



**Universidade de
Aveiro
2020**

Departamento de Química

**Sara Marques
Fragoso**

**Estudo de adjuvantes orgânicos no impacto de
aderências em argamassas-cola**



**Sara Marques
Fragoso**

**Estudo de adjuvantes orgânicos no impacto de
aderências em argamassas-cola**

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 Doutor Maria Elizabete Jorge Vieira da Costa, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e co-supervisão de Luís Silva (Diretor I&D Grupo Saint-Gobain para a Atividade de Colagem e Betumação de Cerâmica que ocupa, Weber Saint-Gobain)

Aos meus avós

o júri

presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

vogais

Professora Doutora Maria Isabel Morais Torres

Professora Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa

Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

agradecimentos

No final deste percurso, gostaria de agradecer a todos aqueles que me acompanharam e fizeram esta dissertação possível.

À minha orientadora, Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira Costa, a minha sincera gratidão pela transmissão de conhecimento e dicas que foram imprescindíveis à realização da tese.

Ao meu orientador, Eng.º Luís Silva, o meu agradecimento pela constante disponibilidade em me orientar e transmitir os seus vastos conhecimentos.

À empresa Saint-Gobain Weber agradeço o acolhimento, a oportunidade e a garantia das condições necessárias para realizar a minha dissertação em ambiente empresarial, apesar da pandemia. Um obrigado aos colegas de laboratório da SGW, com os quais tive o gosto de trabalhar e conviver, pela ajuda e ensinamentos. Em particular, ao António Sousa, à D.ª Glória e à Vera Fernandes.

À Dayana Sierra e ao Eng.º Artur pela disponibilidade na realização dos ensaios de FTIR e DRX.

Quero agradecer também às minhas melhores amigas Maria, Joana, Marta e Mariana por toda a amizade e apoio durante o meu percurso académico e por nunca deixarem de acreditar no meu potencial.

Aos meus pais, à minha querida irmã e ao meu namorado por me acalmarem nos meus momentos menos bons e por me apoiarem na realização da tese.

Por fim, o meu grande agradecimento aos meus avós que apesar de já não estarem presentes, parte da motivação e dedicação que tive ao longo do curso e que me permitiu adquirir conhecimentos foi porque sabia que os enchia de orgulho e felicidade.

palavras-chave

Cimento-cola; Aderência; Éter de celulose; Éter de amido; Poliacrilamida.

resumo

Os cimentos-cola são adesivos, usados na construção civil capazes de unir duas superfícies com naturezas químicas diferentes, que para além de ligantes hidráulicos, cargas minerais e aditivos, têm na sua composição adjuvantes, que que ainda em pequena percentagem, entre 0,01 e 0,7%, exercem um papel fundamental na utilização prática do cimento-cola, nomeadamente na sua aderência. Assim, este trabalho tem como objetivo perceber em que propriedades e de que modo estes adjuvantes interferem de forma a justificar o seu impacto nas aderências. Para o efeito, prepararam-se nove cimentos-cola em que se variaram os adjuvantes usados. Caracterizaram-se primeiramente os adjuvantes: realizou-se uma análise FTIR aos pós dos adjuvantes e uma análise reológica às soluções de base aquosa dos adjuvantes (usando o viscosímetro de Brookfield e o modelo matemático Power Law para ajuste dos resultados). A análise aos adjuvantes teve como objetivo estabelecer a possibilidade de se correlacionar as suas características a nível químico e reológico com o seu comportamento na matriz do cimento-cola. Os diferentes cimentos-cola foram caracterizados em termos de propriedades como poder molhante, transferência, resistência ao deslizamento, densidade, retenção de água e tempo de presa, por serem propriedades que influenciam a aderência e por se saber de antemão que são alteradas pela adição dos adjuvantes. Por fim, mediram-se as tensões de aderências iniciais, a força de adesão à tração após calor (70 °C) e imersão e o tempo aberto.

Os resultados referentes à análise FTIR dos adjuvantes evidenciaram que as diferenças a nível químico são diminutas. Porém, os estudos reológicos revelaram comportamentos com diferenças significativas.

Avaliaram-se as várias propriedades (essenciais e secundárias) das diferentes pastas adotadas procurando-se, sempre que possível e justificável, o estabelecimento de correlações que conduzissem à compreensão dos mecanismos de atuação dos adjuvantes. Desta forma, conclui-se que os adjuvantes influenciam as aderências e a resistência ao deslizamento pela sua ação em propriedades do cimento-cola. As aderências iniciais são superiores quando o adjuvante garante simultaneamente elevada retenção de água e densidade da pasta, ao passo que as aderências no tempo aberto são superiores quando os adjuvantes levam ao aumento do tempo de presa e a baixos valores de retenção de água. Relativamente à resistência ao deslizamento, este é superior quando o adjuvante tem menor capacidade de reter ar (maiores densidades).

Em conclusão, este trabalho revela que a utilização destes adjuvantes será sempre o resultado de compromisso uma vez que a sua atuação conduz geralmente a resultados antagónicos aos nível do interesse global. Por exemplo, pode conduzir a retenções de água elevadas, que se associam ao aumento do poder molhante e da aderência inicial, mas prejudicando o tempo aberto. Ou então, quando a sua atuação conduz ao aumento da densidade da pasta, associado aos casos com retenções de água menores, verifica-se o aumento da resistência ao deslizamento, mas também resulta uma diminuição da aderência inicial.

Keywords

Tile adhesives; Adherence; Cellulose ether; Starch ether; Polyacrylamide.

Abstract

Tile adhesives are adhesives used in civil construction, capable of joining two surfaces with different chemical natures, which in addition to hydraulic binders, mineral fillers and additives, have in their composition adjuvants, which despite being in a small percentage, among 0.01 and 0.7% have fundamental functions for the practical use of adhesive cements, namely adhesion. Thus, this work aims to identify the properties affected by adjuvants and to understand the way they are affected in order to justify the impact of adjuvants on adhesion. For this purpose, nine tile adhesives were prepared in which the only variation was the adjuvants used. Adjuvants were firstly characterized: FTIR analysis was performed to adjuvant powders and a rheological analysis was carried out to water-based solutions of the adjuvants (using the Brookfield viscometer and applying a mathematical model to adjust the Power Law). The different adhesive cements were characterized in terms of properties such as wetting power, transfer, slip resistance, paste density, water retention and setting time, because it is known in advance that are properties influence adherence and because they are altered by the addition of adjuvants. Finally, initial tensile adhesion strength, tensile adhesion strength after heat (70 °C) and water immersion and open time were measured.

Regarding the FTIR analysis of the adjuvants, it was found that the differences at the chemical level are small. However, behaviour significantly different were revealed by rheological studies.

Various properties (both essential and secondary) of the various tile adhesives pastes prepared were evaluated while trying to establish relationships between them, whenever possible, as a way of understanding the mechanisms underlying the role of adjuvants. Thus, it was concluded that adjuvants influence adhesions and the slip resistance through their effects on tile adhesive properties. The initial adhesions are superior when the adjuvant ensures simultaneously high values of water retention and density, while open time adhesion is superior when the adjuvants lead to the increase of the setting time and decrease of water retention. The slip resistance is greater when the adjuvants have less capacity to retain air (higher densities).

In conclusion, this work reveals that the use of this adjuvants will always be the result of a compromise since their performance generally leads to a conflict results at the level of global interest. For example, it lead to high water retentions, which are associated with an increase of wetting power and initial adhesions, but impairing open time. Or, when its performance leads to an increase in the paste density, associated with cases with less water retention, there is an increase in slip resistance, but it also results in a decrease in initial adhesions.



Índice

Índice de figuras.....	iii
Índice de tabelas.....	vii
Nomenclatura.....	ix
1. Enquadramento e objetivos.....	1
2. Revisão do estado de arte.....	3
2.1. Argamassa-cola.....	3
2.2. Cimento-cola.....	4
2.2.1. Ligante mineral - Cimento Portland.....	4
2.2.2. Agregados.....	11
2.2.3. Pó redispersível.....	11
2.2.4. Adjuvantes e aditivos.....	11
2.2.5. Água.....	12
2.2.6. Principais propriedades de um cimento-cola.....	12
2.3. Conceito de aderência.....	17
2.4. Adição de adjuvantes no cimento-cola.....	20
2.4.1. Éteres de celulose.....	21
2.4.2. Éteres de amido.....	23
2.4.3. Poliacrilamida.....	26
3. Procedimento Experimental.....	28
3.1. Caracterização dos adjuvantes.....	28
3.1.1. Análise FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier).....	28
3.1.2. Reologia dos adjuvantes em solução aquosa.....	28
3.2. Caracterização do cimento-cola.....	30
4. Análise e discussão de Resultados.....	35
4.1. Caracterização dos adjuvantes.....	35



4.1.1. Análise FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)	35
4.1.2. Reologia dos adjuvantes em solução aquosa.....	35
4.2. Caracterização do cimento-cola.....	36
4.2.1. %H ₂ O, retenção de água e densidade.....	37
4.2.2. Poder molhante, transferência e deslizamento	40
4.2.3. Tempo de presa	44
4.2.4. Avaliação das fases formadas durante a hidratação.....	44
4.2.5. Aderências	45
4.2.5.1. Aderência Inicial (7 e 14 dias de cura)	46
4.2.5.2. Aderência após Calor e Imersão	48
4.2.5.3. Tempo aberto, OT.....	50
5. Conclusões e recomendações futuras	55
Referências bibliográfica	57
A. Tratamento dos dados reológicos.....	61
B. Parte experimental e Procedimento experimental segundo a norma EN 12004-2:2017	64
C. Caracterização dos adjuvantes.....	68
D. Representações gráficas	76
E. %H ₂ O, retenção de água e densidade	77
G. Poder molhante, transferência e deslizamento	80
H. Tempo de presa.....	83
I. Avaliação das fases formadas durante a hidratação	84
J. Aderências.....	85



Índice de figuras

Figura 1.1- Aplicação do cimento-cola para aplicação de cerâmicos em parede (à esquerda) e em pavimentos (à direita).....	1
Figura 2.1-Representação esquemática da evolução do calor de hidratação durante o processo de hidratação do cimento (adaptado [13]).....	7
Figura 2.2- Representação esquemática dos diferentes períodos associados à hidratação do cimento na presença de gesso (adaptado [5])	8
Figura 2.3-Representação esquemática da estrutura C-S-H (adaptado [12])	9
Figura 2.4-Mecanismo de aderência a) ancoragem mecânica, b) interações e ligações químicas, c) atração electroestática, d) difusão (adaptado [28]).....	17
Figura 2.5- (a) Gota de solução numa superfície do substrato sólido em estado de equilíbrio, onde está representado o balanço das forças em equilíbrio de acordo com a equação Young (adaptado [31]) (b) variação do ângulo do contacto (adaptado [32]).....	19
Figura 2.6-Representação esquemática dos tipos de interações desenvolvidas entre ladrilhos e cimentos-cola, dependendo da absorção de água e porosidade do ladrilho a) ladrilho poroso que adsorve água -cimento-cola não modificado, b) ladrilho não poroso que não adsorve água - cimento-cola não modificado c) ladrilho poroso que adsorve água - cimento-cola modificado d) ladrilho não poroso que não adsorve água e cimento-cola modificado (adaptado [20])	20
Figura 2.7- Estrutura dos esteres de celulose mais usado na industria das argamassa a- hidroxilpropilmetilcelulose-HPMC, b- hidroxietilmetilcelulose-HEMC (adaptado [3]).....	21
Figura 2.8- Estrutura química da (a) amilose e da (b) amilopectina (adaptado [43]) ..	24
Figura 2.9- Efeito floculante do éter de amido tipo I e Tipo II (adaptado [45]).....	25
Figura 2.10- Reação entre a poliacrilamida e o OPC. Ligação entre o cimento e o polímero e reticulação do polímero por catiões da hidratação do cimento (adaptado [51])	26
Figura 3.1- Esquema da aplicação dos vidros para os ensaios do poder molhante e transferência e do estudo do deslizamento na placa com peça cerâmica	33
Figura 4.1- Resumo de questões de potencial dependência de propriedades da argamassa-cola e dos adjuvante (propriedades da solução aquosa dos adjuvantes assinaladas a azul escuro e propriedades do cimento-cola assinaladas a azul claro).....	37
Figura 4.2- Relação do poder molhante (%) com a capacidade de retenção de água (%) pela pasta do cimento-cola	41
Figura 4.3- Relação entre o deslizamento (mm) das peças cerâmicas com 200 g e 300 g com a densidade do cimento-cola (g/mL)	43



Figura 4.4- Aderência iniciais (N/mm ²) aos 7 e 14 dias de cura, aderência sob calor e em imersão (N/mm ²) e tempo aberto (20min e 30 min) (N/mm ²) das pastas em estudo	46
Figura 4.5- Variação da tensão de aderência (N/mm ²) após 14 dias de com a retenção de água (%)	47
Figura 4.6- Variação da tensão de aderência (N/mm ²) após 7 e 14 dias com a densidade da pasta (g/mL)	47
Figura 4.7- Variação das aderências (N/mm ²) do 7 ^o e 14 ^o dias com o tempo de presa inicial (h) à esquerda e com o tempo de presa final (h) à direita	48
Figura 4.8- Relação da tensão de aderência sob calor (N/mm ²) com a retenção de água (%)	49
Figura 4.9- Relação das aderências no tempo aberto 20 min e 30 min (N/mm ²) com a retenção de água (%)	51
Figura 4.10- Relação do tempo aberto aos 20 e 30 min (N/mm ²) com o tempo de presa inicial (h) (à esquerda) e com o tempo de presa final (h) (à direita)	52
Figura 4.11- Resumo de questões de potencial dependência de propriedades da argamassa-cola e dos adjuvante (propriedades da solução aquosa do adjuvante assinaladas a azul escuro e propriedades do cimento-cola assinaladas a azul claro) Nota: não são relações absolutas, cada propriedade depende de várias variáveis químicas e físicas da pasta do cimento-cola, pelo que as propriedades não dependem linearmente, havendo exceções	53
Figura A.1 Curvas reológicas obtidas pelo viscosímetro RVDV-E de Brookfield	62
Figura A.2 Logaritmação dos valores de tensão de cisalhamento vs. velocidade de spindle e respetiva linearização	63
Figura A.3 Logaritmação dos valores de tensão de cisalhamento vs. velocidade de spindle e respetiva linearização	63
Figura B.1-Preparação das soluções com o auxílio da misturadora da marca Raybery TURBOTEST 230V50Hz do tipo 331300	64
Figura B.2- Mesa compactador e copo metálico com volume conhecido para medição da densidade	64
Figura B.3- Sistema de filtração de vácuo(à esquerda) suporte poroso e papel de filtro (à direita)	65
Figura B.4- Molde para determinação tempo de presa	65
Figura B.5- Equipamentos Vicat usados	65
Figura B.6- Pesos de 2 Kg e 5 Kg.	65
Figura B.7- Peças cerâmicas de 200 g e 300 g usadas no teste de deslizamento.	66



Figura B.8- Esquema de colagem das peças cerâmicas	66
Figura B.9- Dinamómetro usado na extração dos ladrilhos	67
Figura B.10- Ilustração do tipo de rotura que pode ocorrer durante o ensaio de avaliação da aderência: 1-Disco metálico 2-Peça cerâmica 3- Cimento-cola 4-Suporte	68
Figura C.1- Espectro FTIR de éter de celulose a) Walocel 20000 b) Walocel 70000 c) Walocel 40000	69
Figura C.2- Esquema da reação de produção de éter de celulose	70
Figura C.3- Espectro FTIR de éter de amido a) Solvitose-tipo 2 b) Casamyl c) Casucol tipo1/2.....	71
Figura C.4- Reação de oxidação do amido	73
Figura C.5-Espectro FTIR da poliacrilamida.....	73
Figura C.6-Reação de hidrólise da poliacrilamida	74
Figura D.1- %H ₂ O das pastas de cimento-cola	76
Figura D.2- Retenção de água(%) das pasta de cimento-cola.....	76
Figura D.3- Densidade, ρ (g/mL), das pasta de cimento-cola.....	76
Figura D.4-Poder molhante (%) das pastas de cimento-cola.....	76
Figura D.5- Transferência(%) das pastas de cimento-cola	76
Figura D.6- Deslizamento (mm) dos ladrilhos (de massa 200 g e 300 g) nas pastas de cimento-cola	76
Figura D.7-. Tempo de presa (h) dos cimento-cola estudados	76
Figura E.1-%H ₂ O vs. índice de fluidez	77
Figura E.2- %H ₂ O vs. consistência (K)	77
Figura E.3-%H ₂ O vs. viscosidade, μ (cP)	77
Figura E.4-Aspeto de algumas soluções estudados	78
Figura E.5-Retenção de água vs. consistência, K	78
Figura E.6- Retenção de água vs. viscosidade, μ (cP)	79
Figura E.7-Retenção de água vs. índice de fluidez, n.....	79
Figura E.8-Densidade(g/mL) vs. índice de fluidez, n	79
Figura E.9-Densidade(g/mL) vs. consistência, K	80
Figura E.10-Densidade(g/mL) vs. viscosidade, μ , (cP)	80
Figura E.11 Retenção de água(%) vs. Densidade(g/mL).....	80
Figura G.1- Poder molhante(%) vs. %H ₂ O	81
Figura G.2-Tranferência(%) vs densidade (g/mL).....	82
Figura G.3-Deslizamento vs. Consistência, K	83
Figura G.4- Deslizamento vs. viscosidade, μ (cP)	83



Figura G.5-Deslizamento vs. índice de fluidez, n.....	83
Figura H.1-Relação do tempo de presa (h) com a retenção de água (%).....	84
Figura H.2- Relação do tempo de presa (h) vs. %H ₂ O	84
Figura I.1-Quantidade relativa das fases cristalinas detetadas por análise Raio-X (DRX) das pasta de cimento-cola em estudo, para os tempos de cura de 24 horas. (índices indicativos de cristalinidade “3”=fase(s) mais abundante(s); “2”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “1”=fase(s) em menor extensão; “0”= fase(s) vestigial(ais) “0”=fase(s) não detetada(s))	84
Figura I.2-Quantidade relativa das fases cristalinas detetadas por análise Raio-X (DRX) das pasta de cimento-cola em estudo, para os tempos de cura de 7 dias. (índices indicativos de cristalinidade “3”=fase(s) mais abundante(s); “2”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “1”=fase(s) em menor extensão; “0”= fase(s) vestigial(ais) “0”=fase(s) não detetada(s))	85
Figura I.3- Quantidade relativa das fases cristalinas detetadas por análise Raio-X (DRX) das pasta de cimento-cola em estudo, para os tempos de cura de 28 dias. (índices indicativos de cristalinidade “3”=fase(s) mais abundante(s); “2”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “1”=fase(s) em menor extensão; “0”= fase(s) vestigial(ais) “0”=fase(s) não detetada(s))	85
Figura J.1- Tipo de aderências no tempo de cura 7 dias	86
Figura J.2-Tipo de aderências no tempo de cura 14 dias	87
Figura J.3- Tipo de aderências após imersão em água	88
Figura J.4- Tipo de aderências após ação do calor (70°C)	89
Figura J.5- Tipo de aderências em tempo aberto 20 e 30 minutos	90
Figura J.6- Variação da tensão de aderência (N/mm ²) do 7º com a retenção de água (%).....	91
Figura J.7- Variação da tensão de aderência (N/mm ²) do 7º e 14º dias com a densidade (g/mL) para os casos em que a adesão por rotura coesiva no seio do cimento-cola foi superior.....	92
Figura J.8-Relação das aderências no tempo aberto (OT) 20 min com poder molhante aos 20 min	92
Figura J.9-Relação das aderências no tempo aberto (OT) 30 min com poder molhante aos 30 min	92



Índice de tabelas

Tabela 1.1-Composição do cimento-cola (A- cimento-cola standard, B = cimento-cola flexível e de alta qualidade) (adaptado [1])	2
Tabela 2.1- Gama de valores da composição de óxidos no cimento Portland (adaptado [10])	4
Tabela 2.2-Reações de hidratação do cimento [6],[9].....	6
Tabela 2.3- Propriedades de aplicação e finais [8]	13
Tabela 3.1- Teores de adjuvantes (g) usados na preparação das respectivas soluções aquosas para estudo reológico. Nomenclatura usada na identificação dos adjuvantes: CE1- Walocel 40 000; CE2- Walocel 70 000; SE1 -Casamyl; SE2- Solvitose; SE3- Casucol; PAM- Poliacrilamida.....	29
Tabela 3.2- Composição do cimento-cola	31
Tabela 3.3- Teor de adjuvante (ou combinação de adjuvantes) usado na preparação das diferentes pastas de cimento-cola aditivadas (P1 a P9). Nomenclatura dos adjuvantes: CE1- Walocel 40 000; CE2- Walocel 70 000; SE1- Casamyl; SE2- Casucol; SE3- Solvitose; PAM- poliacrilamida.....	64
Tabela 4.1-Conformidade dos cimento-cola estudados segundo a norma NP EN12004:2017: C1 (Cimento-cola normal) a aderência à tração inicial, sob calor e sob imersão superior a 0,5 N/mm ² ; C2 (cimento-cola melhorado) tem de ser superior a 1 N/mm ² . Estes podem ter características especiais de classe T em que o deslizamento vertical tem de ser inferior a 0,5 mm e de classe E em que o tempo aberto não seja menor que 30 minutos (“√C1”- Conforme com requisitos da C1 “√C2”- conforme com requisitos da C2, “E”- Classe tempo aberto estendido, “T”- Classe deslizamento reduzido e “-”- não conforme)	54
Tabela A.1- Fatores de conversão para os spindles do viscosímetro de Brookfield (em condições padrão)	62
Tabela C.1- Resumo dos picos idênticos nos espectros dos éteres de amido	71
Tabela C.2-Resumo dos resultados obtidos pelo estudo reológico (CE1- Walocel 40 000 CE2- Walocel 70 000 SE1- Casamyl SE2- Casucol SE3 - Solvitose PAM- poliacrilamida).....	74
Tabela G.1- Transferência das nove pasta de cimento-cola em estudo aos 0, 5, 10, 20 e 30 minutos	81



Tabela J.1-Qualificação do tipo de aderência (“+++”- 100% a 90% de cerâmico coberto de cimento, “++”-90% a 60% de cerâmico coberto de cimento, “+” 60%-5% de cerâmico coberto de cimento,“-” - 5% a 0%- de cerâmico coberto de cimento)91



Nomenclatura

Símbolos

c constante de regressão (Pa s²)

K coeficiente de consistência (Pa sⁿ)

n índice de fluxo (adimensional)

$\dot{\gamma}$ taxa de cisalhamento (s⁻¹)

γ_l energia livre da superfície da solução (N / m)

γ_s energia livre da superfície do substrato sólido (N / m)

γ_{sl} energia livre da interface entre o substrato e a gota de solução (N / m)

Θ ângulo de contacto (°)

μ_p viscosidade elástica (Pa s)

τ tensão de corte (Pa) ou tensão de cedência (Pa)

ρ densidade aparente (g/cm³)

Abreviaturas

AFm- Monossulfoaluminato

AFt- Etringite

CE- Éter de celulose

CE1- Walocel MKX 40 000

CE2- Walocel MKX 70 000

DRX-Difração raio-X

EVA- Poli (etileno-co-acetato de vinilo)

FTIR- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês "Fourier Transform Infrared")

HEMC- Hidroxietilmetilcelulose

HPMC- Hidroxilpropilmetilcelulose

HPS- Hidroxipropil de éter de amido

MC- Metil celulose

OPC - Cimento Portland

OT- Tempo aberto (do inglês "Open Time")

PAM- Poliacrilamida FLOSET™ 120 SG

SE- Éter de celulose

SE1- Casamyl

SE2-Solvitose H2060,

SE3- Casucol Fix1.



Composto	Designação do mineral	Fórmula química	Notação abreviada
Óxido de alumínio		Al_2O_3	A
Óxido de cálcio		CaO	C
Dióxido de carbono		CO_2	\bar{C}
Óxido de ferro	Hematite	Fe_2O_3	F
Água		H_2O	H
Dióxido de silício	Quartzo	SiO_2	S
Trióxido de enxofre		SO_3	\bar{S} ou \$
Sulfato de cálcio di-hidratado	Gesso di-hidratado	$CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	$C\bar{S}H_2$
Sulfato de cálcio hemi-hidrato	Gesso hemi-hidratado	$CaO \cdot SO_3 \cdot 0,5H_2O$	$C\$H_{0.5}$
Sulfato de cálcio	Anidrite	$CaO \cdot SO_3$	C\$
Aluminato de cálcio		$CaAl_2O_4$	CA
Aluminato de tricálcio		$Ca_3Al_2O_6$	C_3A
Silicato tricálcico	Alite	$Ca_3(SiO_4)O$	C_3S
Silicato dicálcico	Belite	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminato de cálcio hidratado		$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$	CAH_{10}
Aluminato dicálcico hidratado		$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$	C_2AH_8
Aluminato tricálcico hidratado		$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$	C_3AH_6
Hidróxido de alumínio	Gibbsite	$Al(OH)_3$	AH_3
Hidróxido de cálcio	Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH
Trissulfoaluminato de cálcio hidratado	Etringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	$C_6A\$_3H_{32}$
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado		$Ca_4Al_2SO_{10}(H_2O)_{12}$	$C_4A\$H_{12}$
Carbonato de cálcio	Calcite	$CaCO_3$	$C\bar{C}$
Aluminossilicato de cálcio hidratado	Gelenite	$Ca_2Al_2SiO_7(H_2O)_8$	C_2ASH_8
Aluminossilicato de cálcio hidratado	Laumontite	$Ca_2Al_2Si_8O_{24}(H_2O)_8$	$CA_2S_8H_8$
Silicatos de cálcio hidratados		$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	C-S-H



CAPÍTULO 1

1. Enquadramento e objetivos

As argamassas são constituídas por ligantes minerais de óxido de cálcio, cimento e gesso já são utilizadas há mais de 8000 anos no setor da construção. Até aos anos 50 do século XX, a mistura das matérias-primas da argamassa, isto é, o ligante mineral e a areia (designada por carga), era realizada no local de trabalho seguida da adição da água para permitir a sua utilização [1]. Atualmente, as matérias-primas da argamassa são misturadas em fábrica. A pré-preparação da argamassa é economicamente e ecologicamente mais favorável e, permite o melhoramento da produtividade e a produção de argamassas especializadas. Também permite que a adição de aditivos na argamassa seja feita nas proporções apropriadas ao seu uso final [1].

