução. Uma possível explicação para tal acontecimento deve-se à subida de pH aquando a adição do aditivo, indicando que o precipitado se torna solúvel acima de um determinado valor de pH. É de salientar que a subida brusca de pH poderia gerar incompatibilidade entre o P1 e o lenhosulfonato. Contudo a quantidade deste aditivo adicionada ao processo aumenta ligeiramente o pH, mas não é suficiente para criar

incompatibilidade com os restantes compostos adicionados durante a produção do adjuvante. Constatou-se também que, aquando da adição do A13 no fabrico, houve um aumento brusco da temperatura do produto (aproximadamente 10°C), estabilizando algum tempo depois, indicando uma possível reação exotérmica entre o mesmo e a solução de lenhosulfonato.

Porém, como a adição deste aditivo provoca um pequeno aumento do custo do produto, foram criadas duas alternativas (V2 e V3) para o adjuvante. Nestas alternativas alteraram-se as percentagens dos compostos a adicionar na formulação e/ou aditivos, visando manter o custo de material do adjuvante igual ao do produto padrão. Portanto, ao todo foram produzidas três formulações diferentes do adjuvante padrão, como se pode observar na Tabela 14.

Tabela 14 – Diferentes alternativas ao adjuvante padrão a serem testadas.

Adjuvante	Quantidade de A13 a adicionar	A4	A5	Alteração das % a adicionar das restantes matérias-primas?
Padrão	-	-	X	Não
V1	3,5% sobre a quantidade de lenhosulfonato	-	X	Não
V2	3,5% sobre a quantidade de lenhosulfonato	-	X	Sim
V3	3,5% sobre a quantidade de lenhosulfonato	X	-	Sim

### 4.3. Ensaio ao produto

#### 4.3.1. Ensaio em argamassa

Como já foi referido anteriormente, uma argamassa de referência é constituída por uma parte de cimento, três partes de areia normalizada e meia parte de água. Depois de resolvido o problema de instabilidade do adjuvante, passou-se para os ensaios em argamassa,

com o objetivo de analisar se as três formulações produzidas tinham um efeito semelhante ao produto padrão. Os ensaios em argamassa funcionam como testes preliminares, para avaliar em escala piloto se um determinado adjuvante produz bons resultados ou não, caso se confirme avança-se para os ensaios em betão.

Inicialmente foram realizados ensaios do tempo de presa e de espalhamento nas argamassas de referência sem adjuvante (AC), com lenhosulfonato e com lenhosulfonato com 3,5% de A13 (AS1 e AS2, respetivamente), tendo sido utilizada uma dosagem de 0,8% sobre o peso do cimento, exceto na argamassa de referência sem adjuvante. Os resultados destes ensaios encontram-se nas Tabelas 15 e 16 e na Figura 15.

#### 4.3.1.1. Lenhosulfonatos

Tabela 15 – Valores de espalhamento obtidos para as argamassas de referência AC, AS1 e AS2 aos 7, 30 e 60 minutos, com A/C de 0,48 (exceto na argamassa de referência AC onde A/C=0,50).

	AC	AS1	AS2
Aos 7 min. /mm	171	173	170

Tabela 16 – Valores de tempo obtidos para o início, fim e tempo de presa para as argamassas de referência, AC, AS1 e AS2, com A/C de 0,48 (exceto na argamassa de referência AC onde A/C=0,50).

	AC	AS1	AS2
Início de presa /min	150-165	435-450	360-375
Fim de presa /min	455-470	510-525	435-450
Tempo de presa /min	305	75	75

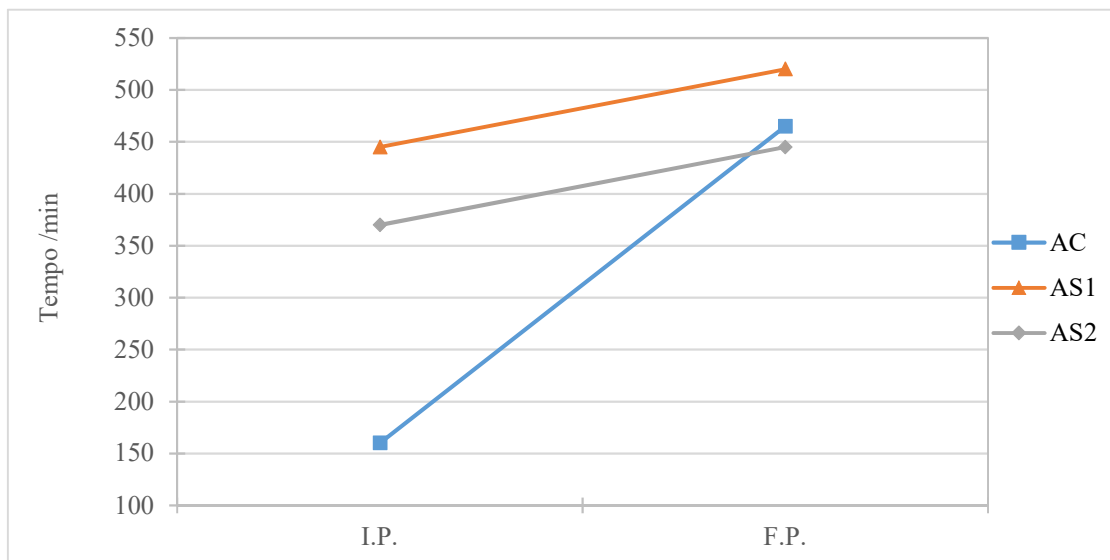


Figura 15 – Representação gráfica do início e fim de presa, das argamassas AC, AS1 e AS2.

Os ensaios em argamassa de AS1 e AS2, serviram somente para analisar o efeito da adição do A13 no retardamento da presa. Através da análise da Tabela 16, e observando a Figura 15, é possível constatar que a adição do A13 ao lenhosulfonato não retarda significativamente a presa, sendo os tempos de presa da AS1 e da AS2 semelhantes. Em relação ao espalhamento, não existem alterações consideráveis nos resultados quando se adiciona A13 à matéria-prima.

#### 4.3.1.2. Adjuvantes

Na fase seguinte, foram também testados em argamassa, o produto padrão e as três formulações apresentadas na Tabela 14, tendo sido alterada a dosagem de adjuvante para 1%. Os resultados destes ensaios encontram-se nas Tabelas 17 a 18 e nas Figuras 16 a 17.

Tabela 17 - Valores de espalhamento obtidos para o produto padrão e alternativas aos 7, 30 e 60 minutos, para um A/C de 0,48.

	Padrão	V1	V2	V3
Aos 7 min. /mm	173	188	177	184
Aos 30 min. /mm	154	164	166	164
Aos 60 min. /mm	146	159	159	153

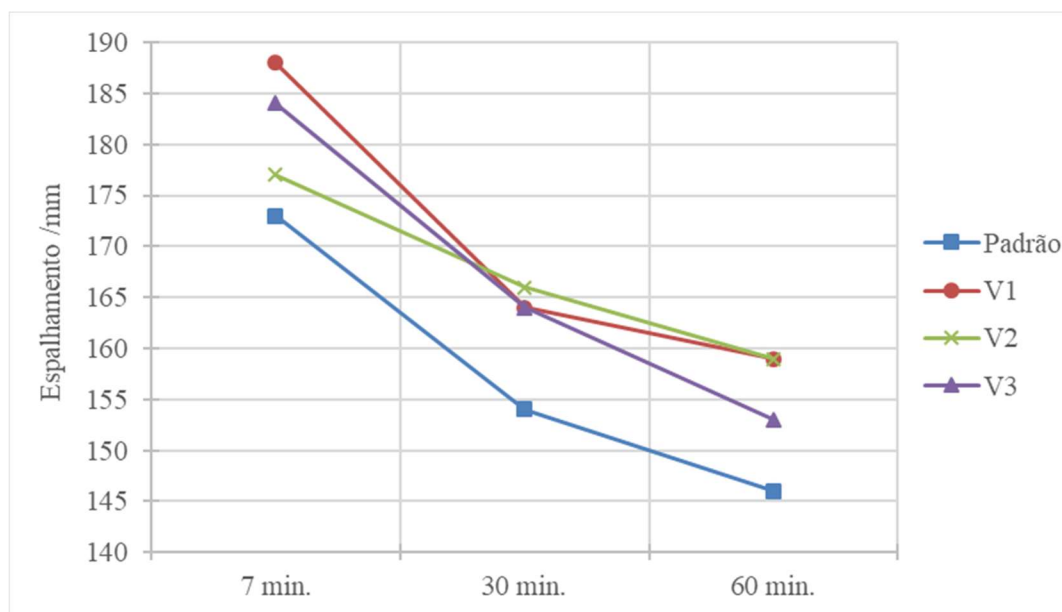


Figura 16 – Representação gráfica do ensaio de espalhamento do adjuvante padrão e das formulações V1, V2 e V3.

Analisando a Tabela 17 e a Figura 16, é possível concluir que as 3 formulações apresentam melhores resultados que o padrão no que toca ao espalhamento da argamassa, no entanto as V1 e V3 começam com um espalhamento maior, e as V1 e V2, ao fim de uma hora, têm o mesmo espalhamento.

Tabela 18 - Valores de início, fim e tempo de presa obtidos para o produto padrão e alternativas, com A/C de 0,48.

	Padrão	V1	V2	V3
Início de presa /min	525-540	540-555	540-555	570-585
Fim de presa /min	600-615	630-645	675-690	660-675
Tempo de presa /min	75	90	135	90



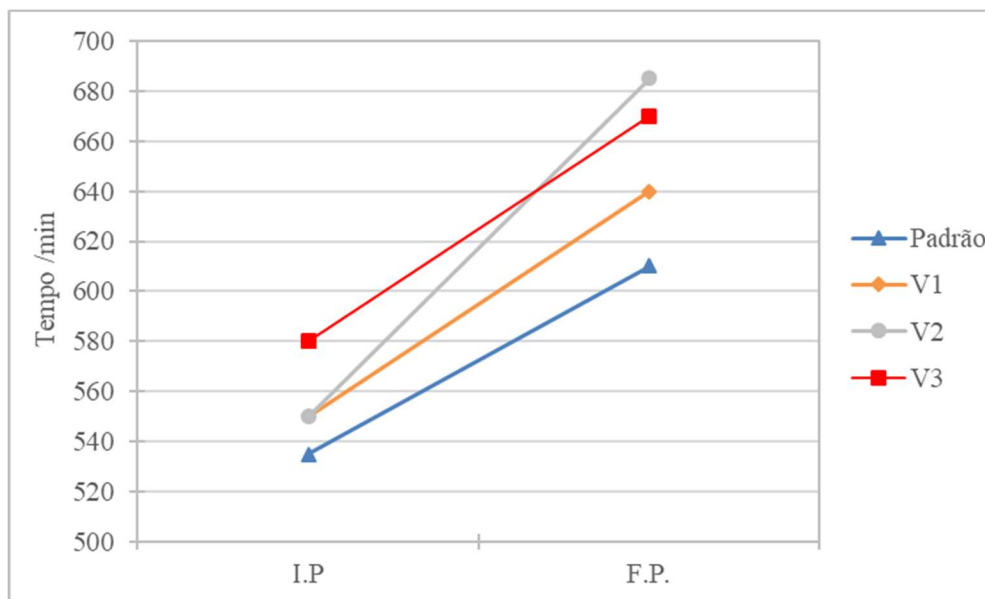


Figura 17 - Representação gráfica do início e fim de presa, do adjuvante padrão e das alternativas V1, V2 e V3.

Com a análise da Tabela 18, e observando a Figura 17, constata-se que a V1 e V2 iniciam a presa ao mesmo tempo, apesar da última ter maior tempo de presa. A V3 começa a presa mais tarde, mas tem o mesmo tempo de presa da V1. Posto isto, é possível concluir que, em termos de presa, todas as formulações obtêm resultados superiores em comparação com o adjuvante padrão.

#### 4.3.2. Ensaio em betão

Uma vez ensaiadas as novas formulações em argamassa, passou-se para os ensaios em betão. Inicialmente foi testado o produto padrão e a formulação V1, tendo sido realizado o ensaio de abaixamento em betão fresco (Tabela 19). No entanto, durante a amassadura constatou-se que a V1 plastifica mais (tem maior espalhamento) que o adjuvante padrão, tendo-se observado que a amassadura aparentava ter mais ar do que o padrão, porém não foi realizado o ensaio de teor de ar em fresco uma vez que o objetivo passava por ver a sua performance ao nível da plastificação. Seguidamente, foram realizadas mais três composições, nomeadamente o produto padrão e as formulações V2 e V3, onde para além de ter sido realizado o ensaio de abaixamento também se mediu o teor de ar em betão fresco. Os resultados obtidos para as 5 composições encontram-se na Tabela 19.

Mais tarde, para analisar o efeito do adjuvante em diferentes cimentos, foram também produzidas 2 amassaduras com o adjuvante padrão e a formulação V3, com cimento do tipo II/A-L 42,5 R proveniente de Alhandra (Tabela 19). Na Figura 18 é possível observar a representação gráfica dos resultados obtidos nos ensaios de abaixamento das 7 amassaduras.

Tabela 19 – Percentagens de adjuvante adicionado sobre o peso do ligante, valores de razão água-ligante, resultados dos ensaios de abaixamento, teor de ar e resistências à compressão para as 5 amassaduras feitas com cimento de Souselas e 2 amassaduras com cimento de Alhandra (a cinzento).