Algumas argamassas, designadas por argamassas de alvenaria ou argamassas de reboco, podem ser utilizadas para montagem de pedra e tijolo e para o seu revestimento e regularização. Outras, designadas por argamassas-cola, servem para fixar ou colar elementos cerâmicos ou pétreos a superfícies. As argamassas-cola são adesivos, usados na construção civil, capazes de unir duas superfícies com naturezas físico-químicas diferentes [1].

A Empresa Saint-Gobain Weber, S.A. está sediada em Portugal desde 1990, investindo continuamente na pesquisa e inovação para obtenção de produtos com qualidade superior [2]. Enquadrada por esse desígnio, a Empresa Saint-Gobain Weber, S.A, estabeleceu uma colaboração com a Universidade de Aveiro no âmbito da qual se situa o presente trabalho cujo tema é o estudo de uma argamassa (um cimento-cola) para colagem de cerâmicos visando a melhoria do seu desempenho. A sua aplicação está exemplificada na Figura 1.1.



Figura 1.1- Aplicação do cimento-cola para aplicação de cerâmicos em parede (à esquerda) e em pavimentos (à direita)

O cimento-cola, para além de ligantes hidráulicos, com cargas minerais e aditivos, tem na sua composição adjuvantes, para melhorar as suas propriedades, como por exemplo a



retenção de água. Na Tabela 1.1, estão representadas composições-tipo do cimento-cola [1].

Tabela 1.1-Composição do cimento-cola (A- cimento-cola standard, B = cimento-cola flexível e de alta qualidade) (adaptado [1])

Componentes	A(%)	B(%)
Cimento Portland	45	35
Areia de sílica	53,1 a 51,6	59,6 a 57,6
Pó redispersível	0 a 4	5 a 10
Adjuvantes (Éter de celulose)	0,4	0,3
Aditivos (se necessário, para desempenho especial)	0 a 5	0 a 5

O éteres de celulose, éteres de amido e poliacrilamida são adjuvantes em estudo neste trabalho, que apesar de se encontrarem numa pequena percentagem, entre 0,01 e 0,7%, apresentam funções fundamentais para utilização prática do cimento-cola [3]. Estes adjuvantes, quando misturados no cimento-cola, podem exercer um efeito sinérgico, melhorando o desempenho devido a interações eletrostáticas entre os diferentes grupos funcionais ou pela formação de ligações de hidrogénio ou interações dipolo-dipolo [4]. Assim, a quantidade e o tipo de adjuvante influenciam fortemente as propriedades do cimento-cola. Se estes dois parâmetros (tipo e quantidade de adjuvantes) não forem os adequados, os adjuvantes podem piorar as propriedades da argamassa, como por exemplo o comportamento reológico devido ao fenómeno de aglomeração dos seus constituintes. Sublinha-se assim, a extrema importância de aprofundar o conhecimento do efeito da adição (tipo e quantidade) destes componentes à argamassa [4].

O presente trabalho tem como principais objetivos o estudo do impacto de adjuvantes orgânicos (éteres de celulose, éteres de amido e poliacrilamida) no comportamento de uma argamassa-cola de base de cimento (cimento-cola). Para tal, recorrer-se-á à caracterização química, física e mecânica das argamassas aditivadas (medição da retenção de água, do tempo de presa e da densidade, caracterização por DRX e avaliação da aderência, do poder molhante, transferência e do deslizamento) por forma a monitorizar os efeitos da adição dos referidos adjuvantes no desempenho da argamassa e respetivas aderências e tempo aberto. A caracterização dos adjuvantes procura identificar a existência de possíveis correlações entre o comportamento do cimento-cola aditivado e as características químicas (análise FTIR) e reológicas (viscosidade) dos diferentes adjuvantes usados na sua preparação.



CAPÍTULO 2

2. Revisão do estado de arte

2.1. Argamassa-cola

As argamassas-cola são adesivos usados na construção civil, capazes de unir duas superfícies com naturezas químicas diferentes. Distinguem-se do betão, principalmente pela diferença do tamanho dos seus agregados, sendo que na argamassa a granulometria média é menor, não excedendo o valor de 4 mm; no caso de argamassas-cola, a dimensão de partícula é ainda menor, normalmente inferior a 1mm. Devido à menor dimensão dos agregados as argamassa contém uma proporção de água superiores quando comparadas com o betão [1],[5],[6]. Assim, as argamassas poderão apresentar propriedades não desejáveis como por exemplo, o endurecimento demorado, a baixa resistência à compressão, a grande contração na secagem e a baixa estabilidade estrutural. Estas características podem ser ultrapassadas pela adição de polímeros, tais como o látex, pó de polímeros redispersível, polímeros solúveis em água, resinas líquidas. Nos sistemas modificados com látex e pós de polímeros redispersíveis ocorre a formação de um filme de polímero nas partículas do cimento [7].

As argamassas-cola podem ser classificadas nos seguintes tipos: cimento-cola, adesivo em dispersão e cola reativa [8]. O cimento-cola (C) é essencialmente usado na aplicação de cerâmicos em superfícies exteriores e em interiores. É composto por uma mistura de ligantes hidráulicos, com cargas minerais e adjuvantes orgânicos. A adição de água ou líquido de amassadura (por exemplo, um polímero em dispersão aquosa ou látex) é feita no momento de utilização. O adesivo em dispersão (D), existe no mercado já preparado para uso imediato e consiste numa mistura de polímeros em dispersão, que exercem a função de ligantes orgânicos, com adjuvantes orgânicos e cargas minerais finas. Os principais polímeros utilizados em colas em dispersão são: os polímeros e co-polímeros acrílicos, os co-polímeros e terpolímeros de etileno-acetato de vinilo, o poliacetato de vinilo (PVA), a borracha de butadieno- estireno (SBR), a borracha natural e o poliuretano (PU) [9]. Finalmente, a cola reativa (R) é composta por resinas sintéticas, cargas minerais finas e adjuvantes orgânicos [9]. Estas colas apresentam-se num sistema bi-componente: a resina e o endurecedor. As resinas sintéticas mais comuns correspondem a epóxis resultantes de uma reação entre Epiclorohidrina e Bisfenol-A e o endurecedor é o agente que permite a iniciação e regularização da reação de cura, levando à obtenção de produtos tendencialmente rígidos [9].



O tipo de argamassa-cola em estudo no presente trabalho será o cimento-cola. Para este estudo e com vista a atingir as principais propriedades requeridas, é imprescindível conhecer a sua constituição e os comportamentos característicos dos seus constituintes. Estes aspetos irão ser abordados nas secções que se seguem.

2.2. Cimento-cola

O cimento-cola é composto, tipicamente, por ligantes minerais, agregados, ligante polimérico, adjuvantes (éter de celulose, sobretudo) e, por vezes, aditivos [1]. Nos capítulos seguintes irão descrever-se os constituintes do cimento-cola.

2.2.1. Ligante mineral - Cimento Portland

O ligante mineral normalmente usado é o cimento Portland (OPC) de reatividade mais elevada (como por exemplo, CEM I 42.5R ou CEM I 52.5R, Classificação dos cimentos correntes de acordo com a norma NP EN 197-1:2001). O cimento Portland é um ligante hidráulico, uma vez ocorrerem reações de hidratação formando hidratos de silicato de cálcio [1].

Os principais constituintes químicos do cimento Portland (expressos em termos dos óxidos correspondentes) são: óxido de cálcio, óxido de sílica, óxido de alumínio e óxido férrico e a gama de valores, em percentagem mássica, destes está apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Gama de valores da composição de óxidos no cimento Portland (adaptado [10])

Óxidos	Gama de valores (% mássica)
CaO	60 - 67
SiO ₂	17 - 25
Al ₂ O ₃	3 - 8
Fe ₂ O ₃	0,5 - 6
Na ₂ O + K ₂ O	0,2 - 1,3
MgO	0,1 - 4
CaO livre	0 - 2
SO ₃	1 - 3

O cimento provém de uma mistura homogénea de sílica e calcário, que é sujeita a temperaturas até 1500°C. Na fase de combustão ou queima da mistura (1000-1450°C), ocorre fusão parcial da mistura, formando-se o silicato tricálcico, abreviadamente representado por C₃S, correspondendo ao mineral alite, e o silicato dicálcico, abreviadamente representado por C₂S, correspondendo ao mineral belite. Na fase de arrefecimento (1450-1300°C), forma-se aluminato tricálcico (designação abreviada: C₃A) e



o ferro aluminato tetracálcico (designação abreviada: C_4AF). O produto que resulta desta combustão designa-se por clínquer [7],[11].

O clínquer contém 55-65% de C_3S , 15-25% de C_2S , 8-12% de C_3A e 8-12% de C_4AF [12]. Quando a esta mistura se adiciona sulfato de cálcio para efeitos de regulação de presa, obtém-se o que se designa por cimento Portland [11].

Os adjuvantes alvo neste trabalho, além de implicarem alteração da reologia da argamassa, impactam significativamente a hidratação do cimento Portland, sendo este um dos principais constituintes do cimento-cola. Como a hidratação do cimento é um processo responsável por muitas das propriedades que o cimento-cola adquire, importa conhecê-lo melhor. Nas secções seguintes, revêem-se as principais reações de hidratação do OPC, bem como as características dos principais constituintes da pasta de cimento endurecida.

2.2.1.1. Hidratação do cimento Portland

O processo de hidratação engloba um conjunto de reações entre o cimento Portland e a água que é responsável pela fixação e endurecimento da argamassa [7].

Na Tabela 2.2 estão representadas as reações que ocorrem entre as fases do cimento Portland e a água. A reatividade dos compostos presentes no cimento, seguem a seguinte sequência $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ [7].



Tabela 2.2-Reações de hidratação do cimento [6],[9]

	Reação química	Equação	Produtos da reação	
Silicato tricálcico (C₃S)	$C_3S + (3-x+n)H \rightarrow C_xSH_n + (3-x)CH$	(1)	Silicato de cálcio hidratado	
			Portlandite	
Silicato dicálcio (C₂S)	$C_2S + 4.3H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 0.3CH$	(2)	Silicato de cálcio hidratado	
			Portlandite	
Aluminato tricálcio (C₃A)	<u>Sem sulfato</u> $2C_3A + 27H \rightarrow C_4AH_{19}$ (ou C_4AH_{13}) + C_2AH_8 (hidrato hexagonal)	(3)	Aluminato tricálcio hidratado	
	$C_4AH_{19} + C_2AH_8 \rightarrow 2C_3AH_6$ (hidrato cúbico)	(4)		
	<u>Com sulfato</u> $C_3A + 3C\bar{S}H_{0,5} + 30,5H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (etringite de 1 ^o geração)	(5)	Etringite	
	$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (etringite de 2 ^o geração)	(6)		
	$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12}$ (monossulfoaluminato)	(7)	Monossulfoaluminato	
	$C_6A\bar{S}H_{12} + xC_3A + xCH + 12H \rightarrow C_4AS_xH_{12+x}$ (solução sólida)	(8)		
	Fase ferrite (C₄AF)	<u>Sem sulfato</u> $3C_4AF + 60H \rightarrow 2C_4AFH_{19} + 2C_2AFH_8 + 4(F,A)H_3$ $\rightarrow 4C_3(A,F)H_6 + 2(F,A)H_3 + 24H$	(9)	Alumínio-ferrato de cálcio hidratado
		<u>Com sulfato</u> $3C_4AF + 12C\bar{S}H_2 + 110H \rightarrow 4[C_6(A,F)\bar{S}H_{32}] + 2(A,F)H_3$	(10)	Monossulfoaluminato ferrato de cálcio hidratado
$3C_4AF + 2[C_6(A,F)\bar{S}H_{32}] \rightarrow 6[C_4(A,F)\bar{S}H_{12}] + 2(A,F)H_3$		(11)		

A velocidade de hidratação das fases presentes depende do tamanho da partícula, da área superficial, da temperatura do meio, da presença de aditivos e adjuvantes, entre outros [7].

O mineral C₃S é o que surge em maior percentagem no cimento Portland, pelo que é a fase que geralmente controla o desenvolvimento das propriedades do cimento causadas pelas reações de hidratação [13].

Na Figura 2.1, está representado a variação do calor de hidratação ao longo do processo de hidratação do cimento.

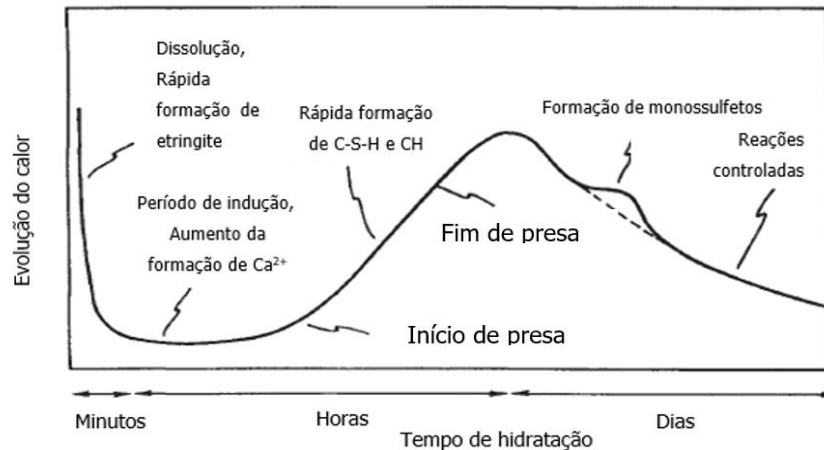


Figura 2.1-Representação esquemática da evolução do calor de hidratação durante o processo de hidratação do cimento (adaptado [13])

Nos primeiros minutos, após a adição de água no cimento, ocorre dissolução da cal, dos aluminatos e dos sulfatos. Ocorre, também, a formação de etringite e a hidratação superficial de C_3S . A hidratação dos compostos leva a alterações a nível reológico e, subsequentemente, na sua microestrutura [13].

No período de indução, que corresponde à agitação, aplicação e acabamento, ocorre a nucleação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que está à superfície do C_3S e de portlandite (CH). A concentração de dióxido de silício e de óxido de alumínio diminui drasticamente. Neste período, a formação das fases etringite (AFt) e monossulfoaluminato (AFm) influenciam a viscosidade do cimento e consequentemente a trabalhabilidade deste. Contudo, a formação de C-S-H contraria esse efeito [13].

O período de aceleração, corresponde ao tempo de presa e endurecimento inicial. Neste momento, a velocidade da reação de hidratação do C_3S aumenta e atinge o máximo e, devido ao aumento de produtos hidratados, ocorre a solidificação do cimento e a porosidade diminui. O cimento deixa de ter um comportamento elástico e transforma-se num material rígido e consistente aumentando a sua resistência [13].

A mistura do cimento com água produz uma pasta plástica e trabalhável e, durante o período de dormência, estas propriedades permanecem. No tempo de presa inicial ("inicial set") a pasta começa a endurecer, perdendo a elasticidade e trabalhabilidade. Quando a hidratação do cimento atinge o tempo de presa final ("final set"), o cimento é rígido o suficiente para se manter estável [14]. O tempo entre este dois estágios designa-se por tempo de presa e corresponde ao intervalo em que se verifica uma subida abrupta do calor de hidratação, devido à rápida formação de C-S-H e CH (reações exotérmicas), que está assinalada na Figura 2.1 [12].



Na pós-aceleração, a velocidade da reação de formação de C-S-H e portlandite diminui. Os aluminatos reagem e formam principalmente fases de AFm. A AFt redissolve-se e/ou recristaliza. Nesta etapa, a porosidade do cimento continua a diminuir e começa a formar-se ligações entre partículas. A resistência do cimento continua a aumentar e a capacidade de fluir diminui. Constata-se que a hidratação do cimento continua ao longo dos anos até não haver mais água presente [13].

De realçar que a hidratação de C_3A é a reação mais rápida. Esta reação, se não for controlada leva a um endurecimento muito rápido (em inglês designada por “*flash setting*”), que origina um material com baixa resistência mecânica e dificulta a hidratação dos outros constituintes. Para evitá-lo, adiciona-se sulfato de cálcio no momento de moagem do clínquer. Na sua presença, a hidratação de C_3A forma etringite, AFt, que atua como barreira na continuação da hidratação do C_3S [5], [14]. É possível visualizar, esquematicamente, na Figura 2.2, o processo de hidratação na presença de gesso.

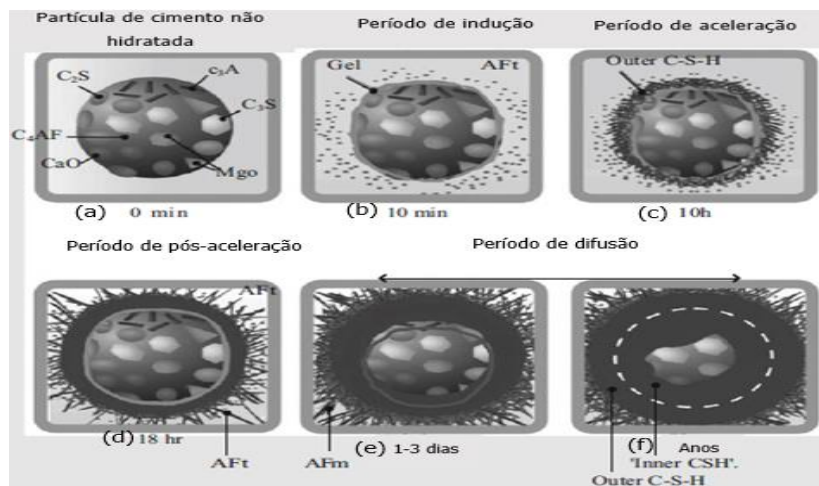


Figura 2.2- Representação esquemática dos diferentes períodos associados à hidratação do cimento na presença de gesso (adaptado [5])

No início da hidratação, a coagulação das partículas é impedida devido a repulsões eletrostáticas, uma vez que, a superfície dos grãos é constituída por iões $H_2SiO_4^{2-}$ (Figura 2.2-a). No entanto, estes iões irão reagir e diminuir a repulsão, levando à coagulação por ligações de Van der Waals (Figura 2.2-b). É a precipitação de produtos hidratados na zona entre os grãos de cimento coagulados, que provoca a transição no comportamento do cimento, de plástico para rígido (Figura 2.2-c). Observa-se que a formação da camada espessa de produtos hidratados causa atrito entre grãos, reduzindo a sua trabalhabilidade (Figura 2.2 -d, e e f) [14].



2.2.1.2. Constituintes da pasta de cimento endurecida

Silicato de cálcio hidratado, C-S-H

Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), formados a partir da hidratação de C_3S e C_2S (equações 1 e 2, Tabela 2.2) constituem 50 a 60% da fase sólida da pasta de cimento Portland endurecida [5].

A estrutura do C-S-H, Figura 2.3, pode descrever-se como sendo composta por folhas de CaO , rodeadas de cadeia de sílica tetraédrica, formando camadas separadas por moléculas de água. A durabilidade do cimento depende da microestrutura do cimento hidratado. Se o processo de desenvolvimento e crescimento das partículas de C-S-H conferirem ao cimento uma estrutura uniforme de baixa porosidade, a resistência mecânica será beneficiada e, conseqüentemente, o cimento-cola terá boa durabilidade [15].

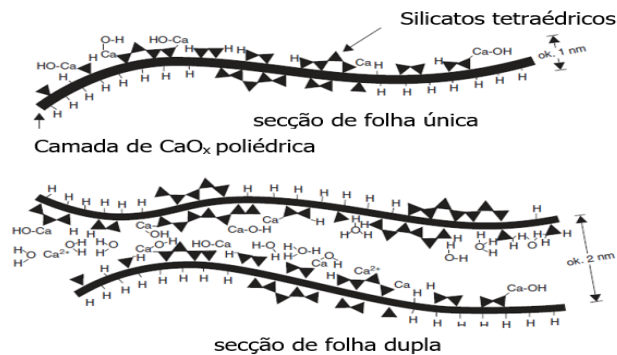


Figura 2.3-Representação esquemática da estrutura C-S-H (adaptado [12])

O C-S-H é essencialmente amorfo e tem elevada probabilidade de apresentar uma morfologia semelhante à formação de um filme. Esta morfologia, varia consoante a quantidade de espaço disponível no processo de secagem. Quando há mais espaço disponível formam-se fibras muito pouco cristalinas, com estrutura alveolar, em forma de favos (o C-S-H do Tipo I). Se o espaço for mais restrito, originam-se redes reticuladas (o C-S-H Tipo II). O C-S-H do Tipo III está presente em pastas com C_3S mais antigas e consiste em grãos igualmente compactados, com tamanhos médios até 300 nm. O tipo IV também está presente nas pastas mais antigas é ainda mais massivo e indefinido [16].

O silicato de cálcio hidratado assegura a coesão e adesão entre as fases sólidas do cimento, por ligações Van der Waals, aumentando a resistência mecânica. No entanto o C-S-H promove a deformação e retração do cimento-cola, pois estabelece ligações de Van der Waals adicionais após remoção da água presente nos microporos [5].

Hidróxido de cálcio, CH

Os cristais de $Ca(OH)_2$ (designação mineral: portlandite) são formados a partir da hidratação de C_3S e C_2S (equações 1 e 2, Tabela 2.2), representam 20 a 25% do volume de sólidos do cimento Portland hidratado [16].



O CH é dimensionalmente estável e preenche os poros aumentando a resistência mecânica. No entanto, tem uma estrutura em camada com planos de clivagem bem definidos que podem contribuir para o efeito contrário, uma vez que as forças entre camadas são muito fracas (ligações de hidrogénio) [6],[11]. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tem uma estrutura em camada e tende a formar cristais hexagonais. A sua morfologia depende das condições de cristalização como a temperatura, o espaço disponível e a presença de aditivos e adjuvantes [16].

O facto de ser bastante solúvel em água, também interfere na durabilidade do cimento [16]. Sendo o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solúvel, a alcalinidade da matriz do cimento é governada pela concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A carbonatação do material cimentício ocorre devido à reação dos componentes alcalinos, dissolvidos na solução intersticial, com o dióxido de carbono da atmosfera que penetra através dos poros do material. A principal consequência da carbonatação é a redução da alcalinidade da solução intersticial nas áreas carbonatadas [17]. A principal reação de carbonatação no cimento-cola está reproduzida na Equação 12.



Esta redução no pH também leva à eventual diminuição de outros produtos de hidratação, como o aluminatos, gel C-S-H e sulfoaluminatos [7].

Etringite e Monossulfoaluminato, AFt e AFm

A etringite, AFt, e o monossulfoaluminato, AFm, representam 15 a 20% do volume do cimento hidratado. A morfologia da etringite é de agulhas prismáticas alongadas, com um comprimento médio variando entre 0,06 a 1 μm . O monossulfoaluminato tem uma morfologia de lâminas hexagonais. Contrariamente à fase AFt, não existem métodos diretos fiáveis para determinar a quantidade de AFm no cimento [16].

A AFt cristaliza rapidamente nos primeiros minutos ao passo que a segunda geração de etringite, formada pela reação com o gesso di-hidratado (equações 6, tabela 2.3), começa a formar-se após algumas horas. Ao fim de um dia, quando o sulfato de cálcio reage integralmente, começa a formar-se AFm, diminuindo a concentração de AFt (equações 7, Tabela 2.2) [16]. Esta reação acontece quando o cimento já se apresenta endurecido [15]

As partículas de AFt e de AFm, contribuem para a redução de poros, uma vez que os preenchem e determinam o endurecimento do cimento [6], [16].

A formação de etringite no cimento Portland pode ser responsável por fenómenos benéficos, mas também nocivos, às características do cimento-cola, argamassas e betões. Na presença de água a etringite é capaz de atrair um grande número de moléculas de água



e criar repulsões entre partículas, que cria expansão da matriz deste sistemas, que na fase endurecida causa fissuras [18].

2.2.2. Agregados

O agregados são adicionados principalmente para estabelecer a consistência desejada e reduzir os custos associados às matérias-primas [19].

Para além disso, no processo de hidratação do cimento, poderão ocorrer mudanças dimensionais, como por exemplo, a retração da pasta. Estas mudanças podem ser minimizadas com a introdução de agregados, pois, na maioria das vezes, estes são inertes, não sofrendo o processo de hidratação, assim as suas partículas não dilatam ou retraem, não sofrendo alterações de volume [10].

Relativamente aos agregados no cimento-cola é por norma usado, a areia de sílica, com dimensões compreendidas entre 0,05 a 0,5 mm [1].