Nº	Adjuvante 1	PL (%)	A/L	Tipo de cimento	Abaixamento (mm)			TA (%)	Resistências à compressão (MPa)			
					12 min	30 min	60 min		24h	2d	7d	28d
1	Padrão	1,0	0,51	CS	190	150	135	-	7,0	17,9	27,4	42,4
2	V1	1,0	0,51	CS	210	200	180	-	4,7	16,2	25,9	39,4
3	Padrão	1,0	0,52	CS	190	160	135	4,6	8,4	17,3	25,7	36,8
4	V2	1,0	0,52	CS	170	170	110	4,4	7,4	16,9	26,2	36,7
5	V3	1,0	0,52	CS	195	170	135	4,5	7,6	17,2	24,9	36,4
6	Padrão	1,0	0,50	CA	180	145	100	4,4	3,7	14,9	27,3	38,4
7	V3	1,0	0,50	CA	180	130	95	4,0	3,7	14,8	27,4	39,4

Os desvios associados às medições nos ensaios de abaixamento e de resistências à compressão das amassaduras referidas na Tabela 19, podem atingir valores até 6% e 5%, respetivamente.

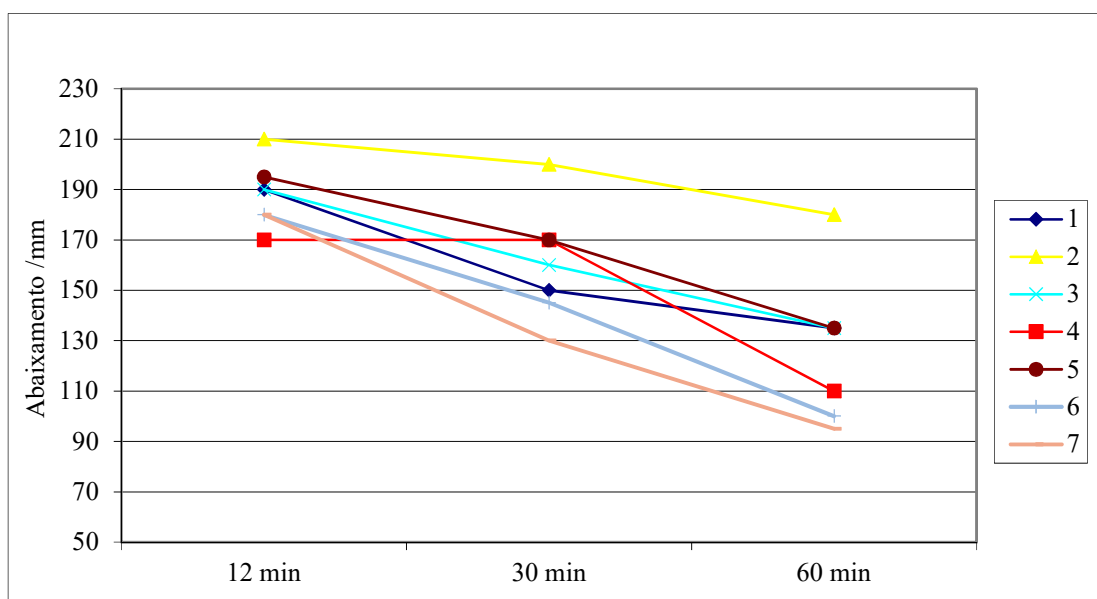


Figura 18 – Representação gráfica dos resultados obtidos nos ensaios de abaixamento das composições 1 a 7 de betão, mencionadas na Tabela 19.

Através da análise da Tabela 19, e comparando os resultados obtidos no abaixamento das 3 formulações testadas com o mesmo tipo de cimento, constata-se que na manutenção da trabalhabilidade a V2 é a que obtém piores resultados, ou seja, aos 12 minutos tem 170 mm de abaixamento e termina com uma diferença de 25 mm em relação ao respetivo padrão. Relativamente às resistências à compressão, a V1 é a alternativa mais fraca às 24h, quando comparada com as restantes. A fase seguinte passou por excluir a V1 devido ao seu custo de material ser ligeiramente mais elevado, quando comparada com a V2 e V3. Para além disso a V2 também foi excluída devido à baixa manutenção da trabalhabilidade em comparação com a V3, e também por ter um custo de material ligeiramente mais alto que a V3.

Comparando as amassaduras 3, 5, 6 e 7, observa-se que a V3 acompanha os resultados do seu padrão, tanto ao nível do abaixamento como das resistências à compressão. Observa-se que com o cimento de Alhandra se obtém resistências um pouco mais elevadas aos 28 dias, sendo que a amassadura com V3 é ligeiramente melhor que o respetivo padrão. No entanto, em termos de abaixamento, as amassaduras com cimento de Alhandra têm menor manutenção da trabalhabilidade, relativamente às amassaduras com cimento proveniente de Souselas.

Por fim, e tendo como objetivo avaliar a performance da V3 em sinergia (ação combinada de 2 ou mais adjuvantes, cujo resultado final é mais eficiente relativamente aos resultados que se observariam com a adição de apenas um adjuvante), foram produzidas 4 amassaduras. O segundo adjuvante da sinergia (Adjuvante 2) é um superplastificante, que irá reduzir a quantidade de água necessária na amassadura e aumentar as resistências. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 20. Na Figura 19 é possível observar em gráfico os resultados obtidos nos ensaios de abaixamento das composições 8 a 11 de betão.

Tabela 20 - Comparação entre as amassaduras produzidas com sinergia entre o adjuvante a testar (padrão e V3) e um superplastificante, utilizando 2 tipos de cimento, Souselas (a cinzento) e Alhandra.

Nº	Adjuvante 1	PL (%)	Adjuvante 2	PL (%)	A/L	Tipo de cimento	Abaixamento (mm)			TA (%)	Resistências à compressão (MPa)			
							12 min	30 min	60 min		24h	2d	7d	28d
8	Padrão	0,5	Superplastificante	0,5	0,45	CS	190	150	130	5,8	18,4	25,3	33,4	49,7
9	V3	0,5	Superplastificante	0,5	0,45	CS	190	140	125	5,6	18,2	23,8	34,3	48,9
10	Padrão	0,5	Superplastificante	0,5	0,44	CA	200	115	80	6,0	11,4	23,1	34,9	49,3
11	V3	0,5	Superplastificante	0,5	0,44	CA	200	100	80	6,0	11,5	23,5	34,9	48,6

Os desvios associados às medições nos ensaios de abaixamento e de resistências à compressão das amassaduras referidas na Tabela 20, podem atingir valores até 7% e 3%, respetivamente.

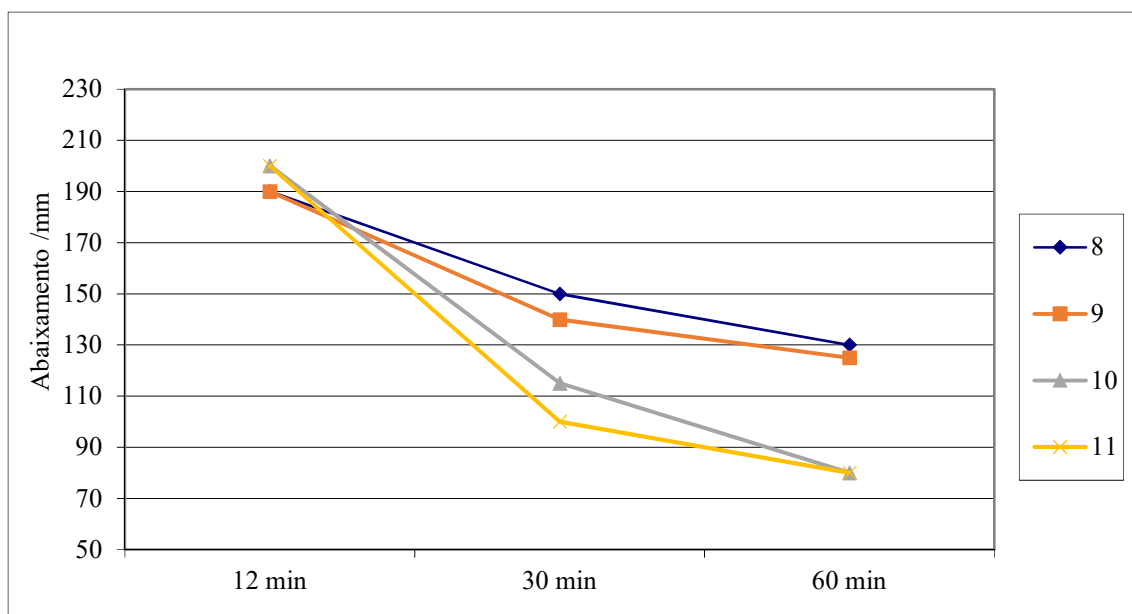


Figura 19 – Resultados obtidos nos ensaios de abaixamento das composições 8 a 11 de betão, mencionadas na Tabela 20.

Analisando a Tabela 20, conclui-se que a V3 obtém resultados semelhantes ao padrão, tanto em termos de espalhamento como de resistências à compressão. É possível observar que as amassaduras com cimento proveniente de Alhandra têm menor manutenção da trabalhabilidade, comparando com as amassaduras com cimento de Souselas, apesar de

inicialmente se verificar maior abaixamento. Relativamente aos ensaios de determinação do teor de ar em betão fresco, constata-se que a troca de cimento não altera significativamente os valores do teor de ar.

#### 4.3.3. Ensaio de estabilidade da formulação V3

Como ensaio complementar, foram ainda realizados testes de estabilidade no frio e quente, para verificar se ocorria formação de precipitado quando a solução está sujeita a variações de temperatura. Para tal, duas amostras de 300 g do produto alternativo escolhido, V3, foram colocadas separadamente na estufa (a +60°C) e no frigorífico (a +5°C), durante 72h em frascos de vidro. Passado esse tempo, retiraram-se as amostras dos locais e verificou-se que nenhuma delas apresentava precipitado. Nas 24h seguintes, as amostras foram colocadas à temperatura ambiente, tendo sido controladas ao longo do tempo, não havendo qualquer alteração em ambas. Com este resultado pode-se concluir que a solução é estável, dentro da gama de temperaturas em que foi ensaiada.



## 5. Conclusão

Os resultados deste estudo permitiram identificar a origem dos precipitados que se formam no produto final de um adjuvante produzido pela Sika Portugal, S.A. Estes são constituídos por derivados de ácido elágico e os seus adutos com lenhosulfonatos e açúcares presentes no licor grosso.

Com os precipitados identificados passou-se para a otimização da formulação do adjuvante. Sabendo que os valores de HLB dos surfactantes utilizados pela empresa corresponde a 7,2 (ocorre flutuação) e 19,2 (ocorre sedimentação), recorreu-se ao balanço hidrofílico-lipofílico para determinar os valores de HLB dos possíveis surfactantes não iónicos alternativos, de modo a que houvesse estabilização da solução. Após vários testes, foi possível identificar que o valor de HLB de 13,4 corresponde ao valor limite entre a flutuação e sedimentação do precipitado, no entanto não se obteve nenhum resultado satisfatório. Posto isto, ponderou-se o estudo de surfatantes catiónicos ou então a adição de um composto que estabilizasse a solução. Uma vez que, os valores de pKa dos grupos fenólicos do ácido elágico sofrem ionização parcial entre 5,0 e 6,5, optou-se por adicionar um composto que aumente o pH da solução (A13), para valores entre 5,0 e 6,5, tendo-se obtido a estabilização da solução, não havendo formação de precipitado, sendo esta a alternativa mais económica em comparação com os surfactantes catiónicos.

Tendo-se atingido o objetivo desta tese, a otimização da formulação de um adjuvante sem formação de precipitados no produto, exploraram-se outras alternativas ligeiramente mais económicas. Após a realização de ensaios em argamassa concluiu-se que a adição do composto encarregue de aumentar o pH não interfere no tempo de presa. Passando para os ensaios em betão, tendo sido testadas 3 alternativas, concluiu-se que a formulação V3 era a que obtinha melhores resultados em betão, tendo em conta o fator custo/performance. Para confirmar estes valores foram produzidas amassaduras com troca de cimento e em sinergia, para a formulação V3 e padrão, de onde foi possível concluir que, mais uma vez, a formulação V3 acompanha os resultados da formulação do adjuvante padrão, com a vantagem de ser a alternativa mais económica.

Por fim, com a realização dos testes de estabilidade pode-se concluir que a alternativa escolhida, V3, resolve o problema de instabilidade, sendo estável na gama de temperaturas em que foi ensaiada.

Como sugestão para a continuação do estudo deste adjuvante, podem ser efetuados testes suplementares para o ajuste mais preciso de uma formulação alternativa às apresentadas nesta dissertação. Com este estudo mais aprofundado pretende-se que a resolução do problema não envolva um custo adicional no produto e, se possível, obter melhores resultados em betão, uma vez que a V1 resolve o problema de instabilidade da solução, mas tem um custo superior ao adjuvante padrão, e a V2 e V3 serviram como testes iniciais para um possível ajuste da formulação (com o intuito de igualar o custo ao do padrão). Relativamente ao aumento da temperatura quando se adiciona A13 ao produto, sugere-se a realização de testes para analisar se a variação da temperatura é significativa quando se produz o adjuvante em grande quantidade, e se eventualmente pode afetar a produção do mesmo, nomeadamente em termos de equipamentos.