2.2.3. Pó redispersível

O pó redispersível é um ligante polimérico resultante da secagem por pulverização de dispersões de base aquosa. Este ligante, depois de misturado com a água, retorna à dispersão de base aquosa original, com as mesmas características e funções [1],[7],[20].

Na estrutura do cimento hidratado, os hidratos de silicato de cálcio encontram-se ligados por ligações muito fracas (Van der Waals), situação propícia à formação de microfissuras. Mas, na presença do polímero, forma-se um filme e membranas nas partículas de cimento e nos agregados, que ligam essas microfissuras, aumentando, desta forma, a resistência da argamassa [21]. Para além disso, também exerce efeitos nas aderências do cimento-cola que está detalhado no capítulo 2.3.

O polímero mais requisitado para exercer esta função é o poli(etileno-acetato de vinilo) (EVA), uma vez que tem uma boa compatibilidade com o cimento [1],[7],[20].

2.2.4. Adjuvantes e aditivos

O cimento-cola tem na sua composição o éter de celulose, um adjuvante. Apesar de se encontrar em pequena percentagem, entre 0,01 e 0,7%, exerce funções fundamentais na utilização prática do cimento-cola, como espessante e retentor de água. Por norma, este composto não se vende puro. Os éteres de celulose mais usados são a hidroxietilmetilcelulose (HEMC) e a hidroxilpropilmetilcelulose (HPMC) [1]. A estes adjuvantes, poderão ser adicionados éteres de amido, poliésteres e acrilatos para conseguir um efeito sinérgico, melhorando a desempenho devido a interações eletrostáticas entre os diferentes grupos funcionais ou pela formação de ligações de hidrogénio ou ainda devido a interações dipolo-dipolo [4].



Poderá também ser usado, como adjuvante, a bentonite (mistura de argilas) no cimento-cola. A expansão do seu volume após a absorção de água pode compensar o problema de retração por secagem do cimento e reduzir a ocorrência de fissuras por contração. Para além disso, estas partículas depositam-se nos poros, aumentando a resistência mecânica. As partículas coloidais, formadas por partículas de argila, podem melhorar a adesão da pasta de cimento [22].

Contudo, no presente trabalho, o éter de celulose, o éter de amido e a poliacrilamida são os adjuvantes que irão ser abordados de forma mais detalhada na secção 2.4.

Relativamente aos aditivos usados podem ser de origem orgânica ou inorgânica de forma a melhorar a mistura do cimento-cola com a água, melhorando as propriedades do cimento húmido, como o comportamento reológico e trabalhabilidade e aprimorar propriedades do cimento endurecido. Um exemplo de aditivo é o formiato de cálcio que é adicionado à argamassa-cola cimentícias nas quantidades entre 0,5 e 1,5%, tendo a função de promover a presa do cimento-cola e o desenvolvimento da resistência mecânica nos períodos iniciais [23]. Enquanto os adjuvantes são adicionadas em quantidades reduzidas, os aditivos são adicionados em quantidades superiores a 5% da massa do ligante [1].

2.2.5. Água

A água é adicionada no local de trabalho e tem um papel fundamental na trabalhabilidade e na coesão da argamassa. A água encontra-se no cimento-cola sob cinco formas:

- água quimicamente combinada, que correspondente à água de hidratação;
- água intersticial, que corresponde à água que se encontra no poros com dimensões inferiores a 2,6 nm;
- água (fisicamente) adsorvida, que corresponde a moléculas de água adsorvidas na superfície dos cristais hidratados;
- água capilar, que corresponde à água no estado líquido ou gasoso, que se encontra nos capilares e que não está sob a influência de forças de adsorção;
- água livre que se encontra em poros com dimensões superiores a 50 nm e que não está sob sujeita a nenhuma força [10].

2.2.6. Principais propriedades de um cimento-cola

O cimento-cola é usualmente utilizado na aplicação/fixação de cerâmicos (por vezes, designado por assentamento). Assim, a aderência entre o cerâmico e a argamassa deve ser aprimorada. São vários os fatores que afetam a aderência, como a absorção de água pelo cerâmico, a quantidade e composição do cimento, a quantidade e o tipo de polímero usado, a forma de aplicação do cerâmico e a razão entre água e cimento [20]. O



desempenho da ligação entre o adesivo e o aderente depende da molhabilidade do adesivo, da retração após secagem, do grau de hidratação do cimento, das dimensões do cerâmico e o local/condição de construção. A argamassa adesiva para aplicação de cerâmico, deve também corresponder a vários requisitos técnicos como a boa capacidade de retenção de água, boa trabalhabilidade, tempo aberto alongado (propriedades definidas na Tabela 2.3), entre outros. Depois de endurecida, a argamassa deve manter a ligação adesiva coesa e não deve apresentar fissuras [24].

As propriedades dos cimentos-cola encontram-se divididas em termos de propriedades de aplicação e finais, segundo a norma NP EN12004:2017[8]. Na Tabela 2.3 apresenta-se e define-se esse conjunto de propriedades.

Tabela 2.3- Propriedades de aplicação e finais [8]

<u>Propriedades de aplicação</u>	<u>Definição</u>
Tempo de armazenamento	tempo em que uma cola é armazenada, em condições estabelecidas, e mantém as suas propriedades de aplicação
Tempo de repouso	tempo entre a preparação da cola e o momento em que deve ser aplicada
Tempo de vida	período máximo durante o qual a cola é utilizável após preparação
Tempo aberto	definido pelo período em que o cerâmico pode ser aplicado na superfície da argamassa e obter a aderência adequada, ou seja, o tempo em que a superfície permanece “pegajosa” ao toque
Poder molhante e transferência	aptidão que uma camada de cola tem de molhar os substratos
Deslizamento	deslocação sobre uma superfície vertical de um ladrilho, aplicado sobre uma camada de cola
Tempo de ajustabilidade	período máximo durante o qual a posição de um ladrilho na camada de cola pode ser corrigida após colocação, sem perda significativa da aderência final
<u>Propriedades finais</u>	<u>Definição</u>
Aderência	força máxima de rutura por unidade de superfície, medida com aplicação de uma força de tração ou de corte
Deformabilidade	capacidade da cola endurecida de deformar por tensões entre o ladrilho e a superfície de suporte, sem que ocorra a rutura da aderência
Deformação transversal	deflexão registada no centro da superfície da cimento-cola endurecido, quando é submetido a uma carga aplicada em três pontos. Pode ser utilizada para avaliar a deformabilidade da cola

Os cimento-cola são divididos em classes segundo a norma EN 12004 , nomeadamente a classe dos cimentos C1¹ (Cimento-cola normal) e a do C2¹ (cimento-cola melhorado). Os requisitos do cimento-cola C1 exigem que as aderências à tração inicial, após calor, após

¹ Classificação dos cimentos segundo a norma EN 12004.



imersão e após ciclos de congelamento e descongelamento sejam superiores a $0,5 \text{ N/mm}^2$, enquanto que no C2¹ (cimento-cola melhorado) os requisitos são que as aderências enunciadas têm de ser superiores a 1 N/mm^2 . O tempo aberto para ambas tem de ser superior a 20 minutos. Existem ainda cimentos-cola com características especiais, como por exemplo o cimento-cola com deslizamento vertical inferior a $0,5 \text{ mm}$, em que a classe se designa por T¹ e cimentos-cola com o tempo aberto não menos de 30 min, em que a classe se designa por E¹ [8].

Seguidamente abordam-se as propriedades que serão observadas com mais atenção, neste trabalho, algumas das quais adicionais às referidas pela norma.

2.2.6.1. Tempo de presa

O tempo de presa é o período que medeia entre o momento a partir do qual o cimento começa a oferecer resistência (“*inicial set*”) e o momento a partir do qual o material se apresenta completamente endurecido (“*final set*”). É medido por um dispositivo designado por Vicat, que se baseia no princípio da variação da penetração de uma agulha no cimento-cola à medida que este endurece. O tempo de presa corresponde ao intervalo em que se verifica uma subida abrupta do calor de hidratação, devido à rápida formação de C-S-H e CH [12].

2.2.6.2. Porosidade e densidade

A porosidade depende das proporções da mistura do cimento, agregados, do tipo de aditivos ou adjuvantes usados, do grau de restrição (tensão de compressão aplicada necessária para compensação de retração), da consistência da mistura e da estabilidade das bolhas formadas. A razão água/ cimento também é um fator que influencia a porosidade, sendo que, quanto maior esta razão, maior a porosidade do cimento endurecido [7]. Enquanto, a trabalhabilidade do cimento fresco é afetada positivamente pelo o aumento da porosidade da pasta, a resistência mecânica do cimento endurecido é afetado negativamente [7].

A utilização de agentes tensioativos diminui a densidade do cimento, pois aumentam o conteúdo de bolhas de ar, ou seja, a formação de estruturas vazias ou porosidade levam à diminuição da sua densidade [7]. Assim, a porosidade da pasta poderá estar relacionada com a densidade aparente, que pode ser calculada pelo quociente da quantidade de massa que se compacta num copo e o volume do copo. A porosidade da argamassa endurecida pode ser medida através de diferentes técnicas, nomeadamente pela intrusão de mercúrio e pela isotérmica de adsorção de nitrogénio ou água [7]. A densidade aparente do cimento-cola em pasta encontra-se na gama de valores de $1,0$ a $1,5 \text{ g/cm}^3$ [23].



2.2.6.3. Trabalhabilidade

A trabalhabilidade é uma característica do cimento-cola fresco que pode ser melhorada pela adição de um maior teor de água em relação ao cimento, embora uma elevada quantidade de água implique que no estágio de cura o cimento sofra uma maior retração [5]. Uma maior trabalhabilidade permite melhor aplicação do cimento-cola, melhor aderência ao substrato e possibilita a modificação da sua superfície quando aplicado e a obtenção do acabamento pretendido [5].

Esta característica do cimento-cola não é medida diretamente, embora se relacione com as propriedades reológicas do cimento [11]. Normalmente, é avaliada por júris de aplicação com utilizadores especializados.

2.2.6.4. Propriedades reológicas

O comportamento reológico de um fluido reflete, essencialmente, a resistência que esse fluido oferece ao escoamento e à deformação sob tensão [7],[11]. A resistência ao escoamento é determinada a uma dada pressão e temperatura [11]. As propriedades reológicas do cimento-cola dependem da relação cimento/água, do tipo de cimento, da área superficial específica do cimento, da presença de adjuvantes, do procedimento de mistura e da temperatura [7].

Para estudar a reologia de um fluido é comum relacionar a tensão de corte (ou tensão de cisalhamento) com a taxa de deformação (ou taxa de cisalhamento), sendo assim possível caracterizar o fluido. Se a relação for linear com ordenada na origem igual a zero. diz-se que o fluido é newtoniano, se tal não acontecer trata-se de um fluido não newtoniano [7].

Suspensões em que a relação entre a tensão de corte e taxa de cisalhamento é linear e com ordenada na origem diferente de zero, podem ser descritas pelo modelo aproximado de Bingham, representado pela Equação 13 [11]:

$$\tau = \tau_0 + (\mu_p \times \dot{\gamma}) \quad \text{(Equação 13)}$$

onde τ representa a tensão de corte (Pa) , τ_0 representa a tensão de cedência (Pa) e μ_p a viscosidade elástica (Pa s) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}). A tensão de cedência descreve a tensão de corte à qual o fluido adquire condições de escoamento [11].

O comportamento das pastas de cimento e de algumas argamassas não são representadas pelo modelo linear de Bingham [3]. M. Nehdi e M. A. Rahman [25], concluíram que o comportamento em escoamento do cimento-cola se pode ajustar a diferentes modelos (como por exemplo, o modelos de Herschel–Bulkley- Equação 14, o modelo Power Law- Equação 15, o modelo de Casson- Equação 16 e o modelo de Bingham



modificado- Equação 17), dependendo da composição do cimento-cola e das condições experimentais:

$$\tau = \tau_0 + (K \times \dot{\gamma}^n) \quad (\text{Equação 14})$$

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 15})$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu_p} \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (\text{Equação 16})$$

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \times \dot{\gamma} + c \times \dot{\gamma}^2 \quad (\text{Equação 17})$$

Nas equações 14 a 17, K representa a consistência (Pa s^n), n o índice de fluidez (adimensional) e c a constante de regressão (Pa s^2).

2.2.6.5. Retração

A retração na argamassa pode dever-se a diversos fatores tais como: a evaporação de água no cimento ainda fresco (retração plástica), a contração devido a ligações/reações químicas (retração autógena) e, por fim, evaporação de água retida nos capilares no material endurecido (retração na secagem) [15]. No caso de cimento-cola, valores típicos de retração no cimento-cola endurecido, são entre 1 e 3mm/m (Saint-Gobain Weber, resultados internos).

2.2.6.6. Retenção de água

A capacidade de retenção da água pelo cimento-cola é uma propriedade fundamental uma vez que, quando se aplica a argamassa no substrato, este pode absorver a água presente e impedir a hidratação suficiente do cimento, prejudicando as suas propriedades mecânicas. A retenção de água é fundamental para a trabalhabilidade do cimento-cola e a ligação entre a argamassa e o substrato. Para a aumentar é comum adicionar agentes de retenção de água, também conhecidos por espessantes, por conferirem um incremento de viscosidade aos sistemas, sendo o mais comum o éter de celulose [3].

Laboratorialmente, na Saint-Gobain Weber Aveiro, a retenção de água é medida por filtração em vácuo e corresponde à percentagem de água que o cimento-cola conseguiu reter depois da filtração.

Segundo Flores-Colen [26] o valor de retenção de água deve estar compreendido entre 80 e 94%, evitando a perda excessiva de água da argamassa, mas permitindo a molhabilidade do substrato [5]. De notar que este intervalo varia em função da metodologia de avaliação e da tipologia de argamassa em avaliação (cimento-cola, argamassas de betumação, de reboco, entre outros).

Verifica-se que à medida que a retenção de água aumenta, o tempo de presa também poderá aumentar o que se deve ao facto da quantidade de água livre (que permite a hidratação da partículas do cimento) aumentar [22].



As propriedades acima descritas são muito importantes e podem influenciar a aderência do cimento-cola. Como o objetivo deste trabalho é compreender como a aderência do cimento-cola é influenciada pela adição de adjuvantes, é imprescindível conhecer este conceito.

2.3. Conceito de aderência

Um adesivo é um material capaz de unir duas entidades através de fenômenos de adesão superficial e de resistência interna (adesão e coesão) [27]. Os mecanismos de aderência podem envolver ancoragem mecânica, ligações químicas, atração electrostática e difusão. Na Figura 2.4, estão ilustrados estes mecanismos [15].

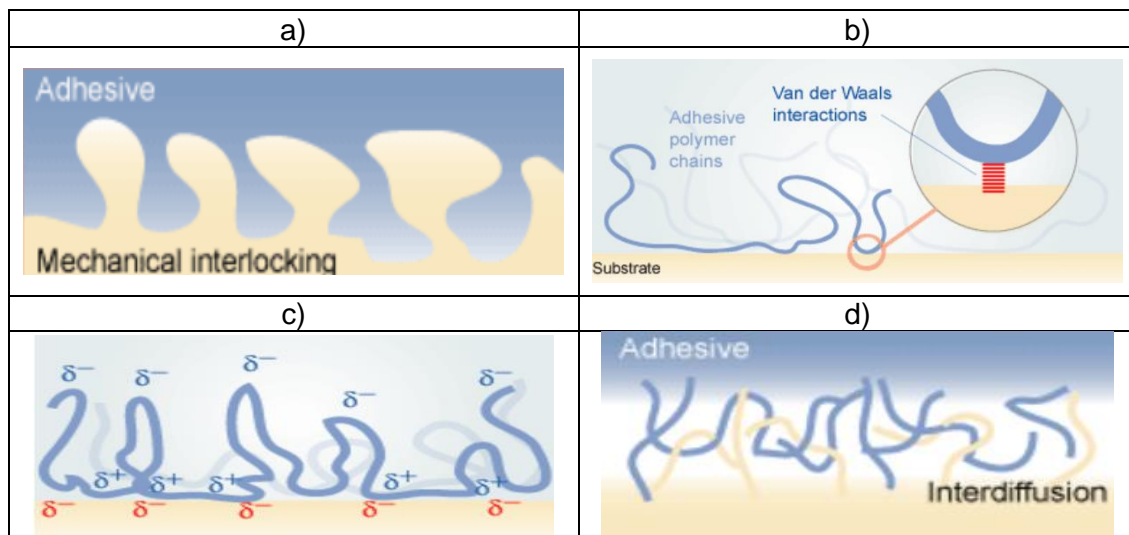


Figura 2.4-Mecanismo de aderência a) ancoragem mecânica, b) interações e ligações químicas, c) atração electrostática, d) difusão (adaptado [28]).

Ancoragem mecânica

O mecanismo de ancoragem mecânica ocorre devido a irregularidades superficiais, poros ou fendas nas quais os adesivos penetram e/ou adsorvem[29].

Interações e Ligações químicas

A aderência entre dois materiais pode também dever-se a ligações covalentes, em que dois átomos (do substrato e do adesivo) compartilham um par de elétrons, a forças atômicas e moleculares relacionadas com interações ácido-base, ligações de hidrogénio fracas ou de forças de van der Waals entre substrato e adesivo [29].

Mecanismo eletrostático

A aderência decorrente do mecanismo eletrostático deve-se a forças eletrostáticas atrativas entre o substrato e do adesivo. Tem como principal limitação a possibilidade de neutralização de carga por mecanismos que podem interromper a ligação [29].



Mecanismo da difusão

O mecanismo da difusão baseia-se no conceito de solubilidade entre o adesivo e o aderente, ou seja, os parâmetros de solubilidade destes devem ser semelhantes para uma boa aderência.

É importante realçar que os mecanismos de aderência, descritos acima, podem ocorrer simultaneamente, dependendo da estrutura e das propriedades do adesivo e/ou do aderente usado, embora possa ser difícil discriminar a contribuição individual de cada mecanismo [29].

Para aumentar as interações entre os substratos e o adesivo é essencial aumentar a área real de contacto entre ambos. Assim, a adesão é favorecida se os materiais forem rugosos e se o adesivo se encontrar no estado líquido, quando aplicado. O facto de o adesivo estar no estado líquido, permite um aumento da área interfacial, uma vez que migra para os poros e micro-fendas. Mas para tal acontecer, o líquido deve espalhar-se espontaneamente sobre o material sólido, ou seja, o adesivo deve “molhar” o substrato, devendo o ângulo de contacto entre o adesivo e o substrato (ver ilustração do ângulo de contacto (Θ) na Figura 2.5) deve ser próximo de zero [30].

A molhabilidade deve-se a forças atómicas e moleculares relacionadas com interações ácido-base, ligações de hidrogénio fracas ou de forças de van der Waals [29] e depende da tensão superficial (energia livre da superfície) do adesivo e do aderente, ocorrendo uma elevada molhabilidade quando a tensão superficial do filme do adesivo for inferior à da superfície do substrato[4]. A equação de Young (Equação 18) relaciona a energia livre da superfície do substrato sólido, γ_s , com a energia livre da interface entre o substrato e a gota de solução γ_{sl} , a energia livre da superfície da solução, γ_l , e com o ângulo de contacto, Θ (Figura 2.5) do seguinte modo:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \Theta \quad \text{Equação 18}$$

Diz-se que a molhabilidade é máxima quando ocorre o espalhamento total da gota, ou seja, quando o ângulo Θ é zero. Nestas condições o $(\cos \Theta) = 1$, e da Equação 18 retira-se que $\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l$, ou seja, em condições de boa molhabilidade a energia de superfície do substrato (γ_s) é superior à do adesivo (γ_l). Constata-se que, quanto melhor a molhabilidade melhor a aderência [29].

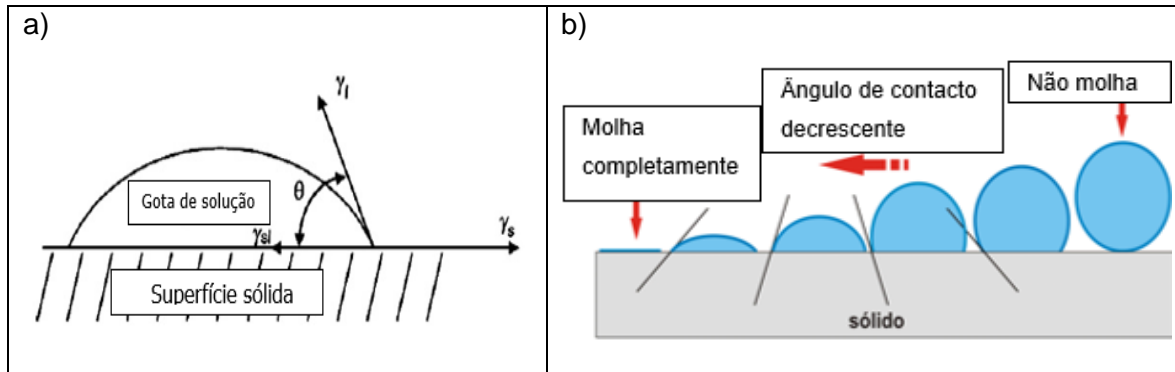


Figura 2.5- (a) Gota de solução numa superfície do substrato sólido em estado de equilíbrio, onde está representado o balanço das forças em equilíbrio de acordo com a equação Young (adaptado [31]) (b) variação do ângulo do contacto (adaptado [32])

Também é significativo para um adesivo que a sua resistência interna (coesão) seja elevada. Por isso, é importante que os adesivos possuam estruturas moleculares com massa molecular elevada [27].

O cimento-cola tem a vantagem de ser aplicado em forma de pasta que só consolida depois da aplicação. Tal facilita a migração dos constituintes do cimento-cola para os poros do substrato onde se dá a formação de produtos hidratados, garantindo uma forte ligação mecânica entre o substrato e o cimento-cola [21].

De salientar que as propriedades de aderência dependem da sua interface com o substrato e de fenómenos químicos e físicos. A resistência interfacial é afetada por diversos fatores, designadamente da capacidade de absorção do substrato cerâmico. Assim, se o cerâmico absorver água as partículas do cimento-cola migram para a porosidade do cerâmico, uma vez que acompanham a água, permitindo a precipitação dos hidratos dentro dos poros, promovendo a ancoragem mecânica [33].

Quando se adicionam polímeros, estes contribuem para a ocorrência de fenómenos na interface que podem reforçar a ligação adesivo-substrato, como seguidamente se refere. Usando o poli (etileno-co-acetato de vinilo) (EVA) a título de exemplo, forma-se uma interface que favorece o desenvolvimento de ligações secundárias entre o cerâmico e o cimento-cola, processo este descrito esquematicamente na Figura 2.6 [19]. A capacidade de absorção de água, também é um fator importante, pois permite a formação de uma película contínua de polímero, que adicionado ao efeito de ancoragem mecânica reforça a ligação entre o cerâmico e o cimento-cola, que envolve ligações químicas entre o substrato do cerâmico e as estruturas hidratadas que compõe o cimento-cola (-AFt, C-S-H e CH) (Figura 2.6-a). A diminuição da capacidade de absorção do cerâmico provoca a elevada concentração de água na interface cerâmico-cimento-cola, fenómeno este que implica a formação de poros que diminuem as interações entre os dois componentes e a posterior



precipitação de portlandite, CH, na superfície. O CH é incapaz de suportar tensões devido à fraca ligação entre partículas (Figura 2.6- b) [20].

Quando se adiciona o polímero ao adesivo, a aderência é melhorada em ambos os casos (cerâmico poroso e não poroso) (Figura 2.6- c, d) . A introdução de polímero, favorece a formação de uma película de polímero que diminui a proporção água/cimento na interface, o que permite melhorar a força de adesão e promove o desenvolvimento de ligações secundárias, como ligações de hidrogénio no caso do EVA. Estas ligações de hidrogénio estabelecem-se entre as partículas de cimento e as do cerâmico, permitindo uma boa adesividade e coesão [20].

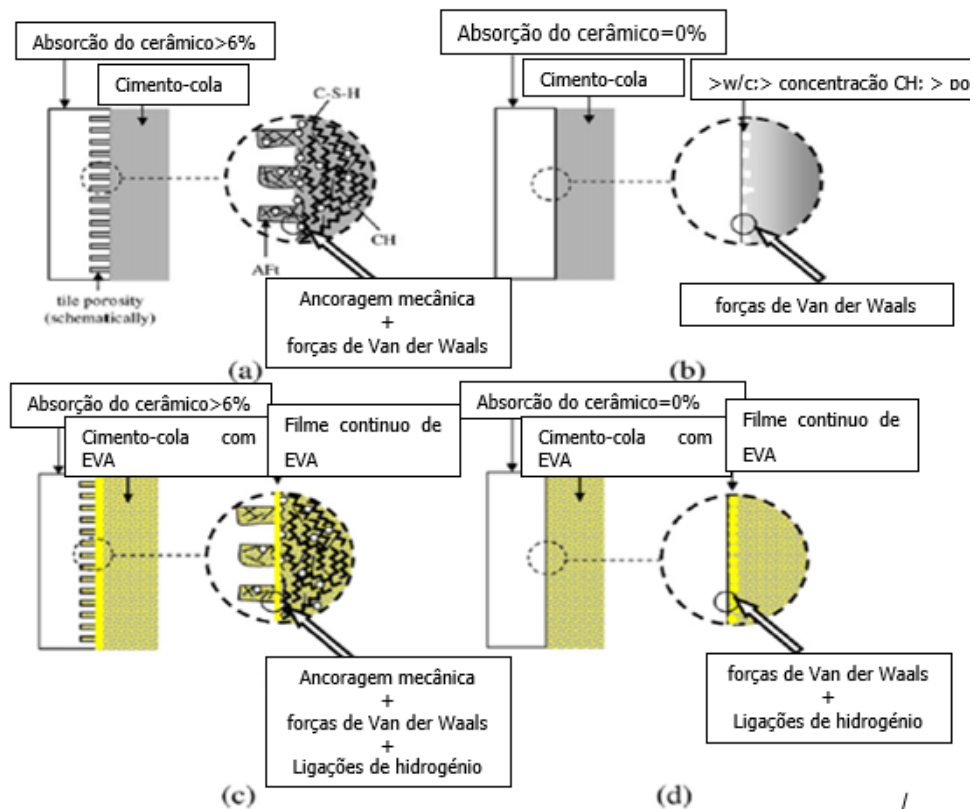


Figura 2.6-Representação esquemática dos tipos de interações desenvolvidas entre ladrilhos e cimento-cola, dependendo da absorção de água e porosidade do ladrilho a) ladrilho poroso que adsorve água -cimento-cola não modificado, b) ladrilho não poroso que não adsorve água - cimento-cola não modificado c) ladrilho poroso que adsorve água - cimento-cola modificado d) ladrilho não poroso que não adsorve água e cimento-cola modificado (adaptado [20])

2.4. Adição de adjuvantes no cimento-cola

Como referido anteriormente, no presente trabalho, o éter de celulose, o éter de amido e a poliacrilamida são os adjuvantes que irão ser abordados de forma mais detalhada.