## 6. Bibliografia

- [1] M. E. M. Almeida, *A “Vida” dos Materiais e os Materiais e a Vida*. Lisboa: MediaLand, Lda., 2011.
- [2] “Estudo Sectores Portugal basic da DBK- Cimento e Betão Pronto.”, Informa D&B, 3<sup>rd</sup> ed., Lisboa, pp. 1–2, 2015.
- [3] “Estudo Sectores Portugal basic da DBK- Cimento e Betão Pronto.”, Informa D&B, 4<sup>th</sup> ed., Lisboa, pp. 1–2, 2016.
- [4] M. S. Eglinton, *Concrete and its chemical behaviour*, 1<sup>st</sup> ed. London: Thomas Telford Ltd, 1987.
- [5] “Sika Portugal | Sika Portugal SA.” [Online]. Available: <http://prt.sika.com/>. [Accessed: 07-Nov-2016].
- [6] D. V. Evtuguin, “Sulphite Pulping” in *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook*, 1<sup>st</sup> ed., N. Belgacem and A. Pizzi, Eds. Beverly: Wiley-Scrivener, 2016, pp. 225–244.
- [7] H. Sixta, “Chemical Pulping Processes” in *Handbook of pulp*, 1<sup>st</sup> ed., H. Sixta, Ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 392–415.
- [8] E. Sjöström, “Lignin” in *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, 1<sup>st</sup> ed., New York: Academic Press, 1981, pp. 104–124.
- [9] A. P. Marques, D. V. Evtuguin, S. Magina, F. M. L. Amado, and A. Prates, “Chemical Composition of Spent Liquors from Acidic Magnesium–Based Sulphite Pulping of *Eucalyptus globulus*”, *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 29, no. 4, pp. 322–336, 2009.
- [10] J. Lora, “Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications” in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1<sup>st</sup> ed., M. N. Belgacem and A. Gandini, Eds. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2008, pp. 225–241.
- [11] J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, Eds., “Lignin”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol 15*. John Wiley & Sons, Inc., New York, pp. 268–289, 1995.
- [12] A. P. S. Marques, “Caracterização e Transformação de Lenhosulfonatos de *Eucalyptus Globulus*”, Tese de Doutoramento de Química, Universidade de Aveiro, 2011.
- [13] J. Schlumpf, B. Bicher, and O. Schwoon, *Sika Concrete Handbook*, 3<sup>rd</sup> ed. Zürich:

- Sika AG, 2013.
- [14] M. V. C. Barbosa, “O betão : Definição , caracterização e propriedades”, Tese de Mestrado de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2013.
- [15] “Formação em Betão e adjuvantes”, Sika Academy - Sika Portugal, SA, 2012.
- [16] “Manual de Construção da CIMPOR”, CIMPOR, Indústria de Cimentos, S.A., Lisboa, pp. 1–26.
- [17] N. Varela and F. S. Vieira, “Cimento: Uma matéria-prima essencial no fabrico de argamassas” in *1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção*, 2005, pp. 1–11.
- [18] *Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes*. Instituto Português da Qualidade, NP EN 197-1, 2012.
- [19] *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, NP EN 1008, 2003.
- [20] *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Parte 2: Adjuvantes para betão. Definições, requisitos, conformidade, marcação e etiquetagem*. Instituto Português da Qualidade, NP EN 934-2+A1:2012, 2009.
- [21] W. C. Griffin, “Calculation of HLB values of non-ionic surfactants.”, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 4, no. 5, pp. 249–256, 1954.
- [22] W. C. Griffin, “Classification of surface-active agents by ‘HLB’.”, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 311–326, 1949.
- [23] J. T. Davies, “A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent.” in *Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces. Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity*, 1957, pp. 426–438.
- [24] H. M. A. R. Silva, M. P. M. C. Rodrigues, and M. I. Eusébio, *Espetroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) - Fundamentos e Aplicação na Caracterização de Materiais de Construção*, 1<sup>st</sup> ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2007.
- [25] *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Métodos de ensaio. Parte 8: Determinação do teor de resíduo seco*. Instituto Português da Qualidade, NP EN 480-8, 2012.

- [26] *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Métodos de ensaio. Parte 1: Betão de referência e argamassa de referência para ensaio.* Instituto Português da Qualidade, NP EN 480-1, 2014.
- [27] *Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement.* ASTM International, ASTM C230, 2014.
- [28] *Adjuvantes para betão, argamassa e caldas de injeção. Métodos de ensaio. Parte 2: Determinação do tempo de presa.* Instituto Português da Qualidade, NP EN 480-2, 2007.
- [29] *Ensaio do betão fresco. Parte 2: Ensaio de abaixamento.* Instituto Português da Qualidade, NP EN 12350-2, 2009.
- [30] *Ensaio do betão fresco. Parte 7: Determinação do teor de ar. Métodos pressiométricos.* Instituto Português da Qualidade, NP EN 12350-7, 2009.
- [31] *Ensaio do betão endurecido. Parte 2: Execução e cura dos provetes para ensaios de resistência mecânica.* Instituto Português da Qualidade, NP EN 12390-2, 2009.
- [32] *Ensaio do betão endurecido. Parte 3: Resistência à compressão de provetes.* Instituto Português da Qualidade, NP EN 12390-3, 2011.
- [33] “Oxalic Acid, Dihydrate Infrared Spectrum,” *NIST Chemistry WebBook*. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry>. [Accessed: 30-May-2017].
- [34] A. P. Marques, D. V. Evtuguin, S. Magina, F. M. L. Amado, and A. Prates, “Structure of Lignosulphonates from Acidic Magnesium-Based Sulphite Pulping of *Eucalyptus globulus*”, *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 29, no. 4, pp. 337–357, 2009.
- [35] A. Z. Simić, T. Ž. Verbić, M. N. Sentić, M. P. Vojić, I. O. Juranić, and D. D. Manojlović, “Study of ellagic acid electro-oxidation mechanism”, *Monatshefte für Chemie*, vol. 144, no. 2, pp. 121–128, 2012.



## 7. Apêndices

### 7.1. Apêndice A - Caracterização de amostras: espectros obtidos por análise FTIR

Da Figura 20 à Figura 25 encontram-se os espectros de amostras analisadas por FTIR-ATR, no modo de transmitância de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , tendo sido realizados 64 varrimentos para cada amostra, exceto os espectros das amostras D, A4 e A5 onde foram realizados 128 varrimentos.

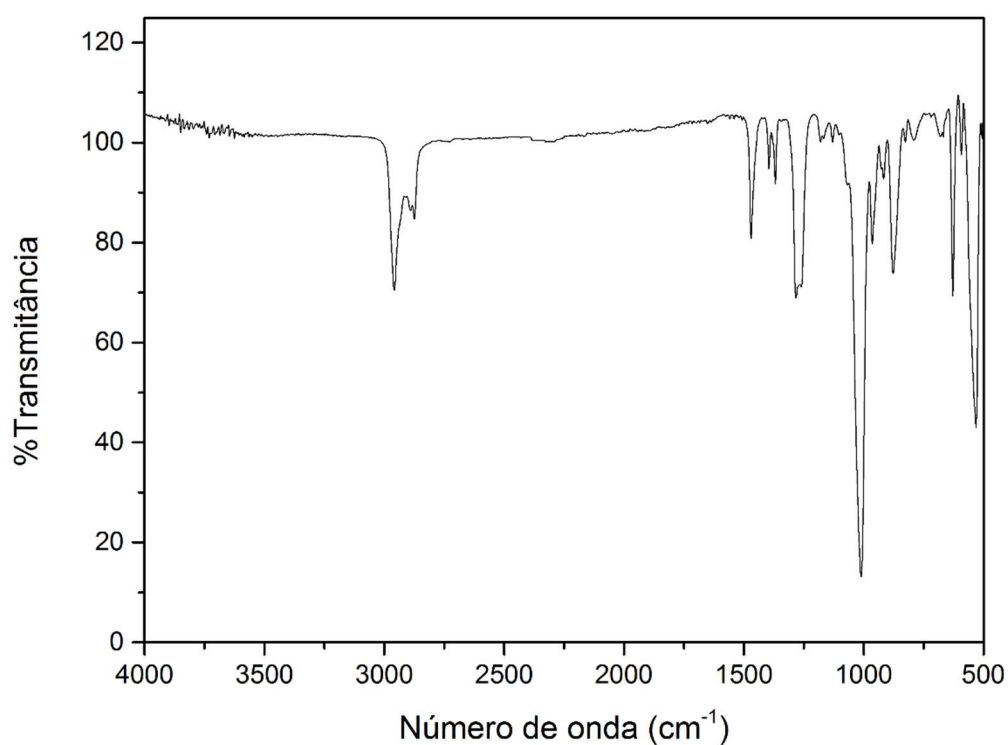


Figura 20 – Espectro obtido para o A4.

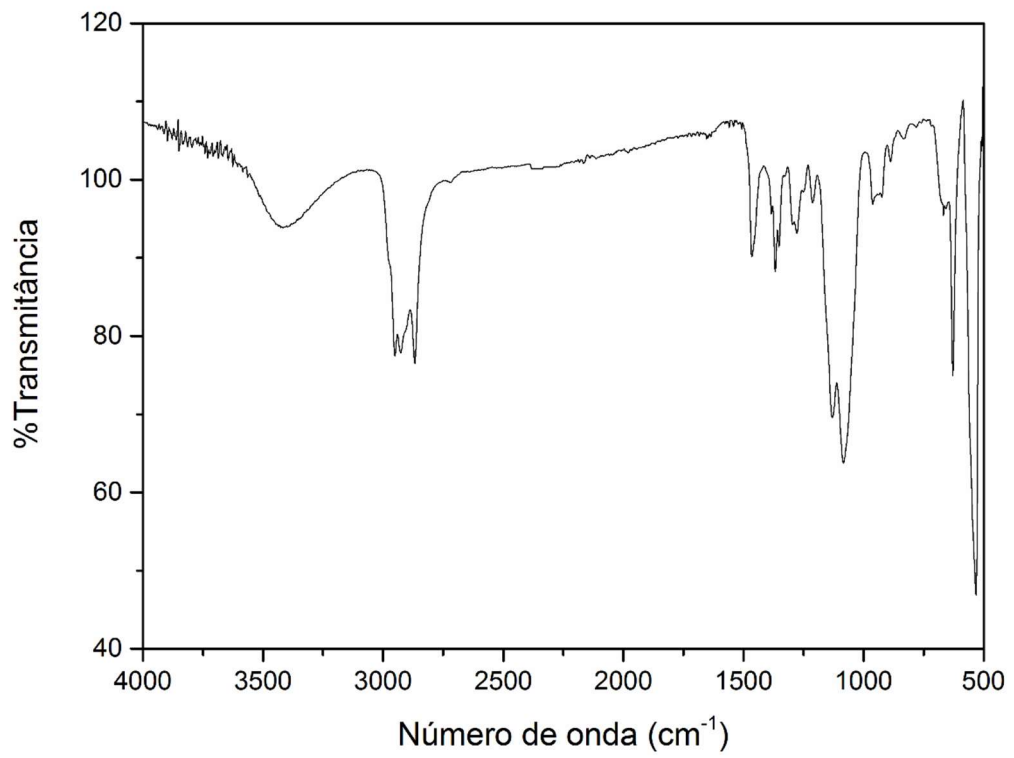


Figura 21 – Espectro obtido para o A5.

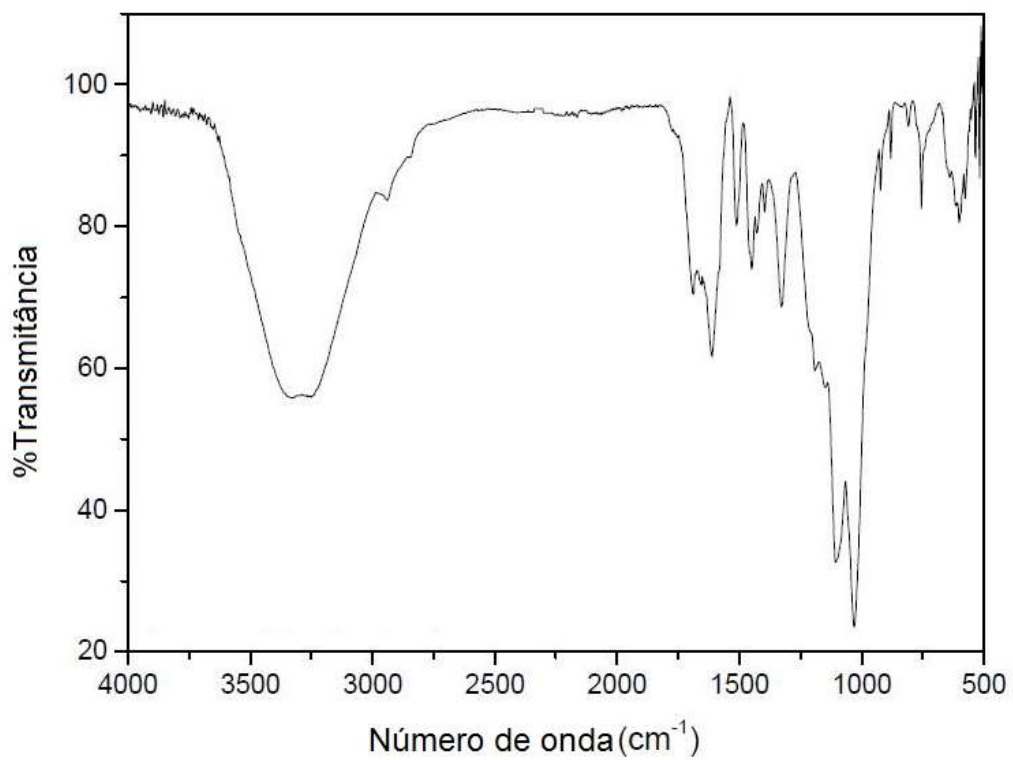


Figura 22 – Espectro obtido para a amostra A.