2.4.1. Éteres de celulose

O éter de celulose (CE) é um polímero linear de glicose que deriva da celulose e é insolúvel em água, embora, quando possui grupos hidroxilos pode tornar-se hidrofílico [34]. Caracteriza-se por ser um polímero estável em meio alcalino [35].

O CE é introduzido na composição do cimento-cola, desde os anos 60, com o objetivo de melhorar a retenção da água, a trabalhabilidade, a adesão ao substrato e aumentar a durabilidade do cimento-cola [4]. É muito usado na indústria, uma vez que é facilmente preparado, fácil de usar e manusear. Este é adicionado na argamassa em forma de pó [4].

Industrialmente, os éteres de celulose mais usados em cimentos-colas são a hidroxietil metilcelulose (HEMC) e hidroxilpropilmetilcelulose (HPMC), que têm viscosidades no intervalo 10 a 70 Pa. s. Estes dois polímeros são muito estáveis em condições alcalinas, características do sistema com base em cimento [4]. A estrutura química de éteres de celulose frequentemente usados na formulação de argamassas está representada na Figura 2.7.

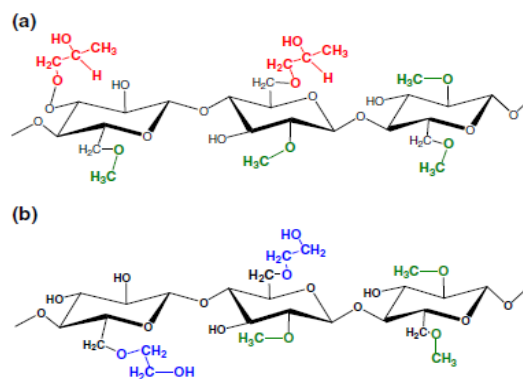


Figura 2.7- Estrutura dos ésteres de celulose mais usado na indústria das argamassa a- hidroxilpropilmetilcelulose-HPMC, b- hidroxietilmetilcelulose-HEMC (adaptado [3])

Frequentemente, a este adjuvante, adiciona-se éteres de amido, poliésteres e acrilatos para provocar um efeito sinérgico, melhorando o desempenho, devido a interações eletrostáticas entre os diferentes grupos funcionais ou pela formação de ligações de hidrogênio ou de dipolos [4]. Quando o resultado é a combinação física de todas (quando se usa uma mistura de todas estas moléculas, é comum designarem-se as misturas por éteres de celulose modificados (do inglês “modified or blended cellulose ether”). Quando ocorrem substituições na cadeia do próprio éter de celulose, é comum usar-se a designação de éter de celulose substituídos (do inglês “substituted cellulose ether”).

A presença de éter de celulose favorece a formação de microbolhas, que melhora a trabalhabilidade do cimento-cola fresco [36]. Outra vantagem da adição do CE é a de aumentar a retenção de água do cimento-cola, que faz aumentar o tempo de hidratação, permitindo ao cimento-cola condições adequadas para as ligações entre partículas [4]. A



hidratação mais lenta do cimento evita o aparecimento de fissuras e diminuição da resistência mecânica do cimento [37]. Mas, se durante a aplicação do cimento-cola, o tempo de endurecimento do cimento for demasiado elevado não é favorável ao construtor/aplicador. O éter de celulose também pode diminuir a resistência à compressão e a resistência à tração da argamassa endurecida, por incrementar a sua porosidade [3],[15],[7]. Em conclusão existe um compromisso entre propriedades mecânicas do cimento-cola e a sua utilização prática, exigindo um equilíbrio na quantidade deste adjuvante [37].

A formação de bolhas de ar é favorecida pela presença de éter de celulose, que tem uma forte afinidade com a interface água-ar (propriedades associadas a um agente tensoativo) [36]. Relativamente à retenção de água, esta é beneficiada pelas forças intermoleculares de Van der Waals entre a água e o éter de celulose [22]. Quando se adiciona este adjuvante, parte da água presente é consumida pelo processo de hidratação do cimento, sendo que a outra parte combina com a metilcelulose formando um gel. Este gel é resultado de ligações da água com os grupos funcionais do éter de celulose, levando à sua interligação e posterior aglomeração [4]. O gel pode devolver um pouco de água durante o progresso da hidratação do cimento, permitindo que a hidratação do cimento-cola se dê gradualmente [21].

Um estudo realizado por P. Pichniarczyk e M. Niziurska [4], concluiu que a retenção de água do cimento-cola aumenta com a viscosidade do éter de celulose usado. O peso molecular/viscosidade do polímero é crucial para o controlo da retenção de água e consistência. À medida que o peso molecular aumenta, a tensão de cedência diminui e a consistência e a retenção de água aumentam [3]. L. Patural *et al.* [3] não observaram uma influência significativa da substituição molar nestas propriedades.

2.4.1.1. Retardação das reações de hidratação

As propriedades reológicas do cimento fresco estão relacionadas com o processo de hidratação e com interações químicas [7]; assim, é importante perceber o fenómeno da retardação da hidratação do cimento, quando é introduzido éter de celulose.

É possível que o éter de celulose atrase a hidratação e o tempo de presa devido à sua adsorção em produtos hidratados e não hidratados do cimento, prejudicando a sua dissolução e respetiva precipitação. Isto é, quanto maior é capacidade de adsorver nas partículas, maior é o efeito retardador da hidratação [38].

A adsorção do CE nas partículas hidratadas de cimento dever-se-á às interações entre os grupos OH que ambos possuem [39]. Z. H. Ou *et al.* [39] concluíram que os grupos OH dos anéis de glicose têm um efeito de retardação da reação reduzido, uma vez que em



todas as metil celulose (MC) estudadas, o efeito retardador no tempo de hidratação é menor do que nos casos da HEC, HPMC e HEMP, concluindo-se assim que a interação entre o polímero e as partículas ocorre maioritariamente através das cadeias laterais com grupos hidroxilo. Os grupos OH dos anéis, presentes no polímero, têm uma baixa interação com as partículas, devido ao impedimento estérico das cadeias longas de glucose.

J.Pourchez [38], [40] verificou que o éter de celulose é fase-específico (maior afinidade para adsorver em determinadas fases), sendo que adsorve mais na superfície dos hidroaluminatos, seguindo do CH, C-S-H e a etringite, observando-se a mesma sequência para a retardação da respetiva precipitação [27].

A massa molecular tem uma influência muito pequena na retardação da hidratação [40], sendo que quando se adiciona éter de celulose com baixa massa molecular verifica-se maior atraso na velocidade da hidratação do cimento [40].

Influência na adesão

O éter de celulose afeta negativamente a precipitação de hidroaluminatos, de silicatos de cálcio hidratados e etringite, e desta forma, prejudica a ancoragem mecânica na superfície porosa do cerâmico [33].

Se o éter de celulose for utilizado em dosagens mais pequenas e promover a retenção de água irá reduzir a perda de água da argamassa por evaporação e por absorção do cerâmico, permitindo uma elevada hidratação das partículas [33]. No entanto, grande retenção de água também pode significar uma menor migração de H₂O para a superfície e menor molhabilidade e, conseqüentemente, menor adesão e menor tempo aberto [41]. Desta forma, é possível concluir que existe uma quantidade ótima de éter de celulose a adicionar à argamassa, de forma a otimizar a retenção de água e ar e permitir uma boa adesão porque se a proporção não for apropriada poderá contribuir para um desempenho menor do cimento-cola.

2.4.2. Éteres de amido

Para além do éter de celulose, também pode ser adicionado éter de amido, mas em dosagens muito reduzidas, usualmente entre 0,01 e 0,05% [42]. Este polímero é constituído por amilose e amilopectina cujas estruturas estão representada na Figura 2.8.

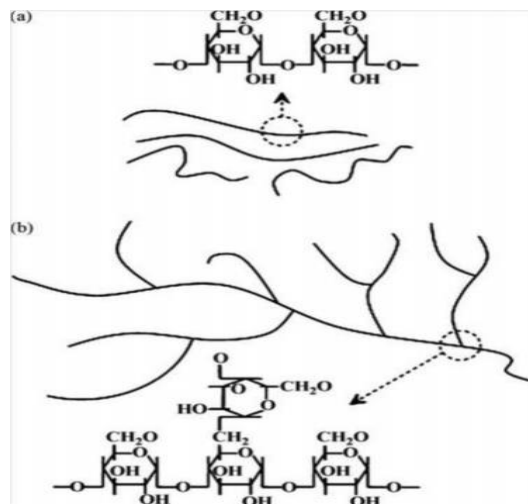


Figura 2.8- Estrutura química da (a) amilose e da (b) amilopectina (adaptado [43])

O amido é considerado um polímero de condensação da glicose, constituído por unidades de anidroglicose. O principal componente do amido é a amilopectina, uma molécula que tem um grau médio de polimerização de cerca de 2 milhões (correspondendo a uma massa molar média de cerca de 400 milhões). Possui uma estrutura altamente ramificada, composta por cadeias lineares curtas com um grau de polimerização variando de 10 a 60 unidades de glicose [42]. Relativamente à amilose, tem um peso molecular de 10^6 e possui uma estrutura linear [43].

O éter de amido é introduzido no cimento-cola para melhorar o seu desempenho quando fresco, pois modifica as suas propriedades reológicas. As propriedades do éter de amido incluem o seu espessamento em solução, estabilidade em suspensões ou soluções de cola e aptidão para formação de filme [44].

A maior parte dos éteres de amido usados nos cimento-cola são o hidroxipropil de éter de amido, HPS (do inglês “*hydroxypropyl starch ether*”) [42].

As propriedades do éter de amido que determinam o seu comportamento na argamassa são o peso molecular e o grau de esterificação, que são determinantes à trabalhabilidade e consistência da argamassa ao passo que o tamanho das partículas determina a sua solubilidade em água[44].

Existem dois tipos de éter de amido no mercado, o tipo I e o tipo II, e que diferem principalmente, no seu efeito espessante. Na Figura 2.9 documenta-se o seu efeito de floculação [45].

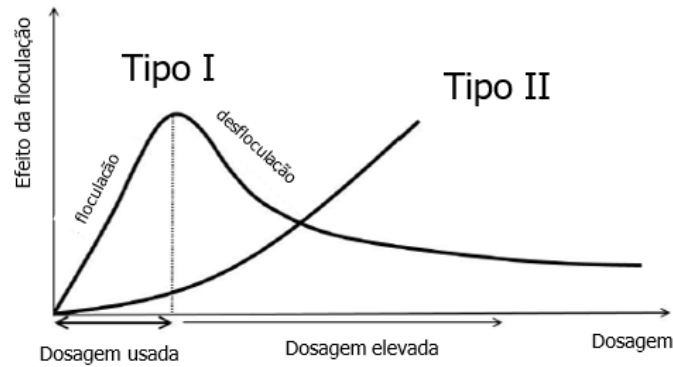


Figura 2.9- Efeito flocculante do éter de amido tipo I e Tipo II (adaptado [45])

No caso do éter de amido do tipo I, a adição do polímero favorece o processo de flocculação até determinada concentração. Se exceder certa concentração o polímero favorece a desfloculação de partículas. O fenômeno da flocculação deve-se a forças atrativas entre partículas ao passo que a desfloculação revela a predominância de forças repulsivas entre partículas [42]. A. Izaguirre et. al [46], estudaram a influência do éter de amido de batata comercializado (designando por “OPAGEL CMT”, do fornecedor AVEBE). Observaram que o éter de amido tipo I, até uma concentração de 0,3% w/w, favorece a flocculação, diminuído ligeiramente a retenção de água e o tempo de presa. Porém, quando se ultrapassa essa concentração, a retenção de água aumenta significativamente, aumentando também o tempo de presa.

Também foi realizado um estudo com o éter de amido tipo II, por M. Cappellari *et al.* [47], em que os autores usaram o polímero designando por “Solvitose”, fornecido pela AVEBE. Nesse estudo, observou-se que o cimento-cola com o éter de amido apresenta densidades superiores e retenção de água inferior ao cimento-cola com éter de celulose, independentemente da concentração usada. Logo, os autores concluíram que o éter de amido tem uma baixa capacidade surfatante, uma vez que apresenta reduzida interação com a água e com o ar. É possível constatar que, quando o polímero atua como flocculante aumenta a viscosidade, diminui a aderência do cimento-cola ao substrato e apresenta baixa atividade surfatante. Em contraste, o polímero quando atua como desfloculante age como plastificante, tornando o cimento-cola mais fluído e com maior aderência [47].

Assim, como o éter de amido é sempre adicionado em baixas concentrações, a sua adição serve unicamente para melhorar a consistência permitindo que o cimento-cola, quando aplicado em superfícies verticais não escorra e o cerâmico não deslize. Sendo que o éter de amido, em baixas taxas de cisalhamento, aumenta a viscosidade do cimento-cola, uma vez que este age como flocculante, unindo as partículas do cimento [45].



2.4.3. Poliacrilamida

A poliacrilamida (PAM) é um polímero solúvel em água formado a partir de subunidades de acrilamida e caracteriza-se por ser polímero superabsorvente [48], [49]. O PAM é muito usado para fins de tratamento de água (por provocar a floculação de matéria orgânica em suspensão), na produção de papel e produção têxtil, entre outros. Este polímero está disponível no mercado sob três formas diferentes: emulsão, solução e em pó [48]. A poliacrilamida, quando é fornecida em pó, pode estar armazenada durante períodos superiores a dois anos, sendo mais econômica do que outros polímeros. Esta, é misturada diretamente na argamassa-cola [50].

S. A. Rodger *et. al* [51] observaram através de espectroscopia no infravermelho, o desaparecimento do grupo de amida e a formação de grupos carboxílicos, associados a ácidos e sais de ácido carboxílico. As condições de pH básico, características do cimento, propiciam este tipo de reações, ocorrendo a libertação de amoníaco. O mesmo estudo, permitiu observar que, quando se adiciona um ácido poliacrílico à pasta de cimento, os óxidos metálicos do cimento libertam o seu ião metálico que se liga ao ácido pela substituição do hidrogénio do grupo carboxilo. Os catiões das partículas de cimento promovem assim a reticulação das cadeias de poliacrilato que resulta no endurecimento do cimento. O esquema da reação proposta, está representado na Figura 2.10 [51]. Se esta reação for muito rápida, a pasta torna-se quebradiça. Por isso, usa-se maioritariamente poliacrilamida, retardando a reação. Ao usar poliacrilamida ionizadas, quanto maior a sua ionização, maior a sua adsorção nas partículas e maior tensão de cedência [52].

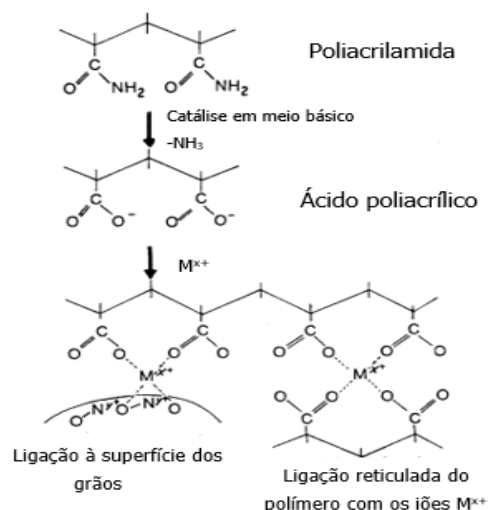


Figura 2.10- Reação entre a poliacrilamida e o OPC. Ligação entre o cimento e o polímero e reticulação do polímero por catiões da hidratação do cimento (adaptado [51])



Com base em dados de espectrometria de dispersão de energias de raios-X (EDS-do inglês “*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*”) conclui-se que o íon de cálcio é o que está presente, maioritariamente, nas cadeias reticuladas. Sendo assim, na presença de poliacrilamida os grãos de cimento estão ligados por uma matriz polimérica reticulada de cálcio [51]. O polímero orgânico intercalado nas estruturas hidratadas leva à formação de reticulações entre os grãos solidificados no espaço originalmente livre, levando à densificação do cimento, resultando na diminuição de porosidade e, conseqüentemente, no aumento da resistência do cimento. O filme criado pelo polímero também protege as partículas de cimento, levando a um aumento da resistência à corrosão [53].

A melhoria das propriedades mecânicas não se deve apenas à interação física entre o cimento e o polímero que produz uma microestrutura densa de porosidade muito baixa, mas também à interação química entre as fases do cimento e os grupos funcionais presentes [53].

Na presença de poliacrilamida também se dá o atraso da hidratação do cimento, que se deve à interação química entre as fases do cimento hidratado e os grupos funcionais polares dos polímeros orgânicos. Este atraso, deve-se, principalmente, à quimisorção das cadeias de polímero no núcleo Ca(OH)_2 [53].

U. S. Rai e R. K. Singh [53], verificaram que existe uma concentração crítica, a partir da qual deixa de se formar novas ligações, pois atinge-se o ponto de saturação. A partir desse ponto, a adição de maiores concentrações de poliacrilamida penaliza as propriedades da argamassa relativamente ao ponto de saturação, designadamente a resistência à compressão.



CAPÍTULO 3

3. Procedimento Experimental

O objetivo do presente trabalho é estudar o impacto de adjuvantes orgânicos (éteres de celulose, éteres de amido e poliacrilamida) no comportamento de uma argamassa-cola. Para esse efeito, procedeu-se primeiramente à caracterização física e química dos adjuvantes e, seguidamente, avaliou-se o desempenho das argamassas-cola aditivadas com os adjuvantes. Os ensaios experimentais de caracterização dos adjuvantes e do comportamento das argamassas-cola serão seguidamente descritos nas secções 3.1 e 3.2, respetivamente.

3.1. Caracterização dos adjuvantes

Na presente secção caracterizam-se química e reologicamente os adjuvantes selecionados. Espera-se que o conhecimento assim adquirido possibilite uma melhor compreensão dos seus efeitos nas propriedades do cimento-cola. Os adjuvantes a utilizar no presente trabalho são os seguintes: Walocel MKX 40 000 (CE1), Walocel MKX 70 000 (CE2), MKX 20 000, Casamyl (SE1), Solvitose (SE2), Casuacol (SE3) e a Poliacrilamida (PAM)

3.1.1. Análise FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

Para conhecer os principais grupos funcionais dos vários adjuvantes, realizaram-se análises FTIR a amostras em pó dos adjuvantes. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro, usando o módulo Platinum ATR ALFAIR do espectrómetro de Bruke. Os espetros foram adquiridos no modo de absorbância entre 4000 e 400 cm^{-1} (região do infravermelho médio), com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 varrimentos.

Para análise dos espetros FTIR recorreu-se à bibliografia por forma a identificar as bandas reportadas para os éteres de celulose [54- 59]; para os éteres de amido [46,51, 56- 64] e para a poliacrilamida [56, 63, 65-68] .

3.1.2. Reologia dos adjuvantes em solução aquosa

Para avaliar a influência do comportamento reológico dos adjuvantes nas propriedades do cimento-cola aditivado, foram realizados estudos reológicos em que se procurou relacionar a tensão de cisalhamento do adjuvante com a sua taxa de cisalhamento.



Para a realização deste estudo prepararam-se diferentes soluções alcalinas dos adjuvantes (2% m/m), i.e. soluções de adjuvantes puros e soluções de adjuvantes combinados. Prepararam-se também soluções alcalinas (1,6% m/m) das celulosas MKX 40000 e da MKX 20000. As soluções assim preparadas: S.CE1(2%), S.CE2(2%), S.SE1(2%), S.SE2(2%), S.SE3(2%), S.PAM(2%), S.CE1+SE1(80/20), S.CE1+SE2(80/20), S.CE1+SE3(80/20), S.CE1+SE2+PAM(80/15/5), S.CE1+SE3+PAM(80/15/5), S.MKX 20000(2%), S.CE1(1,6%), S.MKX20000(1,6%), S.CE1+PAM(95/5) estão apresentadas na Tabela 3.1. Pretendeu-se que estas soluções fossem alcalinas, com pH 13, para estudar o comportamento dos adjuvantes em meios semelhantes ao do cimento-cola em pasta, dado que o seio do cimento-cola é alcalino. Para o efeito, adicionou-se hidróxido de cálcio.

Na preparação das soluções de adjuvantes, começou-se por introduzir 1 L de água num recipiente e adicionou-se lentamente o polímero ou a mistura de polímeros e o hidróxido de cálcio, mantendo-se a mistura sob agitação durante 40 min com o auxílio de um misturador (RayberyTURBOTEST 230V,50Hz, tipo 331300, série 124579) (ver Figura B.1, em anexo).

Tabela 3.1- Teores de adjuvantes (g) usados na preparação das respectivas soluções aquosas para estudo reológico. Nomenclatura usada na identificação dos adjuvantes: CE1- Walocel 40 000; CE2- Walocel 70 000; SE1 -Casamyl; SE2- Solvitose; SE3- Casucol; PAM- Poliacrilamida.

Tipo e quantidade de adjuvante (massa adjuvante (g)/volume de água (L))/ Designação da solução	CE1 (g)	CE2 (g)	SE1 (g)	SE2 (g)	SE3 (g)	PAM (g)	MKX 20000 (g)	Ca(OH) ₂ (g)
S.CE1 (2%)	19,9	-	-	-	-	-	-	3,7
S.CE2 (2%)	-	19,9	-	-	-	-	-	3,7
S.SE1 (2%)	-	-	19,9	-	-	-	-	3,7
S.SE2 (2%)	-	-	-	19,9	-	-	-	3,7
S.SE3 (2%)	-	-	-	-	19,9	-	-	3,7
S.PAM (2%)	-	-	-	-	-	19,9	-	3,7
S.CE1+SE1 (80/20)	15,9	-	4,00	-	-	-	-	3,7
S.CE1+SE2 (80/20)	15,9	-	-	4,00	-	-	-	3,7
S.CE1+SE3 (80/20)	15,9	-	-	-	4,00	-	-	3,7
S.CE1+SE2+PAM (80/15/5)	15,9	-	-	3,00	-	1,00	-	3,7
S.CE1+SE3+PAM (80/15/5)	15,9	-	-	-	3,00	1,00	-	3,7
S.MKX 20000 (2%)	-	-	-	-	-	-	19,9	3,7
CE1 (1,6%)	15,9	-	-	-	-	-	-	3,7
S.MKX20 000 (1,6%)	-	-	-	-	-	-	15,9	3,7
S.CE1+PAM(95/5)	18,9	-	-	-	-	1,00	-	3,7

Ultrapassadas 24h após preparação das soluções, procedeu-se ao seu estudo reológico. Para o efeito, usou-se um viscosímetro RVDV-E da Brookfield, fez-se variar as velocidades de rotação da haste (spindle) e mediu-se o respetivo torque e viscosidade, aguardando-se 1 minuto para registar os valores (torque e viscosidade). O estudo reológico



foi conduzido aumentando-se a velocidade de spindle e, quando se atingiu o seu valor máximo, procedeu-se de forma inversa para verificar se ocorre histerese. Com os valores registados de torque e viscosidade para cada velocidade de spindle, traçaram-se curvas de viscosidade e torque em função de velocidade de spindle. De seguida, nas curvas que se ajustaram ao comportamento pseudoplástico, foi possível converter os valores de torque (%) em tensão de cisalhamento (Pa) e a velocidade de spindle (rpm) em taxa de cisalhamento (s^{-1}) [54]. Os resultados foram convertidos pelo procedimento matemático descrito no Technical Paper AR-82 [55]. Para obter a consistência (K) e o índice de fluidez (n) ajustaram-se os resultados ao modelo Power Law. O procedimento matemático e respetivo exemplo de cálculo estão apresentados no Anexo A-Tratamento dos dados reológicos.

Usou-se um termómetro infravermelho digital sem contacto para medir a temperatura e papel indicador de pH para estimar o pH das soluções estudadas.

3.2. Caracterização do cimento-cola

Depois da análise do estudo reológico aos adjuvantes selecionaram-se 9 combinações de adjuvantes, sete das quais foram adicionadas ao cimento-cola por forma a obterem-se 7 pastas a 0,35% de adjuvante [(massa de adjuvante/massa de cimento-cola)x100], nomeadamente: CE1- pasta P1, (CE1+SE1) com proporção mássica 80/20- pasta P2, (CE1+SE2) com proporção mássica 80/20- pasta P3, (CE1+PAM) com proporção mássica (95/5)- pasta P4, (CE1+SE2+PAM) com proporção mássica 80/15/5- pasta P5, (CE1+SE3+PAM) com proporção mássica (80/15/5)- pasta P6, MKX 20000- pasta P7. As restantes duas pastas foram preparadas com 0,28% (% mássica) de adjuvantes: CE1- pasta P8, e MKX20000- pasta P9 (a Tabela B.1, Anexo, sumarizam a composição das 9 pastas aqui referidas). Estudou-se a ação dos adjuvantes selecionados na matriz do cimento-cola. Para o efeito, começou-se por se preparar as pastas dos cimentos-cola e de seguida foi feita a sua caracterização.

Como o objetivo do trabalho é perceber como os adjuvantes influenciam a aderência, selecionou-se para estudo as propriedades que possivelmente estes adjuvantes alteram quando adicionados ao cimento-cola, entre elas: a %H₂O, a densidade aparente da pasta, a retenção de água, o tempo de presa, o poder molhante, a transferência e o deslizamento. Foram também medidas as aderências e o tempo aberto dos cimentos-cola.

Ao longo desta seção é descrito o procedimento para a medição das propriedades indicadas.



Composição do cimento-cola

Primeiramente prepararam-se os cimentos-cola com as combinações de adjuvantes selecionadas. Para tal, preparou-se 5 kg de pó de cimento-cola, com a composição apresentada na Tabela 3.2 e na Tabela B.1. O cimento, OPC (CEM I 42,5 cinzento) e a areia foram pesados na balança Kern 822, com critério de aceitação $\pm 0,5$ g. O pó redispersível (Vinnapas 7220N) e o formiato de cálcio 98% (da Fechem Biotek, LTD.), foram pesados na balança Metter Toledo modelo PH3008-S, com critério de aceitação $\pm 0,05$ g. O adjuvante, devido à baixa percentagem em massa, foi pesado na balança analítica Metter Toledo, modelo AB204-S, com critério de aceitação $\pm 0,0005$ g. O pó foi introduzido num saco de plástico e a mistura foi feita manualmente, mediante agitação do mesmo.

Tabela 3.2- Composição do cimento-cola

Constituintes do cimento-cola	Base (0,35% Adjuvantes) (P1/P2/P3/P4/P5/P6/P7)	Base (0,28% Adjuvante) (P8 /P9)
Cimento Portland (OPC) (%)	35,0	35,0
Areia de sílica (%)	61,15	61,22
Pó redispersível (%)	3,00	3,00
Formiato de cálcio(%)	0,500	0,500
Adjuvante(%)	0,35 (Tabela B.1, em Anexo)	0,28 (Tabela B.1, em Anexo)

De seguida apresentam-se os passos do procedimento experimental pela ordem com que foram efetuados:

- Medição da percentagem de água, H_2O (%)

A medição da percentagem de água foi efetuada adicionando água a 200 g de pó do cimento-cola até obter a pasta com a melhor trabalhabilidade e consistência. Sendo assim, esta medição reflete uma avaliação empírica definida pelo operador.

-Preparação do amassado

O amassado foi preparado com uma quantidade de 2000 g de pó e a respetiva percentagem de água, % H_2O .

À água adicionou-se o pó e realizou-se uma pré-mistura à mão. Depois, a mistura seguiu a seguinte sequência (EN 12004–2:2017 6 [56]): 30 segundos de mistura na amassadora, 1 minuto de mistura à mão, 1 minuto de mistura na amassadora, 2 minutos de repouso e, por fim 15 segundos de mistura na amassadora. A amassadora utilizada é automática, da marca Controls, modelo 65-L0005.

-Medição da densidade aparente, ρ

A densidade, ρ , do cimento-cola foi determinada através da utilização de um copo metálico cilíndrico de volume conhecido (519 mL), em que a sua massa é tarada. Seguidamente, encheu-se o copo até meio e deu-se 5 batidas por segundo com o auxílio



de uma mesa compactador (Figura B.2 em anexo), de seguida encheu-se então o copo e repetiu-se o processo de compactação e retirou-se o excedente com uma espátula obtendo uma superfície lisa e registou-se a massa. A densidade é expressa em g/cm_3 e é calcula pela seguinte Equação 3.1.

$$\rho(g/cm_3) = \frac{m_c}{V_c} \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que, m_c é a massa do cimento-cola no copo, e V_c é o volume do copo.

-Medição de retenção de água

A retenção de água consiste na quantidade de massa de água retida pelo cimento-cola após a filtração por sucção realizada por meio de uma bomba de vácuo.

Para tal, num suporte poroso colocou-se um papel de filtro (Figura B.3, em anexo) que se saturou com 2 g de água e de seguida tarou-se os dois componentes. O suporte poroso foi preenchido com o cimento-cola e retirou-se o excedente obtendo uma superfície lisa com o auxílio de uma espátula e mediu-se a massa. O suporte poroso com o cimento-cola foi colocado no sistema de filtração de vácuo (apresentado na Figura B.3, em anexo) e procedeu-se à filtração durante 3 minutos, com uma sucção de 700mmHg. Ao fim deste tempo registou-se a massa.

A retenção de água é calculada pela Equação 3.2.

$$\text{Retenção de água} = 1 - \frac{M_0 - M_f}{\frac{M_0 + H_2O(\%)}{100 + H_2O(\%)}} \quad \text{Equação 3.2}$$

-Medição do tempo de presa

O tempo de presa é determinado pelo Método de Vicat. O método consiste em: (i) introduzir o cimento no molde (Figura B.4) até perfazer o seu volume na totalidade com o auxílio de uma espátula e retirando o excesso obtendo uma superfície lisa (ii) Colocou-se o molde cheio no equipamento Vicat. Este aparelho é programado para penetrar a agulha em intervalos de 15 minutos, a penetração realizada pela agulha é registada até o cimento-cola estar endurecido e a agulha não conseguir penetrar. Os ensaios foram realizados no aparelhos Vicat da empresa Weber Aveiro (Figura B.5, em anexo).

-Medição do poder molhante, da transferência e do deslizamento

O poder molhante, a transferência e o deslizamento foram medidos na mesma placa. Para o efeito com a parte lisa de uma talocha alisou-se a superfície do cimento-cola em estudo previamente aplicado sobre uma placa e de seguida, com a parte dentada da talocha, calibrou-se a espessura da cimento-cola (designado pela expressão “pentear”).

O poder molhante e a transferência foram medidos ao fim de 0, 5, 10, 20 e 30 min, nos locais da placa identificados na Figura 3.1. Nestes tempos, colocou-se uma peça de vidro transparente, com dimensões $50 \times 50 \times 3 \text{ mm}^3$, sobre o produto aplicado e pressionou-se com



o peso de 2 kg (Figura B.6, em anexo) durante 30 segundos (assegurou-se que as arestas do peso coincidiam com as arestas da peça, de modo a garantir a uniformidade da pressão). Após esta operação retirou-se o peso e avaliou-se a quantidade de produto em contacto com a peça, em relação à sua área total. Após se ter classificado relativamente ao poder molhante, nos tempos acima referidos, descolou-se a peça de vidro e avaliou-se em termos de percentagem, a quantidade de produto transferida para a peça, em relação à sua área total.

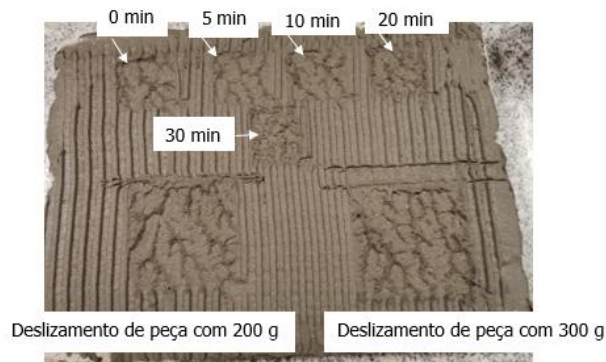


Figura 3.1- Esquema da aplicação dos vidros para os ensaios do poder molhante e transferência e do estudo do deslizamento na placa com peça cerâmica

Aos 5 minutos, colocaram-se duas peças cerâmicas de dimensões 100X100 mm² (uma com 200 g e outra com 300 g, Figura B.7, em anexo) com lado liso sobre o produto aplicado e pressionou-se com peso de (5±0,01) kg (Figura B.6, Anexo), durante 30 segundos (importante assegurar que as arestas do peso coincidem com as arestas da peça, de modo a garantir a uniformidade da pressão). Depois, retirou-se o peso e marcou-se com o auxílio de um x-ato, a zona de produto em contacto com a parte superior da peça, traçando uma linha horizontal ao longo da aresta superior. De seguida, colocou-se a placa de betão na posição vertical e, após 5 minutos, colocou-se a placa de betão na posição horizontal (a colocação vertical da placa, segundo a norma é feito aos 2 minutos, mas por questões de facilidade de procedimento experimental, adotou-se 5 minutos de espera antes da realização do ensaio). Posteriormente, após os 5 minutos na vertical, marcou-se novamente com o auxílio do x-ato, a distância percorrida pela peça cerâmica, como mostra a Figura 3.1, em anexo. O deslizamento da peça cerâmica corresponde à distância, expressa em milímetros, entre as duas marcas efetuadas no produto aplicado.

Nota1: O primeiro ensaio à pasta P6 foi invalidado por resultados discrepantes, sendo que os resultados apresentados mais à frente resultam do segundo ensaio.

-Medição das Aderências e do tempo aberto

Para o estudo das aderências (aderência inicial, após a ação de calor (T=70°C) e após imersão) e do tempo aberto em cada placa de betão estudaram-se em simultâneo dois



cimento-cola. Para o efeito, as três placas usadas foram divididas em dois, como mostra a Figura B.8 (em Anexo); o método de ensaio foi o descrito pela norma EN 12004–2:2017 e está detalhado no Anexo B [56].

Para quantificar e qualificar as tensões de aderências é usado a média dos 2 valores dados por um dinamómetro (representado na Figura B.9, em anexo). A classificação da rotura seguiu a norma EN 12004–2:2017 (os tipos de rutura estão apresentados na Figura B.10 em anexo [57]).

-Avaliação das fases formadas durante a hidratação: Difração de Raios-X (DRX)

A bibliografia refere que os adjuvantes influenciam a hidratação das fases do cimento-cola. Desta forma, complementou-se o presente estudo recorrendo à técnica de difração de raios-X para monitorizar o desenvolvimento do processo de hidratação [58].

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que permite a identificação das fases cristalinas presentes numa amostra. Quando um feixe de raios-X incide na amostra a analisar, parte da radiação é difratada, produzindo-se um espectro em que se expressa a intensidade da radiação difratada (na forma de picos) em função do ângulo de difracção, ângulo 2θ , lido na linha de base. O tratamento dos dados de DRX assenta na consulta de uma base de dados específica e de acesso limitado [58]. A técnica DRX permite identificar os constituintes cristalinos do cimento-cola, nomeadamente: a portlandite (CH), a etringite (AFt), o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), a gehlenite, a calcite (Cc), a belite (C2A) e a alite (C3S).

Foram feitas análises de DRX ao fim dos tempos 24h, 7 dias e 28 dias (contados após a preparação das 9 pastas em estudo). Estas amostras sólidas foram previamente moídas e misturadas em almofariz para homogeneização. A análise DRX foi realizada à temperatura ambiente, com velocidade de varrimento de $0,02^\circ/\text{s}$, tempo por passo de 200 s, e variando o ângulo 2θ entre 4° a 80° .



CAPÍTULO 4

4. Análise e discussão de Resultados

4.1. Caracterização dos adjuvantes

A caracterização dos adjuvantes foi feita com o intuito de avaliar se as suas eventuais diferenças a nível químico ou a nível reológico justificam a sua ação nas propriedades do cimento-cola enunciadas na secção 3.2.

4.1.1. Análise FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

Os espetros FTIR e a respetiva análise, referentes aos éteres de celulose, éteres de amido e poliácridamida estão presentes no Anexo C, na Figura C.1, na Figura C.3 e na Figura C.5, respetivamente.

A análise dos espetros FTIR dos éteres de celulose (MKX 40000-CE1, MKX 70000-CE2 e MKX 20000) e dos éteres de amido (Casamyl, Solvitose H2060 e Casucol Fix1) permitiu verificar que os três éteres de celulose e os três éteres de amido são globalmente idênticos quimicamente, pois todos os picos têm praticamente a mesma morfologia e ocorrem ao mesmo número de onda. Já pela análise do espetro FTIR da poliácridamida (PAM), é possível constatar que na amostra em estudo estão presentes os picos que são características deste polímero.

Constatou-se, também, com base nos espetros, que o MKX 20000 (éter de celulose modificado) e o Casucol, que apresentam um pico em comum localizado ao comprimento de onda 1585 cm^{-1} , associado ao grupo funcional carboxílio [59]. Tal sugere que a modificação do MKX 20000 possa derivar da adição de um éter de amido do tipo do Casucol.

4.1.2. Reologia dos adjuvantes em solução aquosa

Na Tabela C.2 em Anexo, estão apresentados os valores da consistência, K , e do índice de fluidez, n , (obtidos pelo viscosímetro RVDV-E de Brookfield e aplicando o procedimento matemático apresentado no anexo A-Tratamento dos dados reológicos). Na mesma tabela também estão os valores de viscosidade na velocidade de spindle referência (5 rpm), μ , a temperatura e o pH da solução. Pelos valores da tabela observa-se que os valores de μ , K e n , das soluções de adjuvantes estudadas são significativamente diferentes. Assim, é possível verificar que a nível reológico as diferenças entre os adjuvantes são consideráveis.



Como dito anteriormente, para o presente estudo selecionaram-se apenas 9 adjuvantes/combinção de adjuvantes sete foram adicionados a 0,35%, nomeadamente a CE1- pasta P1, (CE1+SE1) com proporção mássica 80/20- pasta P2, (CE1+SE2) com proporção mássica 80/20- pasta P3, (CE1+PAM) com proporção mássica (95/5)- pasta P4, (CE1+SE2+PAM) com proporção mássica 80/15/5- pasta P5, (CE1+SE3+PAM) com proporção mássica (80/15/5)- pasta P6, MKX 20000- pasta P7. As restantes duas pastas foram preparadas com 0,28% (% mássica) de adjuvantes: CE1- pasta P8, e MKX20000- pasta P9, para discutir o seu efeito nas propriedades do cimento-cola, (assinalados a negrito na Tabela C.2, em Anexo). Estes foram os adjuvantes selecionados para estudo dos respetivos efeitos nas propriedades do cimento-cola.

A seleção dos adjuvantes éter de amido e a poliacrilamida combinados com o MKX 40000 (P2-CE1.casucol, P3-CE1.solvitose, P4-CE1.PAM) deveu-se ao facto de pela experiência interna da empresa se saber que os éter de amido e a poliacrilamida usados individualmente dão origem a cimentos-cola não funcionais, pelo que apenas se estudaram cimentos-cola em que estes adjuvantes foram combinados com o éter de celulose, MKX 40000. No entanto, a preparação das soluções de éter de amido individualizado para o seu estudo reológico permitiu observar que estes não se dissolvem na mesma proporção em água, sendo o Casamyl o que menos interage com a água precipitando em maior quantidade, e o Casucol aquele que, entre os éteres de amido estudados, se dissolve mais. A diferença em termos de solubilidade não reflete as diferenças químicas observadas no FTIR, que são diminutas. As diferentes solubilidades poderão estar associadas a uma possível estrutura mais reticulada ou a maior peso molecular no caso dos éteres de amido que dissolvem menos [60]. No caso dos éteres de amido tem de se ter em consideração que as viscosidades lidas no viscosímetro não correspondem às viscosidades reais do polímero, uma vez que as soluções não eram homogéneas devido à fraca dissolução. Deste modo, não foi possível determinar as suas propriedades reológicas μ , K e n.

Relativamente aos éter de celulose (CE1, CE2 e MKX 20000), os três polímeros são idênticos quimicamente, embora os respetivos valores das viscosidades, μ , sejam muito diferentes. Este facto também se pode justificar por diferenças estruturais, como o peso molecular e o grau de ramificações [60].

4.2. Caracterização do cimento-cola

A caracterização de um cimento-cola implica a avaliação de propriedades essenciais como a aderência, o tempo aberto, a resistência ao deslizamento e a trabalhabilidade, por constituírem demonstrações de desempenho necessário, como a fixação de cerâmicos, ou



exigências dos utilizadores como a facilidade de aplicação. Mas implica também a análise de um conjunto de outras propriedades capazes de influenciar as propriedades essenciais, como a água de amassadura (%H₂O), a densidade, o tempo de presa, o poder molhante e a transferência.

Os próximos parágrafos farão uma avaliação de todas estas propriedades (essenciais e secundárias) em função das várias pastas adotadas (onde se variou apenas os adjuvantes adicionados) e, sempre que justificável, procurar-se-ão, encontrar relações entre as mesmas como forma de poder compreender os mecanismos de atuação destes adjuvantes. Em resumo, ao longo da discussão tentar-se-á responder às questões de dependência assinaladas na Figura 4.1.

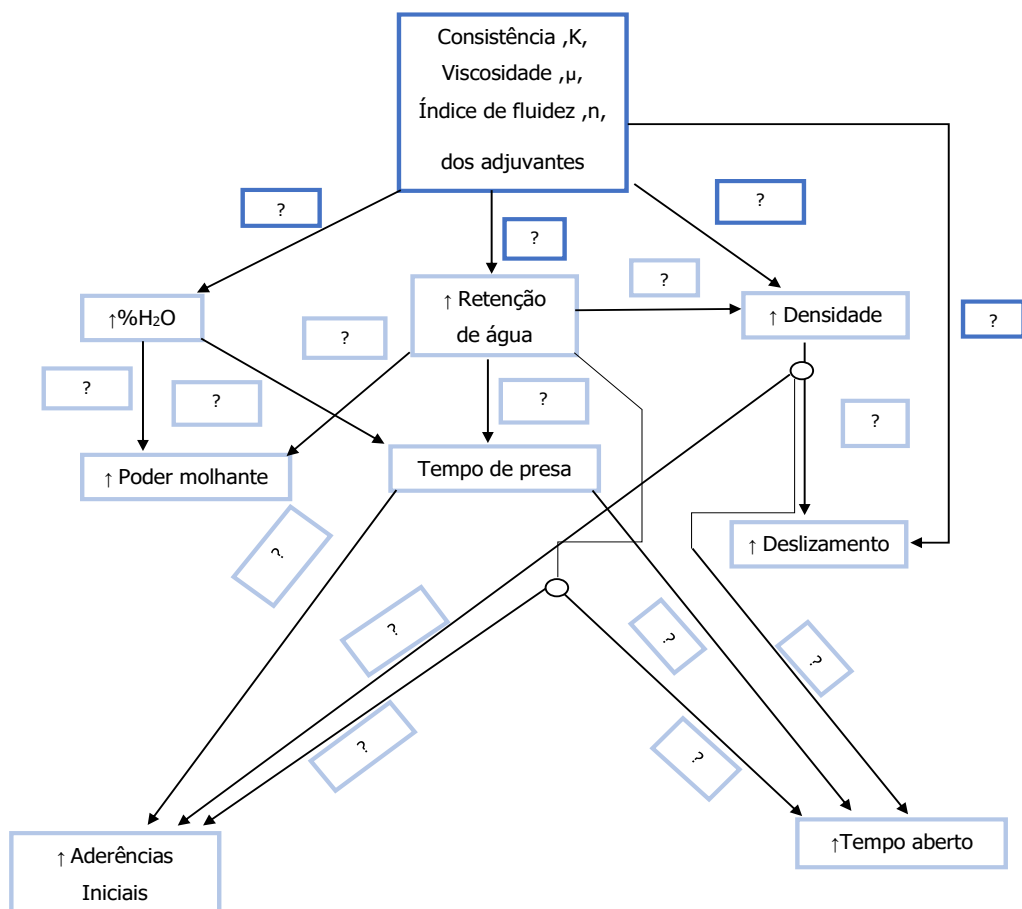


Figura 4.1- Resumo de questões de potencial dependência de propriedades da argamassa-cola e dos adjuvante (propriedades da solução aquosa dos adjuvantes assinaladas a azul escuro e propriedades do cimento-cola assinaladas a azul claro)

4.2.1. %H₂O, retenção de água e densidade

Nesta secção começar-se-á por introduzir as propriedades água de amassadura (%H₂O), retenção de água e densidade e perceber a potencial influência dos adjuvantes



em estudo. Nas seções seguintes relacionar-se-á estas propriedades com o poder molhante, deslizamento e aderências.

%H₂O

A %H₂O é a água necessária adicionar para obter uma boa trabalhabilidade. Esta propriedade foi estudada pois poderá relacionar-se com a formação de fissuras (não estudada), com a molhabilidade e com o tempo de presa e justificar as variações de aderências com as diferentes adições de adjuvantes.

Observando a Figura D.1 em Anexo, que apresenta a %H₂O para cada pasta em estudo, nota-se que as pastas de cimento-cola com poliacrilamida na sua composição (P4, P5 e P6) necessitam de maior %H₂O para atingir uma boa trabalhabilidade, que se pode justificar por se tratar de um polímero superabsorvente [49]. No anexo, nas figuras Figura E.1, Figura E.2 e Figura E.3 está representada a dependência da %H₂O relativamente aos parâmetros reológicos das respetivas soluções de adjuvantes (n , K , e μ , respetivamente) e observa-se que, tendencialmente, a %H₂O aumenta com o aumento da viscosidade e da consistência. Ainda assim, as pastas preparadas com éter de celulose e éter de amido (P2 e P3) necessitam de menor quantidade de água relativamente às pastas de cimento com poliacrilamida, apesar das respetivas soluções de adjuvantes apresentarem viscosidade, a consistência e índice de fluidez semelhantes. Tal, pode dever-se à pouca afinidade do éter de amido com a água. Admite-se que, nos casos das pastas com éter de amido, a maior parte da água adicionada serve para melhorar a trabalhabilidade do cimento-cola, mas no caso das pastas com poliacrilamida parte da água é absorvida por esta, sendo necessário mais água para compensar essa absorção. Em anexo, a Figura E.4 ilustra o aspeto das soluções em ambos os casos, sendo possível observar a pouca afinidade do éter de amido com a água, uma vez que se verifica que não houve dissolução total do polímero. Estes resultados também sugerem que, numa 1ª análise, que o MKX 20000 é constituído por éter de celulose e éter de amido, já que a % de água não aumenta significativamente (a existir PAM, será em % muito baixa).

Retenção de água

A retenção de água foi estudada pois prevê-se que seja uma propriedade que influencia a molhabilidade e o tempo de presa e, conseqüentemente, as aderências.

Na Figura D.2 em Anexo, está quantificada a retenção de água (em %) para cada pasta estudada, sendo possível constatar que as pastas que evidenciam maior retenção de água são a P1 e a P7. A pasta P1 é a pasta que tem maior percentagem de éter de celulose, o que vem reforçar o mencionado na revisão do estado de arte, que o éter de celulose tem muita afinidade com a água, retendo-a. Relativamente à P7 sabe-se que o adjuvante usado



é um éter de celulose modificado, não se possuindo no entanto qualquer indicação sobre o seu teor em éter de celulose. Pelo valor da retenção indica que poderá ter uma elevada concentração em éter celulose. Na mesma figura, observa-se que as pastas que têm menor concentração de éter de celulose (P2, P3, P4, P5, P6, P8 e P9), possuem menor retenção de água. No entanto, as pastas P2 e P3 que apenas têm éter de celulose e éter de amido possuem uma retenção de água ligeiramente superior o que indica que o éter de amido também tem capacidade de reter água embora menor que o éter de celulose. Para além disso, a P4 apesar de ter maior concentração de éter de celulose que a P2 e P3, retém menos água, que se pode justificar pela relação entre a retenção de água e os parâmetros reológicos (K , μ e n). Observa-se na Figura E.5 e a Figura E.6, em Anexo, que relacionam a retenção de água com a consistência (K) e com a viscosidade (μ), respetivamente, que ambas as curvas têm uma tendência crescente. Sendo assim, para maiores valores de consistência/ viscosidade dos adjuvantes (associadas a maiores pesos moleculares e/ou grau de reticulações), observam-se maioritariamente maiores retenções de água do cimento-cola. Pela Figura E.7 em Anexo, que relaciona a retenção de água com o índice de fluidez, não se observa uma correlação notória entre ambas as propriedades.

A poliacrilamida, apesar de absorver muita água (Figura D.1, em Anexo), não evidencia elevada retenção de água, uma vez que as pastas P5 e P6 exibem reduzidos valores de retenção de água (Figura D.2, em Anexo), sendo as principais exceções da tendência enunciada no parágrafo acima.

Densidade

Foi estudada a influência dos adjuvantes na densidade aparente da pasta porque esta propriedade pode condicionar as propriedades reológicas do cimento-cola que por sua vez poderão influenciar o deslizamento do cerâmico quando aplicado, e também porque pode afetar a coesão das partículas do cimento-cola. A densidade também é uma propriedade que se pode relacionar com a porosidade. Esta relação deve-se ao facto de que, numa pasta a fração que mais influencia a densidade é a fração mineralógica pois esta é maioritária e com massa mais elevada. Como esta fração é constante em todas as pastas de cimentos usados neste estudo, as variações devem-se à incorporação de poros na pasta ou à %H₂O necessária adicionar para uma boa trabalhabilidade. Assim sendo, espera-se que uma maior incorporação de poros e/ou %H₂O conduzam a uma menor densidade da pasta.