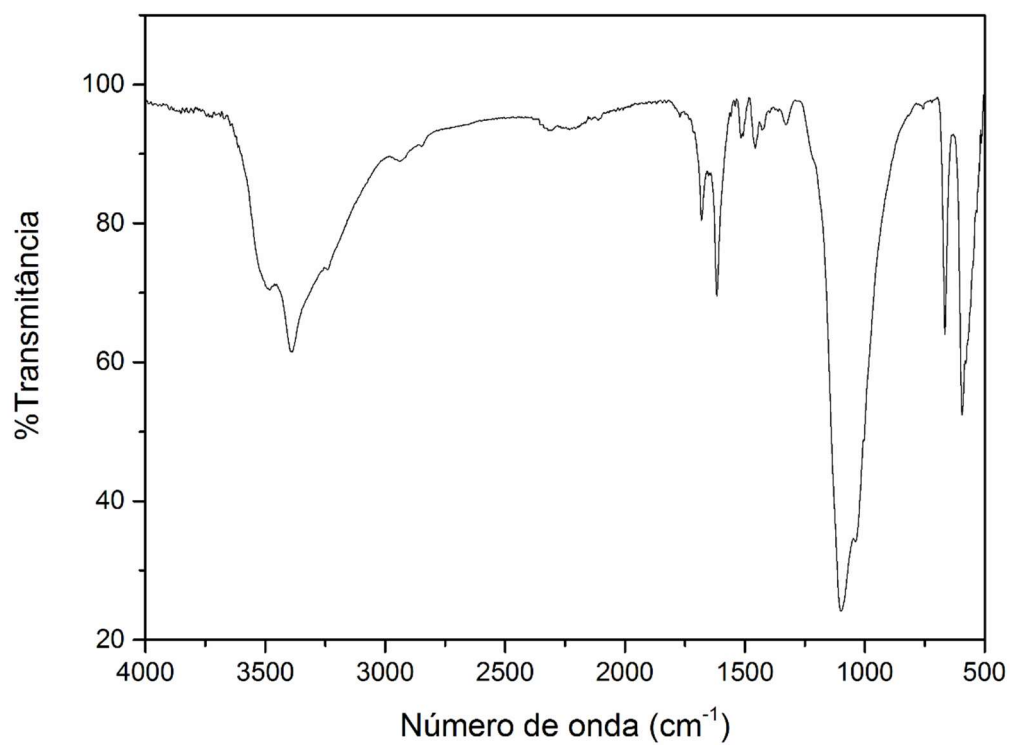


Figura 23 – Espectro obtido para a amostra B.

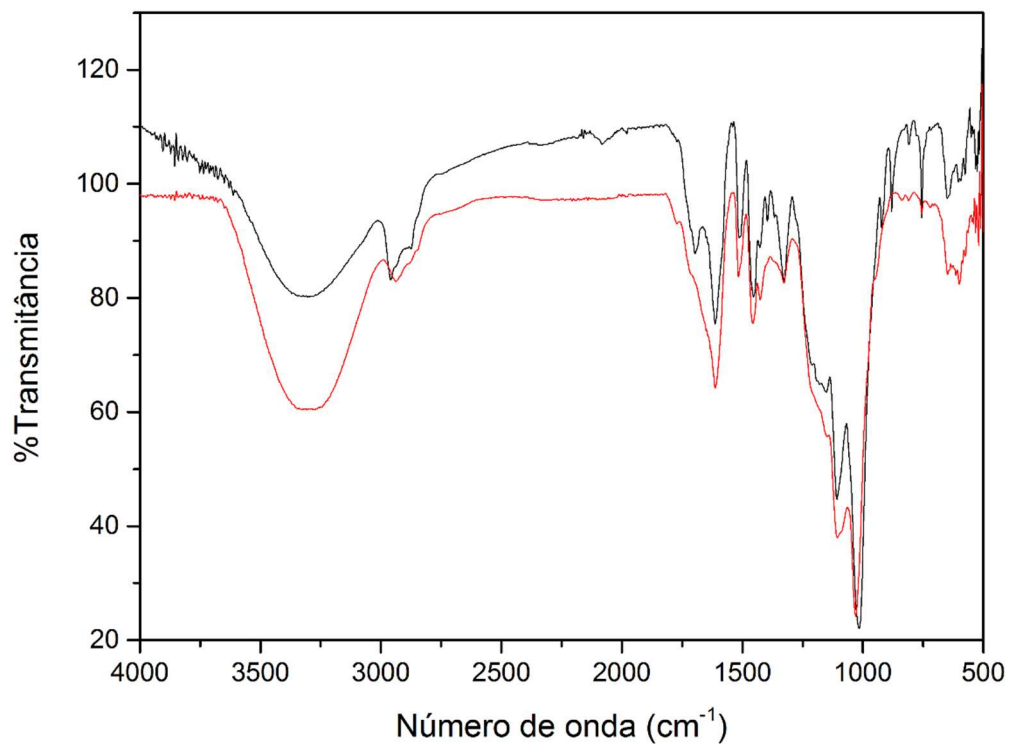


Figura 24 – Espectro obtido para a amostra C (a vermelho) e D (a preto).

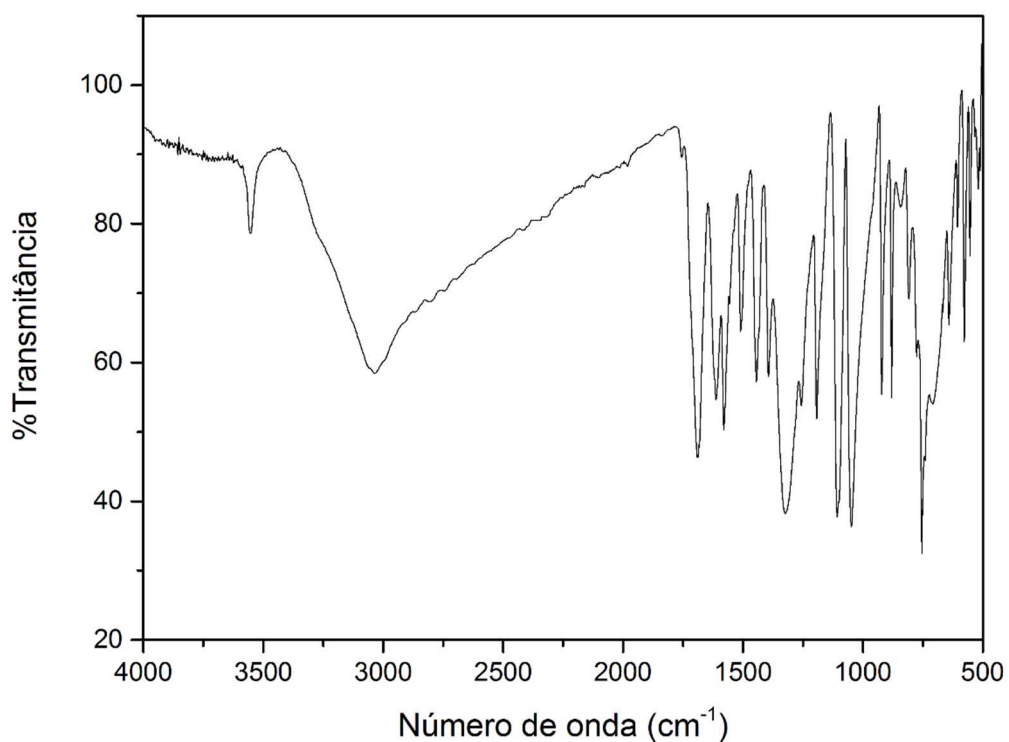


Figura 25 – Espectro obtido para a amostra E.

## 7.2. Apêndice B - Equipamentos utilizados

Neste apêndice é possível encontrar imagens dos equipamentos utilizados durante a realização do estágio na Sika, bem como alguns ensaios realizados.