Na Figura D.3 em Anexo, estão indicados os valores de densidade de cada pasta em estudo. Com base na figura é possível deduzir que na pasta P1 deverá ter ocorrido maior



incorporação de ar, uma vez que às pastas P1, P2, P3 e P7 foram adicionadas quantidades de água semelhantes, e a densidade da P1 é inferior às restantes, o que se pode justificar por um maior número de bolhas de ar presentes nesta versão. Também se observa que, ao contrário do éter de celulose (pasta P1), o éter de celulose modificado- MKX 20000 (pasta P7), apesar de apresentar uma elevada retenção de água também conduz a uma elevada densidade, ou seja, o éter de celulose não modificado tem uma elevada afinidade com a água e com o ar, ao passo que o éter de celulose modificado só tem elevada afinidade com a água.

Relativamente à relação entre a densidade e os parâmetros reológicos verifica-se pela Figura E.8 em Anexo, que não se identifica uma há relação óbvia entre a densidade e o índice de fluidez. Por outro lado, pelas curvas das figuras em Anexo Figura E.9 e Figura E.10, que relacionam a densidade com a consistência e a viscosidade, respetivamente, mostram tendências de variação decrescente. Assim, constata-se que quando são introduzidos adjuvantes com maior viscosidade e consistência, ou seja, maiores pesos moleculares/ graus de reticulações, obtêm-se na maior parte das vezes pastas de cimento-cola com menores densidades, quando comparadas pastas com a mesma quantidade de adjuvantes.

Como, tanto a retenção de água como a densidade da pasta do cimento-cola, se relacionam com a consistência e viscosidade dos adjuvantes, sugere-se que estas propriedades se relacionem entre si. Na Figura E.11 em Anexo, apresenta-se a relação entre a retenção de água e a densidade da pasta, observando-se uma curva com tendência decrescente, o que contraria a experiência para argamassas ou betões unicamente constituídas por ligantes, agregados e adjuvantes redutores de ar, aos quais se associa maior capacidade de retenção de água para pastas mais compactadas. Como para os cimentos-cola, a tendência é oposta, é evidente que a presença do éter de celulose, ainda que contribua para redução da densidade da pasta e menor compactidade, contribui também para uma menor retenção, sendo que se pode associar a retenção de água a um fenómeno químico entre o adjuvantes e o compostos do cimento-cola e não físico.

4.2.2. Poder molhante, transferência e deslizamento

Nesta seção, introduzir-se-ão as propriedades poder molhante, transferência e deslizamento discutindo a ação dos diferentes adjuvantes adicionados. Também é apresentado a relação com as propriedades assinaladas na secção anterior.



Poder molhante

O poder molhante relaciona-se pela interação entre a superfície do vidro e a pasta do cimento-cola, pelo que quanto mais forte essa interação maior a molhabilidade e consequentemente, a aderência.

Pela Figura D.4 em Anexo, onde estão presentes os valores de poder molhante para as pasta em estudo ao fim de 0, 5, 10, 20 e 30 min, observa-se que o poder molhante diminui com o tempo, o que se justifica pelo facto de ao longo do tempo ocorrer hidratação do cimento-cola, aumentando as ligações internas do cimento-cola, que começam a prevalecer relativamente às ligações interfaciais do cimento-cola com o vidro. Para além disso, nos primeiros minutos, a percentagem de água livre na superfície é elevada, sendo o poder molhante garantido por este fator. Ao longo do tempo ocorre consumo da água presente na pasta não só pelas reações de hidratação, mas também pela sua absorção pela placa onde se aplicou o cimento-cola e por evaporação. A possível influência da perda de água do cimento-cola por estes dois fenómenos (absorção pela placa onde se aplicou o cimento-cola e por evaporação) são comprovados pela variação do poder molhante e a retenção de água indicada presentes na Figura 4.2, onde se constata que existe uma tendência próxima da linear entre ambas as propriedades (coeficiente de correlação linear ao quadrado para o poder molhante aos 20 e 30 min igual a 0,50 e 0,80, respetivamente). Com efeito, quanto maior é a capacidade de retenção de água da pasta do cimento-cola menor será a perda de água presente na pasta por absorção pelo substrato e por evaporação, sendo o poder molhante superior. Assim, o adjuvante que garante maior retenção de água é aquele que irá possuir maior capacidade de molhar.

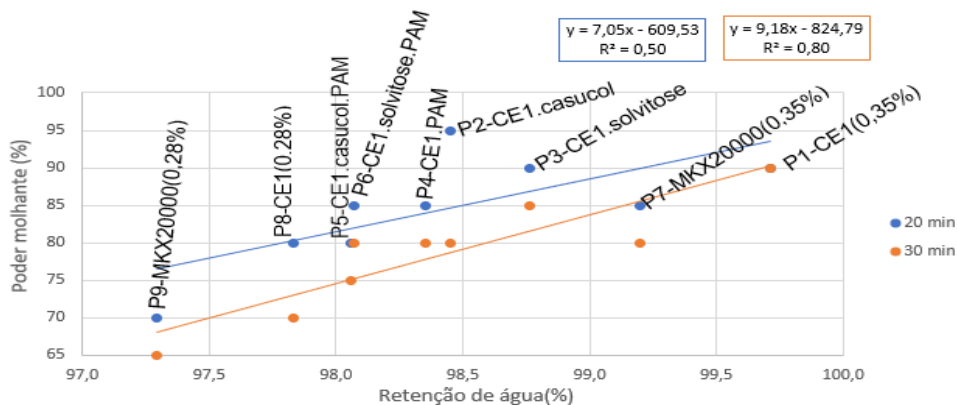


Figura 4.2- Relação do poder molhante (%) com a capacidade de retenção de água (%) pela pasta do cimento-cola

Na Figura G.1 em Anexo, está representado a variação do poder molhante aos 20 e 30 min com a %H₂O, onde não é visível uma tendência entre as propriedades, ao contrário do originalmente esperado.



Transferência

A transferência relaciona-se com a coesão interna da pasta do cimento-cola e pela força das ligações entre o cimento-cola e o material da placa (suporte) e entre o cimento-cola e o vidro. A transferência que ocorre para o vidro ao fim de 0, 5, 10, 20 e 30 min para as pasta em estudo está ilustrada, para cada caso na Tabela G.1 em Anexo, e os resultados estão apresentados graficamente na Figura D.5 em Anexo, onde é possível observar que a transferência aumenta entre os 0 min e os 5 min. Tal, pode justificar-se pelo aumento da coesão de partículas da pasta do cimento-cola neste intervalo de tempo, sendo que quando se retirou a peça de vidro a quantidade de partículas “ligada” ao cimento que se ligou à superfície do vidro, acompanhando-o, é superior. Assim, a transferência continua elevada enquanto o poder molhante ainda é elevado. A partir dos 20 minutos a transferência diminui, pois, a ligação entre partículas do cimento-cola prevalece relativamente às ligações entre o cimento-cola e o vidro, o poder molhante é assim inferior e consequentemente a transferência.

Relativamente à relação da transferência com as propriedades enunciadas na secção 4.2.1 esperava-se uma relação com a densidade, dado a transferência se relacionar com a coesão das partículas. Pela Figura G.2 em Anexo, que relaciona a transferência com a densidade, não se observa uma relação definida entre as duas propriedades.

Deslizamento

A resistência ao deslizamento é uma propriedade importante pois constitui uma das exigências dos utilizadores. Na Figura D.6 em Anexo estão apresentados os valores de deslizamento do cerâmico para as pasta de cimento-cola estudadas, verificando-se que as pastas em que o adjuvante usado foi o MKX 20000 apresentam valores de deslizamento menores. É explícito na mesma figura que a pasta P5 com a combinação de adjuvantes CE1+Casucol +PAM também apresenta elevada resistência ao deslizamento.

Prevê-se que o deslizamento das peças cerâmicas seja superior nos cimentos-cola que possuem adjuvantes com consistências inferiores, pois a tensão de cedência para que o cerâmico deslize seria inferior. No entanto, a Figura G.3 e a Figura G.4 em Anexo, que relacionam o deslizamento com a consistência e viscosidade dos adjuvantes, respetivamente, mostram que o deslizamento é superior para valores de viscosidade e consistência dos adjuvantes superiores. Esta relação, pode justificar-se pelo facto de o comportamento reológico dos adjuvantes ser diferente em base aquosa e em base cimentícia: adjuvantes com massas moleculares/ grau de reticulações elevados (elevada viscosidade e consistência) promovem a desfloculação do cimento-cola, e consequentemente aumentam o deslizamento do cerâmico. A Figura G.5 em Anexo, que



apresenta a relação entre o deslizamento com o índice de fluidez, n , não é possível extrapolar uma relação entre deslizamento e n .

A densidade é uma propriedade do cimento-cola que se relaciona com as propriedades reológicas do cimento-cola, uma vez que quanto menor a densidade melhor a trabalhabilidade do cimento-cola, ou seja, maior densidade implica maior tensão de cedência e menor deslizamento. Na Figura 4.3 onde se apresenta a variação do deslizamento (realizado por cerâmicos com 200 g e 300 g) com a densidade da pasta observa-se que o aumento da densidade é acompanhado pela diminuição do deslizamento, com uma tendência de variação próxima da linear (coeficientes de correlação para o deslizamento de cerâmico com 200 g e 300 g iguais a 0,65 e 0,59, respetivamente). Na mesma figura também é possível constatar a quantidade de éter de amido introduzida não é suficiente para evidenciar o seu efeito floculante, que permite diminuir o deslizamento, enunciado na revisão do estado de arte [45], pois o deslizamento das pastas P2 e P3 é semelhante à P8, ou seja, a diminuição do deslizamento da P2 e da P3 relativamente à P1 deve-se à diminuição da concentração de éter de celulose e não pela introdução de éter de amido.

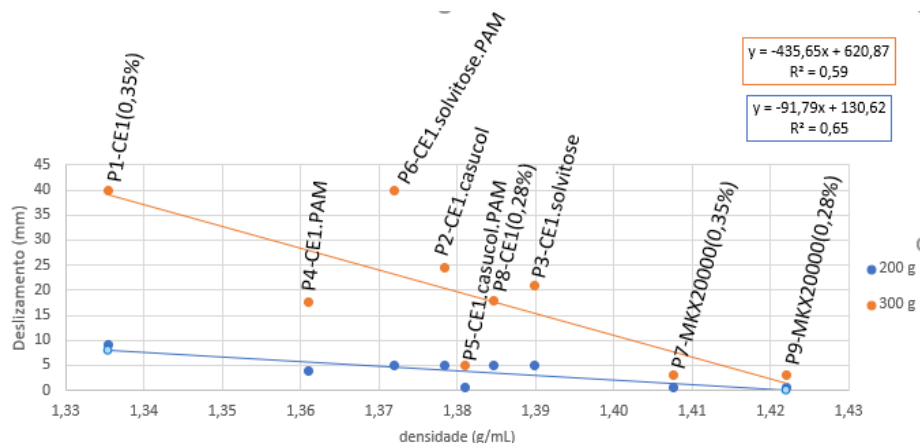


Figura 4.3- Relação entre o deslizamento (mm) das peças cerâmicas com 200 g e 300 g com a densidade do cimento-cola (g/mL)

Há, contudo, exceções notórias à tendência de variação referida, evidenciadas pelas pastas P6 e P5, com tendências opostas. A pasta P6, apesar de ter uma densidade superior à P1 e P4, apresenta maior deslizamento relativamente a estas, o que pode dever-se à maior quantidade de água adicionada na pasta que confere maior fluidez à pasta, sendo menor a tensão de cedência necessária para o cerâmico deslizar. Assim, quando se combina a poliacrilamida com a Solvitose (pasta P6), o deslizamento é superior. No entanto, quando se adiciona poliacrilamida ao Casuacol (pasta P5), ocorre um efeito sinérgico que induz maior união entre partículas (floculação) do cimento-cola,



aumentando a viscosidade e, conseqüentemente, ocasionando menor deslizamento do ladrilho quando comparado com o das pastas aditivadas apenas com éter de amido ou poliacrilamida (P2, P3 e P4).

4.2.3. Tempo de presa

A partir dos valores obtidos para o tempo de presa, apresentados na Figura D.7(em Anexo), é possível observar que as pastas com maior quantidade de MKX 40000 (CE1) são as que possuem maior tempo de presa, nomeadamente as pastas P1 e P4. A Figura H.1 em Anexo relaciona o tempo de presa com a retenção de água, sendo possível verificar que não existe uma clara correlação entre ambas. Já a relação entre o tempo de presa e a %H₂O, representada na Figura H.2 em Anexo, não apresenta uma evidencia clara de que exista uma dependência entre ambas, embora as pasta P3, P2, P5 e P6 apresentem maior tempo de presa e maior % H₂O que a pasta P8, tendo estas pastas a mesma percentagem de CE1, podendo assim, associar-se o aumento do tempo de presa à maior %H₂O. Para além disso, a retardação do tempo de presa poderá também estar relacionado à maior interação do adjuvante com a parte mineralógica do cimento-cola, adsorvendo à superfície das fases do cimento Portland, atrasando as suas reações de hidratação, que se observará com a análise DRX na secção 4.2.4.

4.2.4. Avaliação das fases formadas durante a hidratação

Com objetivo de caracterizar a composição dos cimento-cola estudados ao longo do tempo de cura procedeu-se à sua análise por difração de Raio-X. Nas Figura I.1, Figura I.2 e Figura I.3, em Anexo, apresentam-se as fases detetadas e os respetivos índices indicativos de cristalinidade, para os tempos de cura de 24 horas, 7 dias e 14 dias, respetivamente.

Considerando as fases principais que constituem o cimento Portland, observa-se que às 24h (Figura I.1, em Anexo) é detetada a fase Alite (C₃S), não sendo detetada a fase Belite (C₂S) e a fase C₃A. A não deteção da fase Belite poderá justificar-se ou por ser uma fase que está em minoria e, por isso, não se detetar ou pelo facto de os adjuvantes estudados interagirem mais com a fase Alite do que com a fase Belite e, desta forma atrasam mais a hidratação da Alite. A fase C₃A não é detetada porque provavelmente já reagiu completamente, uma vez que, a reatividade dos compostos presentes no cimento, segue a seguinte sequência C₃A >C₃S >C₄AF>C₂S. No tempo de cura de 24h também é visível a fase Portlandite (CH) que resulta da reação de hidratação das fases silicato de cálcio (C₃S e C₂S), verificando-se que, para as pastas P3, P5, P7 e P8 este composto é detetado com maior abundância. Já a fase resultante da reação aluminato tricálcio (C₃A)



com o gesso e água, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}$, é mais abundante nas amostras P7 e P8. As pastas P1, P2 e P9 são as pastas de cimento-cola que às 24h têm as fases hidratadas em menor abundância e correspondem às pastas com maior tempo de presa. Tal, explica-se pela maior afinidade dos adjuvantes em adsorver à superfície das partículas do cimento-cola não hidratadas e, conseqüentemente, retardarem a hidratação das partículas do cimento-cola e, conseqüentemente, o tempo de presa.

Atendendo à observação dos resultados da análise DRX nos 7 dias de cura (Figura I.2, em Anexo) é possível constatar que as fase Alite (C_3S) já não é detetada, ou seja, ao fim de 7 dias esta foi totalmente consumida e, conseqüentemente, ocorreu o aumento da abundância da fase Portlandite que resulta da hidratação das fases silicato de cálcio (C_3S e C_2S). Para este tempo de cura também se deu a conversão da fase $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}$ para $\text{Ca}_6(\text{Al}(\text{OH})_6)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{26}$. Para além disso, também é possível concluir que nas amostras estudadas ocorre carbonação da portlandite e da fase aluminato formando, originando CaCO_3 e $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{CO}_3)_{0,25}(\text{OH})_{6,5}(\text{H}_2\text{O})_2$, respetivamente.

Ao fim de 28 dias (Figura I.3, em Anexo) é detetada a fase $\text{Ca}_3\text{O}_{12}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (hidrato de carboaluminato) que se forma a partir da mistura $\text{C}_3\text{A}-\text{CaCO}_3$ [13].

4.2.5. Aderências

Nos capítulos que se seguem irá relacionar-se, quando possível, a aderência com as propriedades indicadas acima, com o objetivo de compreender o modo como os adjuvantes influenciam esta propriedade fundamental de um cimento-cola.

Na Figura 4.4 estão quantificadas as aderências das pastas de cimento-cola em estudo medidas em diferentes condições, designadamente ao fim de 7 e 14 dias de cura, após imersão e sob ação do calor; no mesmo gráfico apresenta-se também o tempo aberto (20min e 30 min). A classificação do tipo de rotura para cada caso está apresentada no Anexo nas Figura J.1, Figura J.2, Figura J.3, Figura J.4 e Figura J.5 e na Tabela J.1, está qualificado a tipologia de rotura, com destaque para quantidade de cimento-cola aderido ao cerâmico após sua extração no ensaio da medição da tensão de aderência (como medida da rotura coesiva).

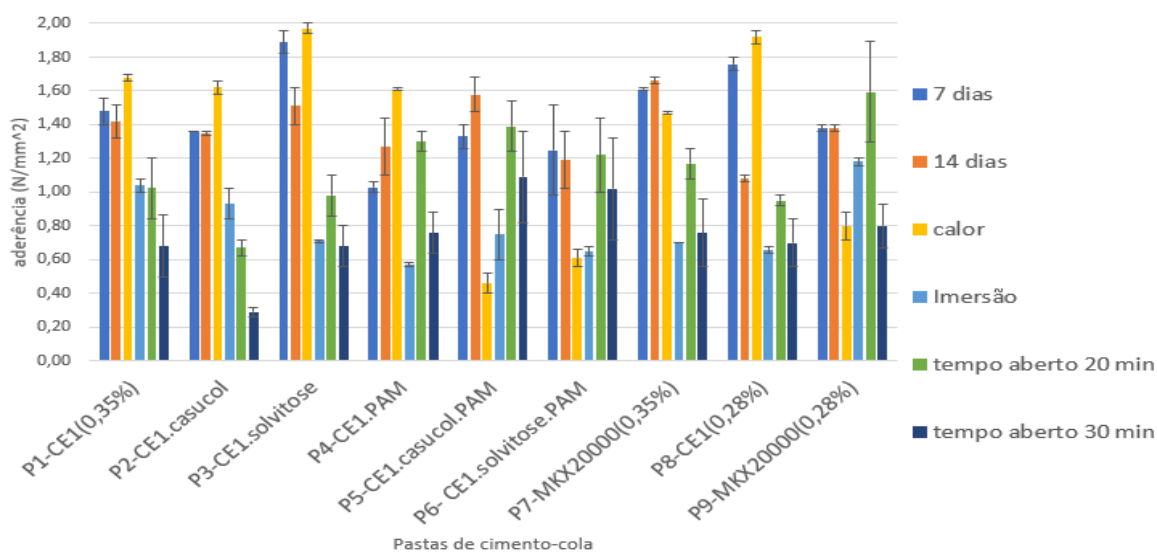


Figura 4.4- Aderência iniciais (N/mm²) aos 7 e 14 dias de cura, aderência sob calor e em imersão (N/mm²) e tempo aberto (20min e 30 min) (N/mm²) das pastas em estudo

4.2.5.1. Aderência Inicial (7 e 14 dias de cura)

Com base dos resultados da Figura 4.4 observa-se que, tendencialmente, os valores de aderência inicial a 7 e 14 dias são similares. As exceções são as versões P3 e P8 que apresentam uma redução significativa de aderência entre os 7 e os 14 dias. Curiosamente, ambas apresentam necessidades menores de água de amassadura, o que pode ser um fator justificativo. Como causas prováveis, poderão estar fenômenos de retração (a verificar em trabalhos futuros) ou, como mencionado, na utilização de % de água inferior, que possa vir a ser insuficiente para compensar processos de hidratação mais tardios, capazes de suportar as aderências para períodos mais longos de cura. Por outro lado, focando apenas as aderências após 14 dias de cura (considerando ser um período com estabilização do processo de hidratação) verifica-se que as versões P4, P6 e P8 apresentam menores valores de aderência. Dois dos casos mencionados (P4 e P6) estão ligados à utilização de PAM, o caso da pasta P8, está associado à utilização de menor % de água de amassadura.

Na Figura 4.5, relaciona-se a aderência inicial após 14 dias de cura com a retenção de água da pasta. Observa-se na figura que as aderências iniciais são maioritariamente superiores quando a pasta tem capacidade de reter mais água. Esta relação pode explicar-se pela menor perda de água por absorção do substrato e do cerâmico, garantindo a quantidade de água suficiente para promover as reações de hidratação do cimento. A relação entre as tensões de aderência iniciais medidas após 7 dias de cura e a retenção de água, apresentada na Figura J.6, em Anexo, já não traduz uma dependência tão clara.

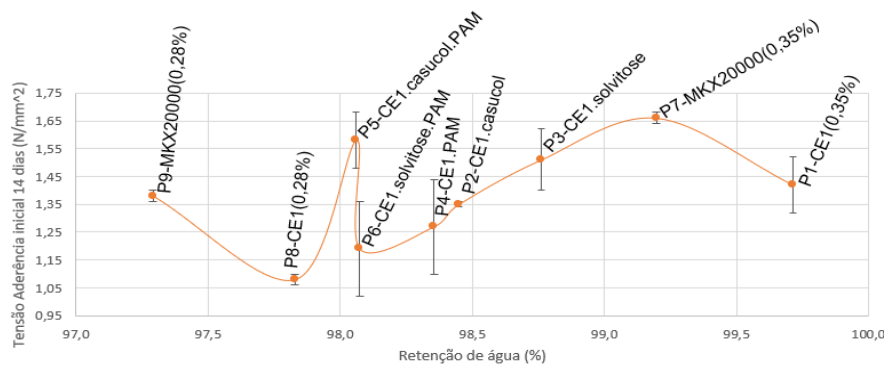


Figura 4.5- Variação da tensão de aderência (N/mm^2) após 14 dias de com a retenção de água (%)

Observa-se pela Figura 4.6, que relaciona a densidade com a tensão de aderência inicial (medida aos 7 e 14 dias), que também existe um tendência para que os valores mais elevados de aderência ocorram para valores mais elevados de densidade da pasta.

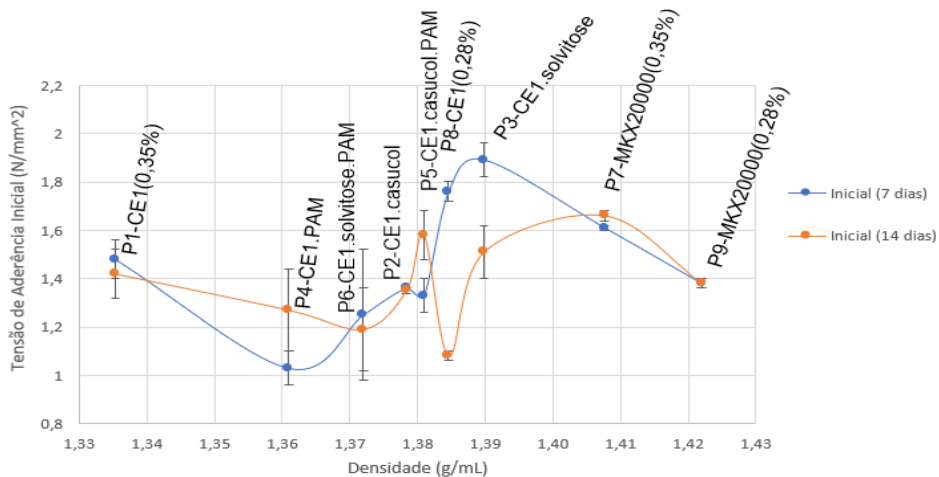


Figura 4.6- Variação da tensão de aderência (N/mm^2) após 7 e 14 dias com a densidade da pasta (g/mL)

A aderência não é só influenciada por apenas uma só propriedade. Desta forma, as relações da aderência com as propriedades do cimento-cola terão sempre exceções. Como título de exemplo, a pasta P9 é uma das exceções: tem uma densidade elevada, mas apresenta tensão de aderência menor, que se pode explicar pela baixa retenção de água que poderá prejudicar a hidratação das partículas de cimento-cola que promovem a aderência do cimento ao cerâmico. Para além disso, no caso da densidade, como esta se relaciona com a formação de poros (densidade elevada significa menor presença de poros na pasta), também se relaciona com a coesão entre partículas do cimento-cola (densidade elevada significa maior coesão de partículas da argamassa). Desta forma, relacionar a densidade com a tensão de aderência poderá induzir em erro, especialmente se a rotura for predominantemente adesiva. Quando a rotura é adesiva mede-se a tensão da rotura de ligações na interface, ao passo que quando a rotura é coesiva mede-se essencialmente a



tensão de rotura das ligações entre partículas na matriz do cimento-cola. Elaborando um segundo gráfico em que apenas se consideram os pontos para os casos em que a rotura se classifica por, sobretudo, coesiva no seio do cimento-cola (classificação na Tabela J.1, em anexo) obtém-se a relação apresentada na Figura J.7 em Anexo, onde se observa maior correlação entre a tensão de aderência e a densidade, em que a maiores valores de densidade maiores, correspondem valores de tensão de aderência superiores.

Na Figura 4.7, relaciona-se as tensões de aderência iniciais com o tempo de presa inicial (esquerda) e final (direita). Observa-se que as aderências após 7 dias de cura são influenciadas pelo tempo de presa. Assim, para tempos de presa maiores (maior retardação da hidratação) os valores de aderência tendem a ser menores. Por outro lado, para as aderências medidas após 14 dias de cura, esta relação é menos evidente ou praticamente inexistente. Uma possível explicação é a menor quantidade de produtos hidratados ao 7º dia quando o tempo de presa é elevado, havendo assim menos produtos hidratados que garantam a aderência. No caso das aderências medidas após 14 dias de cura, os produtos hidratados já estão maioritariamente formados, logo o tempo de presa terá menor influência.

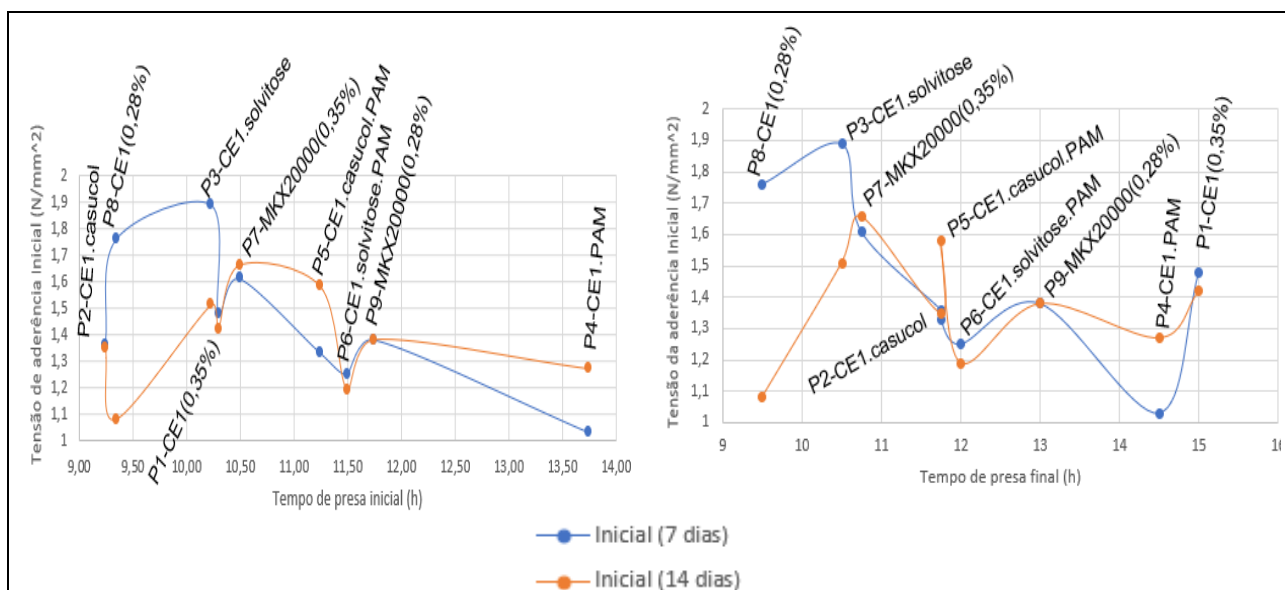


Figura 4.7- Variação das aderências (N/mm²) do 7º e 14º dias com o tempo de presa inicial (h) à esquerda e com o tempo de presa final (h) à direita

4.2.5.2. Aderência após Calor e Imersão

Aderência após Calor

Para compreender a ação dos adjuvantes, em estudo, nas aderências após condições de calor e imersão, nesta secção discutir-se-ão os resultados obtidos nestas condições e sua relação com as propriedades discutidas nas secções anteriores.



Na Figura 4.4, anteriormente apresentada, observa-se que as tensões de aderência medidas após calor apresentam valores superiores às aderências iniciais, nos casos das pastas P1, P2, P3, P4 e P8, concluindo-se que nestes casos, o calor não afeta negativamente a aderência. Nas pastas em que se adicionou éter de amido e poliacrilamida ao éter de celulose (pasta P5 e P6) e nas pastas que contêm MKX 20000 (pastas P7 e P9) observa-se a diminuição das aderências após calor relativamente às aderências iniciais, embora no caso da pasta P7 apresenta uma diminuição ligeira.

É conhecido que o calor afeta as aderências por dois fatores principais. O primeiro fator é a ocorrência de tensões internas, geradas pelas diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre a argamassa, o substrato e o cerâmico. Estas tensões internas podem ser aliviadas pelo polímero incorporado na argamassa que, ao proporcionar deformabilidade, evita a formação de fissuras no material (argamassa-cola), que é o que provavelmente acontece nas pastas P1, P2, P3, P4 e P8 [22]. O segundo fator é por proporcionar a ocorrência da evaporação da água presente na matriz do cimento-cola, impedindo a hidratação das fases do cimento e levando à formação de fissuras. Para poder discutir a ação dos polímeros (adjuvantes) na diminuição das perdas de água por evaporação é importante analisar variação da aderência após calor com a retenção de água. Na Figura 4.8 apresenta-se a variação da aderência após calor com a retenção de água, observando-se que os resultados da figura não são indicativos da existência de uma correlação óbvia entre as duas propriedades. Entre as pastas em que o calor prejudicou a aderência (casos rodeados na figura) observa-se que a pasta P7 apesar de ter uma elevada retenção de água, ou seja, baixas perdas de água por evaporação, apresenta uma aderência penalizada pela ação do calor. Já a pasta P8 retém pouca água, mas tem uma elevada aderência após calor. Ainda assim, com exclusão da pasta P8, os resultados sugerem que retenções de água inferiores a 98,3% conduzirão maioritariamente a cimentos-cola com aderências menores após ação do calor.

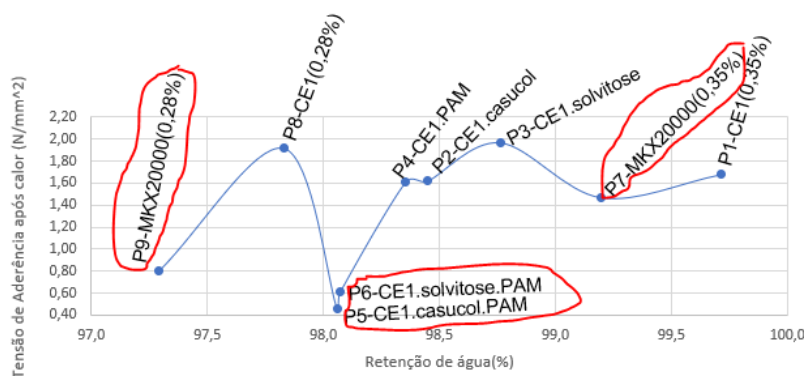


Figura 4.8- Relação da tensão de aderência sob calor (N/mm²) com a retenção de água (%)



Aderência após Imersão

Os valores de tensão de aderências medidos após imersão da pastas de cimento-cola, e apresentados na Figura 4.4, anteriormente apresentada, indicam que a imersão é prejudicial à aderência em todos os casos. Este facto poderá dever-se à tendência para reações de saponificação em polímeros e resinas com grupos hidroxilo, neste caso particular do pó redispersível (Vinnapas 7220N), especialmente quando o pH é alcalino, degradando as ligações na interface do cimento-cola com o ladrilho que proporciona uma melhor aderência [9].

O decaimento das aderências após imersão das pastas P1, P2 e P9 foi inferior ao decaimento observado nas pastas P3, P5, P6, P7 e P8, o que sugere que a degradação das ligações na interface cimento/cerâmico foi superior para estas últimas. Como a concentração de pó redispersível introduzido nas pastas de cimento-cola foi a mesma nas pastas P3, P5, P6, P7 e P8, os adjuvantes estarão na interface cimento-cola/ladrilho, estando propícios da mesma forma que o pó redispersível a sofrer hidrólise na imersão. Assim, a aderência após imersão nestes casos é mais prejudicada. Nos casos das pastas P1, P2 e P9, os adjuvantes possivelmente têm maior afinidade com as partículas do cimento-cola e os seus grupos hidroxilo não se encontram propícios a sofrerem saponificação. Os resultados da análise DRX após 24h de cura suportam esta hipótese, pois as amostras P3, P5, P6, P7 e P8 apresentam maior abundância de fases hidratadas, Portlandite, o que significa que nestas amostras os adjuvantes interagem menos com a partículas, eventualmente por não estarem tão dispersos na matriz do cimento-cola como no caso da P1, P2 e P9. No caso da P7 e P8, o decaimento da aderência sob imersão é superior relativamente às outras pastas em estudo, que nestes casos poderá estar associado à maior formação de etringite. A etringite, como dito na revisão do estado de arte, é uma fase hidratada do cimento-cola que é capaz de captar grande quantidade de moléculas de água que provocam repulsões e respetiva expansão da matriz do cimento-cola, com formação de fissuras e respetiva diminuição de aderências.

4.2.5.3. Tempo aberto, OT

Na Figura 4.4, anteriormente apresentada, observa-se que as aderências relativas ao tempo aberto são tendencialmente inferiores às medidas em condições de cura a 7 ou 14 dias. Este comportamento, deve-se principalmente à diminuição da capacidade de a pasta molhar o cerâmico ao longo do tempo de cura do cimento. Na Figura J.8 e na Figura J.9 (em Anexo) representa-se a relação entre o tempo aberto e o poder molhante ao 20 e 30 min, respetivamente. Observa-se que existe variação quase linear entre o valor da aderência e o poder molhante (especialmente para 20 minutos), em que a aderência



diminui com o aumento do poder molhante o que é muito surpreendente face às considerações teóricas apresentadas no estado da arte. Ainda assim, sugere-se prudência nesta análise pois o ensaio do poder molhante foi realizado num cerâmico não poroso e a medição do tempo aberto foi feito num cerâmico poroso (conforme indicado pela norma).

Como visto anteriormente, o poder molhante aos 20 min e aos 30 min está diretamente relacionado com a retenção de água, tendo-se observado que maior o poder molhante corresponde a maior a retenção de água, mas o poder molhante num cerâmico poroso poderá ter uma tendência oposta. A variação da aderência (para os tempos abertos 20 e 30 min) com a retenção de água está ilustrada na Figura 4.9, onde é possível observar uma tendência de redução de tensão de aderência com o aumento da retenção de água, tendência esta, oposta às aderências iniciais, que foram medidas num cerâmico não poroso.

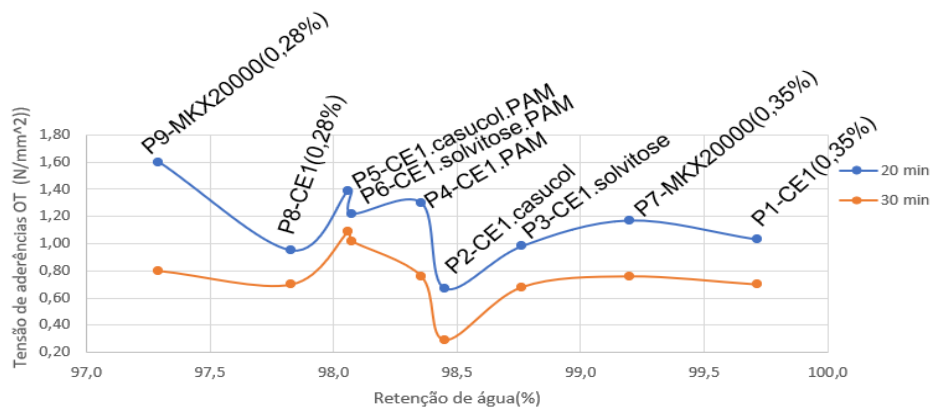


Figura 4.9- Relação das aderências no tempo aberto 20 min e 30 min (N/mm^2) com a retenção de água (%)

Este comportamento sugere que maior retenção de água se relaciona com menor intensidade de forças de capilaridade. Isto é, quanto maior a retenção de água menor a absorção de água pelo cerâmico. A absorção de água do cimento-cola pelo cerâmico é benéfica pois esta ao migrar para os poros poderá ser acompanhada por fases do cimento-cola, levando à precipitação de produtos hidratados dentro dos poros do cerâmico, promovendo a ancoragem mecânica.

Pela Figura 4.10 apresenta a variação das aderências no tempo aberto (ao 20 e 30 min) com o tempo de presa inicial (à esquerda) e o tempo de presa final (à direita). É possível observar uma tendência de variação crescente da aderência com o tempo de presa inicial. Assim, as aderências no tempo aberto de 20 e 30 minutos são favorecidas pelo aumento do tempo de presa, ao contrário do que acontece nas aderências iniciais após 7 dias de cura. Estes resultados poderão estar relacionados com o facto de as aderências iniciais terem sido medidas com ladrilhos não porosos e o tempo aberto ter sido medido com



cerâmicos porosos. A retardação da cura do cimento-cola permite que quando se coloca o cerâmico poroso, o cimento-cola tenha maior facilidade de penetrar os poros do cerâmico, pois está menos “endurecido”, levando à formação de produtos hidratados nos poros, garantindo, assim uma forte ancoragem mecânica que permite maior aderência. A relação da aderência com o tempo de presa final já não é tão notória.

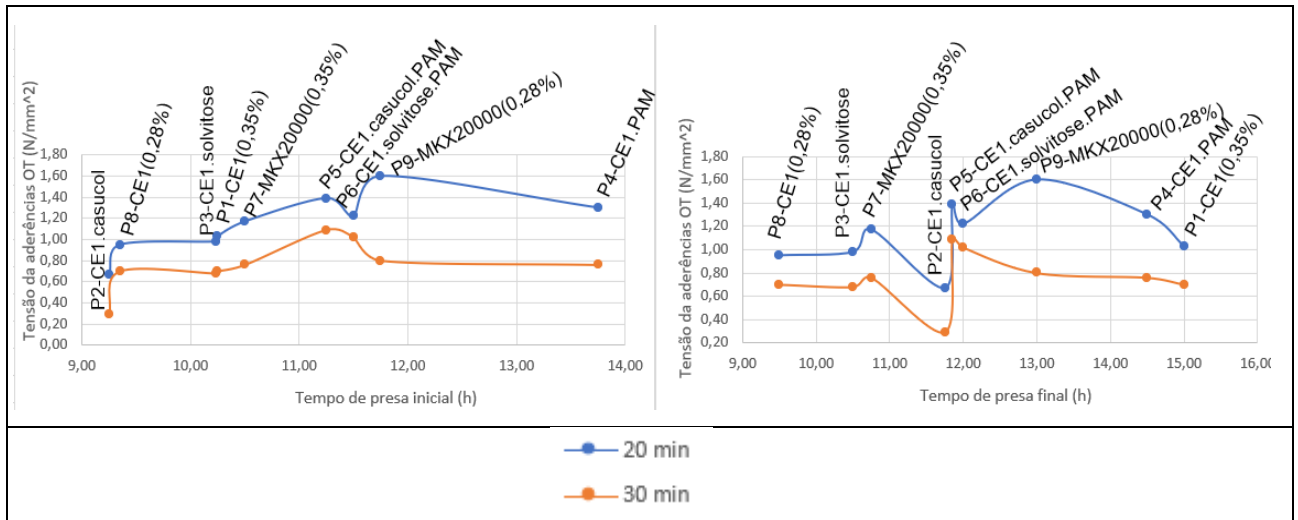


Figura 4.10- Relação do tempo aberto aos 20 e 30 min (N/mm^2) com o tempo de presa inicial (h) (à esquerda) e com o tempo de presa final (h) (à direita)

A Figura 4.11 procura resumir todas as relações encontradas ao longo da discussão.

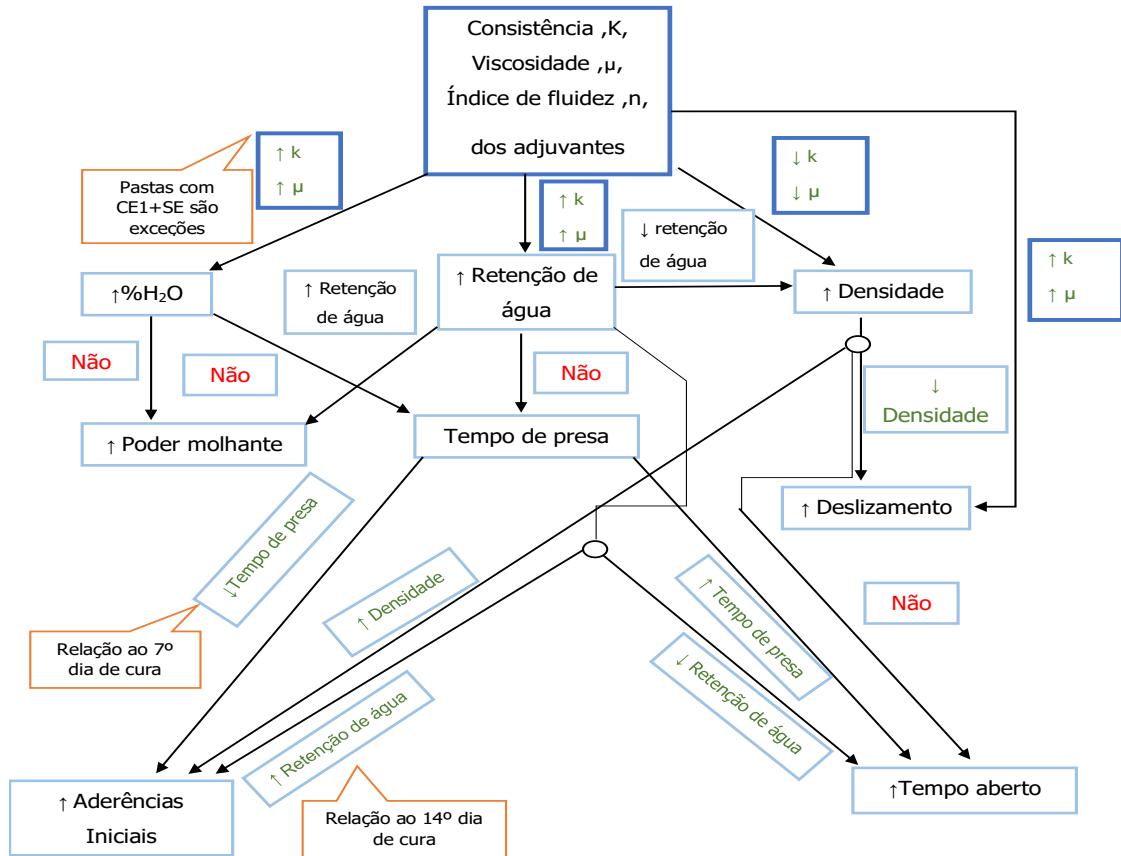


Figura 4.11- Resumo de questões de potencial dependência de propriedades da argamassa-cola e dos adjuvante (propriedades da solução aquosa do adjuvante assinaladas a azul escuro e propriedades do cimento-cola assinaladas a azul claro) Nota: não são relações absolutas, cada propriedade depende de várias variáveis químicas e físicas da pasta do cimento-cola, pelo que as propriedades não dependem linearmente, havendo exceções

Em suma, com os resultados obtidos ao longo deste trabalho foi possível elaborar uma tabela, Tabela 4.1, de conformidade dos cimento-cola estudados de acordo com os parâmetros de classificação da norma NP EN12004:2017.



Tabela 4.1-Conformidade dos cimento-cola estudados segundo a norma NP EN12004:2017: C1 (Cimento-cola normal) a aderência à tração inicial, sob calor e sob imersão superior a 0,5 N/mm²; C2 (cimento-cola melhorado) tem de ser superior a 1 N/mm². Estes podem ter características especiais de classe T em que o deslizamento vertical tem de ser inferior a 0,5 mm e de classe E em que o tempo aberto não seja menor que 30 minutos (“√C1”- Conforme com requisitos da C1 “√C2”- conforme com requisitos da C2, “E”- Classe tempo aberto estendido, “T”- Classe deslizamento reduzido e “-”- não conforme)

Norma	TIPO			Cimentos com características especiais (Classe)	
	Aderência à tração inicial	Aderência à tração após calor	Aderência à tração após imersão	Aderência à tração 30 minutos	Deslizamento
P1-CE1 (0,35%)	√C2	√C2	√C2	E	-
P2-CE1.casucol	√C2	√C2	√C1	-	-
P3-CE1.solvitose	√C2	√C2	√C1	E	-
P4-CE1.PAM	√C2	√C2	√C1	E	-
P5-CE1.casucol.PAM	√C2	-	√C1	E	T
P6-CE1.solvitose.PAM	√C2	√C1	√C1	E	-
P7-MKX20000(0,35%)	√C2	√C2	√C1	E	T
P8-CE1(0,28%)	√C2	√C2	√C1	E	-
P9-MKX20000(0,28%)	√C2	√C1	√C2	E	T

Nota: Não é possível classificar o tipo de cimento-cola pois falta o estudo do parâmetro força de adesão à tração após ciclos de congelamento-descongelamento que teria de ser superior a 0,5 N/mm² para o cimento C1 e superior a 1 N/mm² para o cimento C2.

Pela tabela constata-se que para recorrer a estes adjuvantes existe um compromisso. Por exemplo, no caso da P1 é possível atingir a todos os requisitos da norma do cimento-cola melhorado (C2), mas prejudica-se o deslizamento devido à sua baixa densidade. Ao introduzir-se Casucol e PAM permitiu-se diminuir o deslizamento, mas compromete-se as aderências após imersão e calor. Relativamente ao adjuvante MKX20000 a concentrações 0,35% (P7), este garante que o requisito da aderência à tração sob calor seja conforme os requisitos da C2, mas compromete a aderência sob imersão. A diminuição de MKX20000 para concentrações de 0,28% (P9) permite melhorar a aderência sob imersão, mas compromete a aderência sob calor.

Com este trabalho também foi possível tirar ilações relativamente ao MKX20000 que é um éter de celulose, com composição desconhecida. Com a análise FTIR foi possível observar que este se diferencia dos restantes éteres de celulose apenas pelo pico localizado em 1585 cm⁻¹, que corresponde à banda característica do grupo funcional carboxilato que também está presente apenas no espectro do Casucol. Com base nos valores de deslizamento e na tendência de diminuição de tensão de aderência nas condições de calor e imersão, poderá sugerir-se que o MKX 20000 terá na sua constituição Casucol e PAM, mas com quantidades diferentes, ainda que a quantidade de PAM será muito reduzida devido ao resultados da %H₂O.



5. Conclusões e recomendações futuras

Ao longo da discussão foi feita uma avaliação de várias propriedades de um cimento-cola (essenciais e secundárias) para as várias pastas adotadas e, sempre que justificável, procurou-se, encontrar relações entre as mesmas como forma de poder compreender os mecanismos de atuação dos adjuvantes (também por tentativa de relacionar com a sua composição química e o seu comportamento reológico). Desta forma, conclui-se que os adjuvantes influenciam as aderências e a resistência ao deslizamento pela sua ação nas propriedades do cimento-cola. Assim, conclui-se que os adjuvantes influenciam:

- As aderências iniciais pois quando introduzidos modificam os valores de retenção de água e densidade da pasta, isto é, quando conferem simultaneamente valores elevados destas propriedades as aderências iniciais após 7 e 14 dias de cura são superiores, como acontece nas pastas com CE1+Solvitose (P3) e a pasta com 0,35% de MKX 20000 (P7).

-As aderências após calor, pois possivelmente ao estarem incorporados na matriz do cimento-cola proporcionam deformabilidade da estrutura e evitam a formação de fissuras no material causadas pela ocorrência de tensões internas, geradas pelas diferenças nos coeficientes de expansão térmica entre a argamassa, o substrato e o cerâmico. Tal aconteceu nas pasta com CE1+Solvitose (P3) e 0,28% de MKX 40000 (P8).

- As aderências após imersão, devido à possível tendência para reações de saponificação dos polímeros presentes na constituição, pois verificou-se que os adjuvantes que interagiram menos com as partículas do cimento-cola, possuindo mais fases hidratadas (observado pelo DRX) são os que estão associados às pastas cujas aderências sofreram maior penalização com a imersão. Possivelmente, este comportamento deve-se ao facto de os adjuvantes estarem mais propícios a sofrer hidrólise e a suas ligações serem afetadas.

- As aderências no tempo aberto, devido à ação dos adjuvantes na retenção de água e no tempo de presa, sendo as aderências superiores quando a retenção de água e o tempo de presa apresentam valores inferiores e superiores, respetivamente, como acontece nas pastas com 0,28% de MKX 20000 (P9) e com a combinação CE1+Casucol+PAM (P5).

-A resistência ao deslizamento, pois atuam na retenção de ar, sendo que as pasta de cimento-cola as que têm na sua constituição adjuvantes que retêm menos ar (densidades mais elevadas) e levam à maior resistência ao deslizamento como foi o caso das pastas com MKX2000 (P7 e P9).

Em suma, com este trabalho conclui-se, que para recorrer a estes adjuvantes tem de se aceitar um compromisso pois os adjuvantes que conferem elevadas retenções de água,



levam ao aumento do poder molhante e das aderências iniciais, mas em contrapartida prejudicam o tempo aberto. Para além disso, o aumento da densidade das pastas é característico de pastas com menores retenções de água, ou seja, por um lado aumenta-se a resistência ao deslizamento, mas por outro diminui-se as aderências iniciais.