### 7.2.1. Ensaios em argamassa

Para os ensaios em argamassa utilizou-se o misturador na amassadura das argamassas, como é possível observar nas Figuras 26 e 27.





Figura 26 – Misturador utilizado na amassadura das argamassas.



Figura 27 – Realização de um ensaio em argamassa.

Foi utilizado também o penetrómetro automático para auxiliar na determinação do início de presa das argamassas. Este equipamento encontra-se representado na Figura 28. É de salientar que este equipamento serve somente como auxílio, uma vez que este não é exato na determinação dos tempos de presa.



Figura 28 – Penetrómetro automático utilizado para prever o tempo de início de presa das argamassas.

Para determinação do início e fim de presa das argamassas foi utilizada a agulha de *Vicat*, como está representado na Figura 29, onde é possível observar, no topo, o cilindro envolvido na folha de registo das penetrações efetuadas.

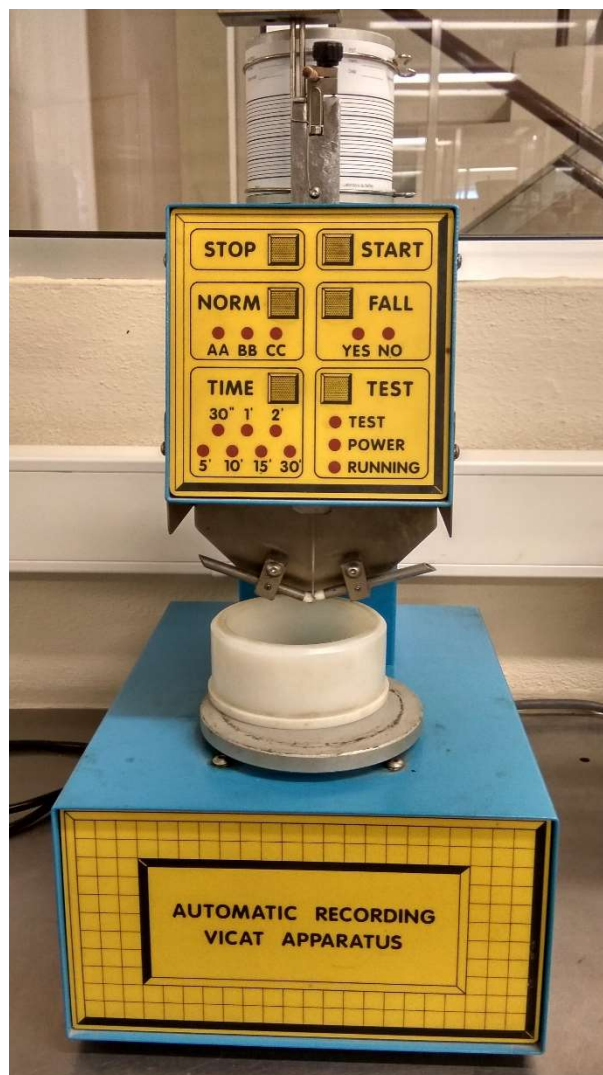


Figura 29 – Equipamento utilizado na determinação dos tempos de início e fim de presa das argamassas.

Para o ensaio de espalhamento foi utilizada a mesa de espalhamento representada na Figura 30, onde é possível observar também o cone e o pilão utilizados neste ensaio. Na Figura 31 é possível observar o ensaio em execução.



Figura 30 – Mesa de espalhamento utilizada no ensaio de espalhamento de argamassas, juntamente com o cone e o pilão.



Figura 31 – Realização do ensaio de espalhamento de argamassa.

#### 7.2.2. Ensaio em betão

Após a realização dos ensaios em argamassa, passou-se para os ensaios em betão. Nesta etapa foi utilizado o misturador com capacidade total de 50 L, representado na Figura 32. Nas Figuras 33 e 34 é possível observar o ensaio em execução.



Figura 32 – Misturador utilizado na amassadura do betão.



Figura 33 – Execução de um ensaio de betão, momento que se se adiciona parte da água aos agregados da amassadura.



Figura 34 – Execução de um ensaio de betão, momento em que se adiciona o ligante (cimento e cinzas volantes) à amassadura.

Para os ensaios em betão fresco, foi utilizado o cone de *Abrams* no ensaio de abaixamento, representado na Figura 35, e nas Figuras 36 e 37 é possível observar o ensaio em execução. O aerómetro utilizado para o ensaio de medição do teor de ar em betão fresco, encontra-se representado na Figura 38.



Figura 35 – Cone de *Abrams*, utilizado no ensaio de abaixamento em betão fresco, juntamente com a respetiva base, o pilão e a escala.



Figura 36 – Execução do ensaio de abaixamento, momento em que se retira o cone de *Abrams*.



Figura 37 – Execução do ensaio de abaixamento em betão fresco, momento de medição do abaixamento.



Figura 38 – Aerómetro, equipamento utilizado para medir o teor de ar em betão fresco.

Uma vez realizados os ensaios em betão fresco, foi necessário preparar os provetes de betão para mais tarde realizar os ensaios em betão endurecido. Na Figura 39 é possível observar um dos moldes cúbicos utilizados, sendo que depois são desmoldados e os provetes são guardados na câmara de cura, como se pode observar na Figura 40.

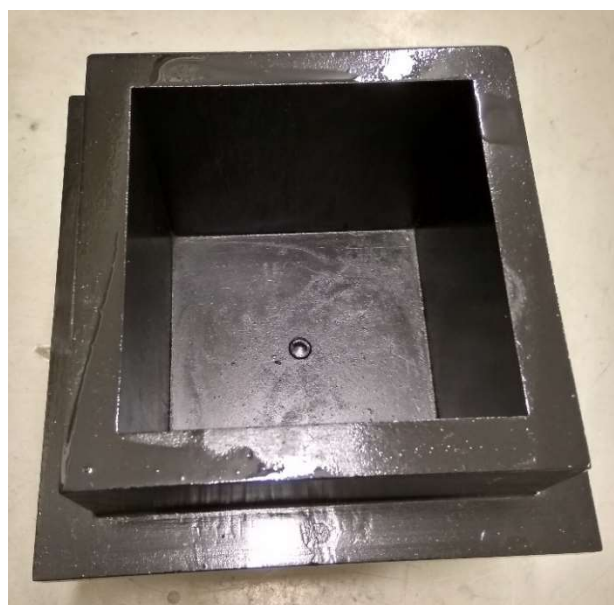


Figura 39 – Molde cúbico utilizado para provetes de betão.





Figura 40 – Câmara de cura onde se guardam os provetes cúbicos de betão até à data de ensaio.

Para realizar os ensaios de tensão de rotura à compressão, às 24h, 2, 7 e 28 dias, o provete cúbico de betão é introduzido na prensa, como se pode observar na Figura 41.



Figura 41 – Prensa utilizada nos ensaios de tensão de rotura à compressão, onde o provete é introduzido dentro do equipamento. Do lado direito da imagem é possível observar no topo, onde são feitos os registos da força e tensão de rotura, e mais abaixo (rodeado a branco) situa-se o manípulo hidráulico.