Recomendações futuras

Como recomendações de trabalhos futuros, propõe-se a realização de um conjunto de tarefas com o objetivo de confirmar algumas hipóteses levantadas durante a justificação dos resultados obtidos e explorar versões mais completas de um cimento-cola:

-Estudar a reologia dos cimento-cola estudados para poder justificar com mais rigor a influência dos adjuvantes no deslizamento e nas aderências no tempo aberto. O efeito reológico de cada adjuvante em matriz aquosa poderá ser diferente do mesmo em matriz cimentícia, pois existe interação entre partículas do cimento-cola e o polímero o que pode resultar em comportamentos diferentes dos teoricamente esperados.

-Avaliar o ângulo de contacto entre solução aquosa de adjuvante e substrato de forma a estudar a eventual correlação entre a molhabilidade da solução de adjuvante e a aderência do cimento-cola aditivado.

-Medir a porosidade do cimento-cola endurecido (p.e. usando a técnica Adsorção Gasosa usando a Isotérmica de Braunauer, Emmett e Teller) pois a densidade relaciona-se com a porosidade da pasta de cimento-cola e não como cimento-endurecido. Esta propriedade permitirá concluir se a porosidade em pasta se assemelha da porosidade do produto endurecido e confirmar algumas das hipóteses levantadas neste trabalho.

-Avaliar a retração dos cimentos-cola para as várias condições de cura recorrendo a um retratómetro. Este ensaio servirá para poder concluir se as aderências reduzidas se devem a retrações do cimento-cola, como por exemplo as aderências iniciais após 14 dias de cura das pastas P3 e P8.

-Medir o poder molhante, a transferência e o deslizamento com cerâmicos porosos para poder relacionar de forma mais precisas estas propriedades com as aderências no tempo aberto, que foi medido com um cerâmico poroso, ou, ao invés, medir as aderências no tempo aberto com recurso a cerâmicos não porosos.

-Análise termogravimétrica com análise térmica diferencial de varrimento para identificar fases não cristalinas e discutir de forma mais detalhada a evolução da hidratação para as diferentes pastas, pois o DRX só dá informações da parte cristalina da pasta.

-Análise SEM na interface do cimento-cola para avaliar a distribuição dos adjuvantes na matriz do cimento-cola.

-Estudar o cimento-cola com o adjuvante MKX 20000 com concentração entre 0,28% e 0,35% para verificar se é possível alcançar o requisito das aderências sob calor e imersão simultaneamente.



Referências bibliográfica

- [1] R. Bayer e L. Hermann, «Dry Mortars», em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [2] «Conheça a weber». [Em linha]. Disponível em: <https://www.pt.weber/conheca-weber>. [Acedido: 09-Abr-2020].
- [3] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot, e O. Devès, «Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars», *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n. 1, pp. 46–55, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.004.
- [4] P. Pichniarczyk e M. Niziurska, «Properties of ceramic tile adhesives modified by different viscosity hydroxypropyl methylcellulose», *Constr. Build. Mater.*, vol. 77, pp. 227–232, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.12.110.
- [5] C. Costa, «Hydraulic Binders», em *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*, M. C. Gonçalves e F. Margarido, Eds. Lisboa: Springer International Publishing, 2015.
- [6] D. Beaulieu, «The spruce», *The Difference Between Cement, Concrete, and Mortar*, 2020. [Em linha]. Disponível em: <https://www.thespruce.com/difference-between-cement-concrete-and-mortar-2130884>. [Acedido: 11-Jul-2020].
- [7] V. S. Ramachandran, Ed., *Concrete Admixtures Handbook*, Second Edi. Ottawa, Ontario, Canada: Noyes Publications.
- [8] European Standard EN 12004-1, «Adhesives for ceramic tiles - Part 1: Requirements, assessment and verification of constancy of performance, classification and marking.», pp. 1–33, 2017.
- [9] C. Mendes, «Análise Mecânica De Argamassas De Ligante Orgânico», Dissertação, Universidade de Aveiro, 2017.
- [10] M. Soutsos e P. Domone, «Part III: Concrete», em *Construction Materials Their Nature and Behaviour*, Fifth Edit., M. Soutsos e P. Domone, Eds. CRC Press Taylor & Francis Group, 2017, pp. 131–318.
- [11] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2.^a ed. University of Aberdeen: ThomasTelford, 1997.
- [12] Wieslaw Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*. Kraków, Poland: Springer, 2013.
- [13] E.M.Gartner, J.F.Young, D.A.Damidot, e I.Jawed, *Structure and Performance of Cements*, Second edi. Taylor & Francis Group, 2008.
- [14] L. Rolo, «Monitoring of the Cement Hydration Behavior and Determination of Non-Standard Laboratory Indicators of Setting Time», n. September, 2014, doi: 10.13140/2.1.1963.6480.
- [15] P. C. Aitcin e R. J. Flatt, *Science and technology of concrete admixtures*, n. 59. 2015.
- [16] E. Knapen, «Microstructure Formation in Cement Mortars Modified With Water-Soluble Polymers», Katholieke University, 2007.
- [17] F. Pina, «Resistência à carbonatação de argamassas de reparação para estruturas em betão armado», Dissertação, Universidade Técnica de Lisboa, 2009.
- [18] P. K. Mehta, «Mechanism of expansion associated with ettringite formation», *Cem. Concr. Res.*, vol. 3, n. 1, pp. 1–6, 1973, doi: 10.1016/0008-8846(73)90056-2.



- [19] H. Onusseit, «Adhesives», em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. 2005.
- [20] A. A. P. Mansur, O. L. do Nascimento, e H. S. Mansur, «Physico-chemical characterization of EVA-modified mortar and porcelain tiles interfaces», *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n. 12, pp. 1199–1208, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.07.020.
- [21] J. Y. Petit, B. Comelli, R. Perrin, e E. Wirquin, «Effect of formulation parameters on adhesive properties of ANSI 118-15 and 118-11 compliant tile adhesive mortars», *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 66, pp. 73–80, 2016, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2015.12.011.
- [22] S. C. Zhou, H. L. Lv, N. Li, e J. Zhang, «Effects of chemical admixtures on the working and mechanical properties of ordinary dry-mixed mortar», *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2019, 2019, doi: 10.1155/2019/5978089.
- [23] P. Linhares, «Avaliação de ligantes minerais em argamassas-cola», Dissertação, Universidade de Aveiro, 2011.
- [24] V. Phan, «Relationship between the adhesive properties and the rheological behavior of fresh mortars», Thesis, Ecole normale superieure de Cachan, 2013.
- [25] M. Nehdi e M. A. Rahman, «Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction», *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n. 11, pp. 1993–2007, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.02.020.
- [26] I. Flores-Colen, «Metodologia de Avaliação do Desempenho em Serviço de Fachadas Rebocadas na Óptica da Manutenção Predictiva», Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2009.
- [27] H. Onusseit, «Starch in industrial adhesives: new developments», em *Industrial Crops and Products*, vol. 1, n. 2–4, Elsevier Science Publishers, 1993, pp. 141–146.
- [28] D. Stratakis, «Performance of aerospace composites in the presence of process-induced effects», Cranfield university.
- [29] D. J. Gardner, «Technology Theories and Mechanisms of Adhesion», em *Handbook of Adhesive*, Third Edit., A. Pizzi e K. L. Mittal, Eds. CRC Press Taylor & Francis Group, pp. 3–18.
- [30] L. H. Sharpe e H. Schonhorn, «Surface Energetics, Adhesion, and Adhesive Joints», n. 189, pp. 189–201, 1964, doi: 10.1021/ba-1964-0043.ch012.
- [31] A. Baldan, «International Journal of Adhesion & Adhesives Adhesion phenomena in bonded joints», *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 38, pp. 95–116, 2012.
- [32] «Alfaconnection». [Em linha]. Disponível em: <https://www.alfaconnection.pro.br/fisica/fisicoquimica/tensao-superficial/conceitos-basicos/>. [Acedido: 27-Jan-2021].
- [33] J. Y. Petit e E. Wirquin, «Evaluation of various cellulose ethers performance in ceramic tile adhesive mortars», *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 40, pp. 202–209, 2013, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2012.09.007.
- [34] H. Thielking e M. Schmidt, «Cellulose Ether», em *Ullmann's Encyclopedia*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [35] J. Pourchez, A. Govin, P. Grosseau, R. Guyonnet, B. Guilhot, e B. Ruot, «Alkaline stability of cellulose ethers and impact of their degradation products on cement hydration», *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, n. 7, pp. 1252–1256, 2006, doi:



- 10.1016/j.cemconres.2006.03.028.
- [36] A. Jenni, L. Holzer, R. Zurbruggen, e M. Herwegh, «Influence of polymers on microstructure and adhesive strength of cementitious tile adhesive mortars», *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n. 1, pp. 35–50, 2005, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.06.039.
- [37] B. Ma, L. Su, S. Jian, e X. Song, «Early stage hydration mechanism of cellulose ether modified thin layer cement pastes», *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 27, n. 6, pp. 1172–1176, 2012, doi: 10.1007/s11595-012-0624-y.
- [38] J. Pourchez, P. Grosseau, e B. Ruot, «Changes in C3S hydration in the presence of cellulose ethers», *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n. 2, pp. 179–188, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.10.008.
- [39] Z. H. Ou, B. G. Ma, e S. W. Jian, «Influence of cellulose ethers molecular parameters on hydration kinetics of Portland cement at early ages», *Constr. Build. Mater.*, vol. 33, pp. 78–83, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.01.007.
- [40] J. Pourchez, P. Grosseau, e B. Ruot, «Current understanding of cellulose ethers impact on the hydration of C3A and C3A-sulphate systems», *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n. 8, pp. 664–669, 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.009.
- [41] D. D. Nguyen, L. P. Devlin, P. Koshy, e C. C. Sorrell, «Impact of water-soluble cellulose ethers on polymer-modified mortars», *J. Mater. Sci.*, vol. 49, n. 3, pp. 923–951, 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7732-8.
- [42] A. Glatthor, «Why nonionic starch ethers act as anionic flocculants in cementitious systems», em *Conference Paper, Konferenz, Rheologische Messungen an mineralischen*, 2017, n. 26.
- [43] T. Jiang, Q. Duan, J. Zhu, H. Liu, e L. Yu, «Advanced Industrial and Engineering Polymer Research Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities», *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, n. 1, pp. 8–18, 2020.
- [44] «SidleyCHEM», *Characteristics and Applications of starch ether*, 2019. [Em linha]. Disponível em: <https://sidleychem.com/tag/starch-ether/>. [Acedido: 11-Mar-2020].
- [45] A. Glatthor e A. Glatthor, «Performance of Starch Ethers in Drymix Mortars Performance of Starch Ethers in Drymix Mortars», n. December, pp. 1–3, 2016.
- [46] A. Izaguirre, J. Lanas, e J. I. Álvarez, «Behaviour of a starch as a viscosity modifier for aerial lime-based mortars», *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, n. 1, pp. 222–228, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.11.010.
- [47] M. Cappellari, A. Daubresse, e M. Chaouche, «Influence of organic thickening admixtures on the rheological properties of mortars: Relationship with water-retention», *Constr. Build. Mater.*, vol. 38, pp. 950–961, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.09.055.
- [48] F. L. Buchholz, «Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids)», em *Ullmann's Enc. of Industrial Chemistry*, Michigan 48667, United States.
- [49] M. Frank, «Superabsorbents», em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Krefeld, Germany: Stockhausen GmbH & Co KG, 2005.
- [50] Z. Sun e Q. Xu, «Micromechanical analysis of polyacrylamide-modified concrete for improving strengths», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 490, n. 1–2, pp. 181–192, 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.01.026.
- [51] S. A. Rodger, S. A. Brooks, W. Sinclair, G. W. Groves, e D. D. Double, «High strength



- cement pastes - Part 2 Reactions during setting», *J. Mater. Sci.*, vol. 20, n. 8, pp. 2853–2860, 1985, doi: 10.1007/BF00553048.
- [52] H. Bessaies-Bey, R. Baumann, M. Schmitz, M. Radler, e N. Roussel, «Effect of polyacrylamide on rheology of fresh cement pastes», *Cem. Concr. Res.*, vol. 76, pp. 98–106, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.012.
- [53] U. S. Rai e R. K. Singh, «Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar», *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 392, n. 1–2, pp. 42–50, 2005, doi: 10.1016/j.msea.2004.08.050.
- [54] «More solutions to sticky Problems». Ametek Brookfield, 2017.
- [55] P. Mitschka, «AR_82- Simple conversion of Brookfield R.V.T readings into viscosity functions», em *Rheologica Acta*, Prague: Institute of Chemical Fundamentals, Czechoslovak Academy of sciences, 1982, pp. 207–209.
- [56] CEN, «EN 12004-2: Adhesives for ceramic tiles — Part 2: Test methods», *Eur. Stand.*, p. 44, 2017.
- [57] A. M. Sá, «Durabilidade De Cimentos-Cola», Dissertação, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.
- [58] M. Tomás, «Caracterização da hidratação de fases cimentícias em argamassas», Dissertação, Universidade de Aveiro, 2018.
- [59] J. Coates, «Encyclopedia of Analytical Chemistry -Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach», *Encycl. Anal. Chem.*, pp. 1–23, 2004.
- [60] P. Painter e M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, Second edi. CRC PRESS.
- [61] E. A. Arik Kibar e F. Us, «Evaluation of structural properties of cellulose ether-corn starch based biodegradable films», *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 63, n. 7, pp. 342–351, 2014, doi: 10.1080/00914037.2013.845190.
- [62] H. O. Egharevba, «Chemical Properties of Starch and Its Application in the Food Industry», 2012.



Anexos

A. Tratamento dos dados reológicos

Os resultados fornecidos pelo um viscosímetro RVDV-E de Brookfield foram convertidos pelo procedimento matemático descrito no Technical Paper AR-82. O procedimento segue a sequência.

- 1- Traçar as curvas torque(%) vs. velocidade de spindle, N_i (rpm), e viscosidade μ (cP) vs. Velocidade de spindle , N_i (rpm).
- 2- Verificar se se ajustam ao comportamento pseudoplástico
- 3- Se sim, começa-se por converter o valor do torque, (%), para tensão de cisalhamento, τ_i (Pa) pela equação

$$\tau_i = k_{\alpha\tau} \alpha_i \quad \text{Equação A.1}$$

Em que $k_{\alpha\tau}$ é retirado da Tabela A.1 fornecida pelo Technical Paper AR-82, consoante o spindle usado.

- 4- Traça-se o gráfico $\log \tau_i$ vs. $\log N_i$, se a dependência for linear o fluido estudado ajusta-se ao modelo Power-Law e neste caso o declive desta curva é o índice de fluidez, n .
- 5- Usado o fator de conversão $k_{N\dot{\gamma}}$ retirado da Tabela A.1 converte-se a velocidade de spindle N (rpm) em taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) pela equação

$$\dot{\gamma}_i = k_{N\dot{\gamma}} N_i \quad \text{Equação A.2}$$

- 6- Traça-se o gráfico $\log \tau_i$ - $\log \dot{\gamma}_i$ em que se ajusta o modelo Power law sendo a possível calcular a consistência, k (Pa s^n) pela ordenada na origem, como mostra a Equação A.3.

$$\tau_i = k \dot{\gamma}_i^n (\text{Modelo Power Law}) \xrightarrow{\log} \log \tau_i = \log(k) + n \log(\dot{\gamma}_i) \quad \text{Equação A.3}$$



Tabela A.1- Fatores de conversão para os spindles do viscosímetro de Brookfield (em condições padrão)

Spindle number	1	2	3	4	5	6	7	
$k_{\alpha\tau}$	0.035	0.119	0.279	0.539	1.05	2.35	8.4	
k_{Ny}	$n = 0.1$	1.728	1.431	1.457	1.492	1.544	1.366	1.936
	0.2	0.967	0.875	0.882	0.892	0.907	0.851	1.007
	0.3	0.705	0.656	0.656	0.658	0.663	0.629	0.681
	0.4	0.576	0.535	0.530	0.529	0.528	0.503	0.515
	0.5	0.499	0.458	0.449	0.445	0.442	0.421	0.413
	0.6	0.449	0.404	0.392	0.387	0.382	0.363	0.346
	0.7	0.414	0.365	0.350	0.343	0.338	0.320	0.297
	0.8	0.387	0.334	0.317	0.310	0.304	0.286	0.261
	0.9	0.367	0.310	0.291	0.283	0.276	0.260	0.232
	1.0	0.351	0.291	0.270	0.262	0.254	0.238	0.209

Exemplo de cálculo:

Caso do CE1- Walocel

Em primeiro lugar traçou-se as curvas torque, $\delta(\%)$, vs. velocidade de spindle, N_i (rpm), e viscosidade μ (cP) vs. velocidade de spindle, N_i (rpm), representadas na Figura A.1. Pela observação dos gráficos é possível concluir que se trata de um fluido pseudoplástico, pois o torque aumenta com a velocidade de rotação do spindle e a viscosidade diminui, sendo que as curvas têm a concavidade virada para cima e para baixo, respectivamente. Para além disso o valor de torque aproxima-se de zero à medida que se diminui a velocidade do spindle, permitindo assumir que a tensão cedência é 0. Desta forma, é possível aplicar o modelo Power Law.

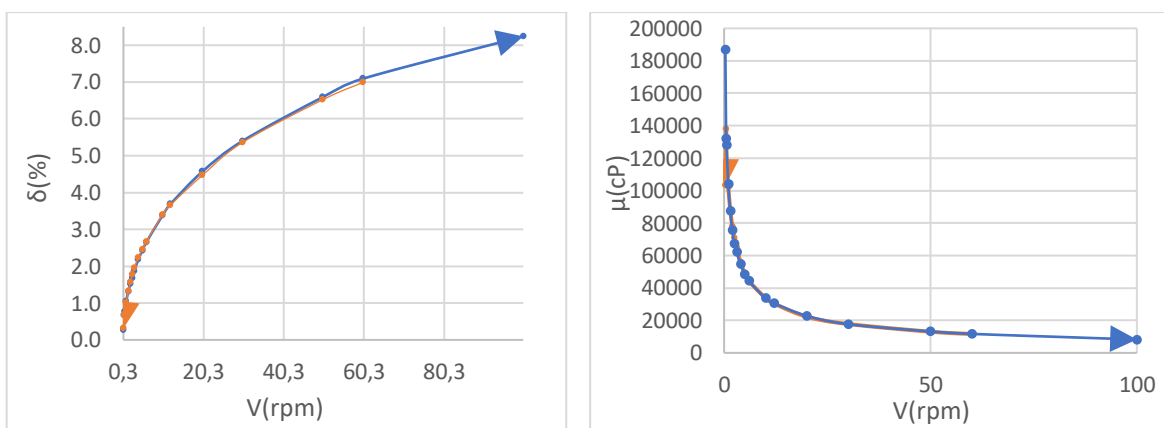


Figura A.1 Curvas reológicas obtidas pelo viscosímetro RVDV-E de Brookfield

Sendo assim converteu-se o valor do torque, $\delta(\%)$, para tensão de cisalhamento, τ_i (Pa) pela Equação A.1 onde o $k_{\alpha\tau}$ é de 2,35, uma vez que o spindle usado foi o 6. Depois traçou-se a curva $\log(\tau)$ vs. $\log(N_i)$, representada na Figura A.2, e determinou-se o seu declive,



sendo este o valor do índice de fluidez. Sabendo o índice de fluidez, igual a 0,522, o valor de $k_{N\dot{\gamma}}$ é igual 0,421.

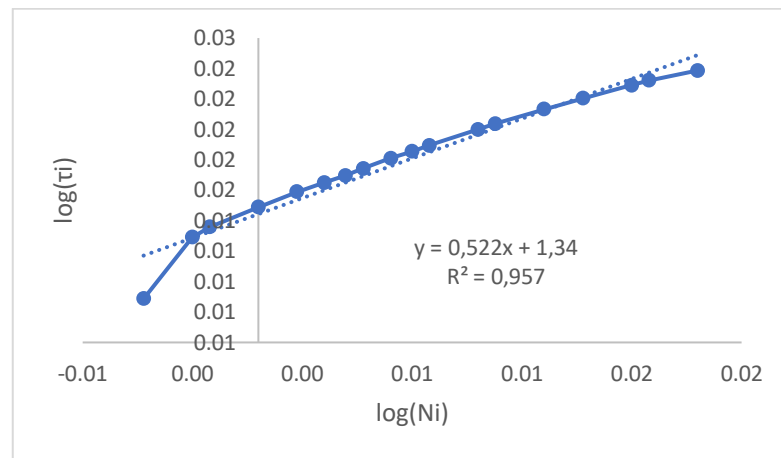


Figura A.2 Logaritmação dos valores de tensão de cisalhamento vs. velocidade de spindle e respetiva linearização

Sabendo o valor de $k_{N\dot{\gamma}}$ a partir da equação Equação A.2 converte-se a velocidade de spindle N (rpm) em taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) e traça-se a curva $\log \tau_i - \log \dot{\gamma}_i$ a ordenada consistência, k ($Pa \cdot s^n$) é calculada a partir da ordenada na origem resultante da linearização da função, representada na Figura A.3 . Assim, a consistência é igual a 22,05 $Pa \cdot s^n$ ($=10^{1,54}$).

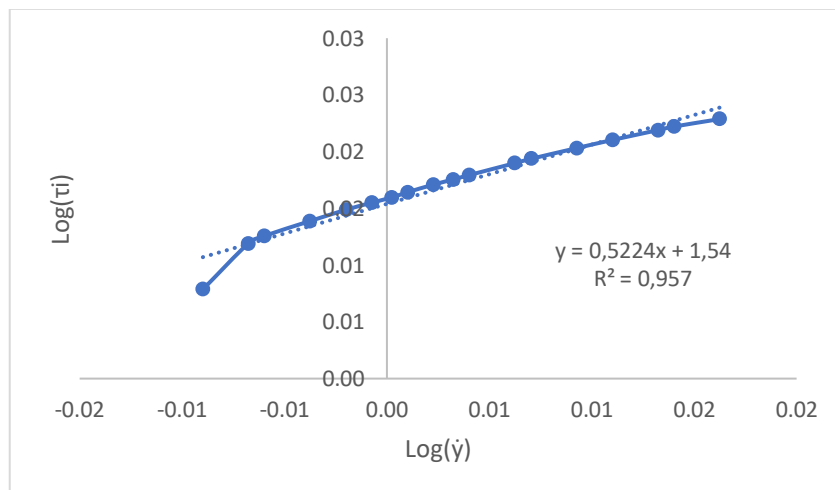


Figura A.3 Logaritmação dos valores de tensão de cisalhamento vs. velocidade de spindle e respetiva linearização



B. Parte experimental e Procedimento experimental segundo a norma EN 12004-2:2017

Equipamento usado



Figura B.1-Preparação das soluções com o auxílio da misturadora da marca Raybery TURBOTEST 230V50Hz do tipo 331300

Teor de adjuvantes

Tabela B.1- Teor de adjuvante (ou combinação de adjuvantes) usado na preparação das diferentes pastas de cimento-cola aditivadas (P1 a P9). Nomenclatura dos adjuvantes: CE1- Walocel 40 000; CE2- Walocel 70 000; SE1- Casamyl; SE2- Casucol; SE3- Solvitose; PAM- poliacrilamida.

Designação da pasta / adjuvante	CE1 (%)	SE2 (%)	SE3 (%)	PAM (%)	MKX20000 (%)
P1-CE1(0,35%)	0,3500	-	-	-	-
P2-CE1.casucol	0,2800	0,0700	-	-	-
P3-CE1.solvitose	0,2800	-	0,0700	-	-
P4-CE1.PAM	0,3325	-	-	0,0175	-
P5-CE1.casucol.PAM	0,2800	0,0525	-	0,0175	-
P6-CE1.solvitose.PAM	0,2800	-	0,0525	0,0175	-
P7-MKX20000(0,35%)	-	-	-	-	0,3500
P8-CE1(0,28%)	0,2800	-	-	-	-
P9-MKX20000(0,28%)	-	-	-	-	0,2800

Equipamento usado



Figura B.2- Mesa compactador e copo metálico com volume conhecido para medição da densidade



Figura B.3- Sistema de filtração de vácuo(à esquerda) suporte poroso e papel de filtro (à direita)



Figura B.4- Molde para determinação tempo de presa



Figura B.5- Equipamentos Vicat usados



Figura B.6- Pesos de 2 Kg e 5 Kg.





Figura B.7- Peças cerâmicas de 200 g e 300 g usadas no teste de deslizamento.

Aderências e Tempo Aberto segundo a norma EN 12004-2:2017

Com a parte lisa da talocha de uma alisou-se a superfície de três placas com os cimentos-cola em estudo aplicados e de seguida, com a parte dentada da talocha, calibrar-se a espessura dos cimentos-cola. De seguida, iniciou-se a contagem do tempo e passados 5 minutos colocou-se 16 peças cerâmicas de grés em duas placas (4 para o cimento-cola em estudo do lado esquerdo das placas e a restantes 4 para o cimento-cola em estudo do lado direito das placas), e com um peso de 2 kg pressionou-se as peças durante 30 segundos (assegurou-se que as arestas do peso coincidiam com as arestas da peça, de modo a garantir a uniformidade da pressão). Na terceira placa aplicou-se 2 peças cerâmicas porosas para cada cimento-cola aos 20 minutos e 2 peças cerâmicas porosas para cada cimento-cola aos 30 minutos, nos dois casos com um peso de 2 kg pressionou-se as peças durante 30 segundos. Por fim, colocou-se a três placas, Figura B.8, numa câmara climática. E repetiu-se o procedimento para os restantes cimentos-cola.

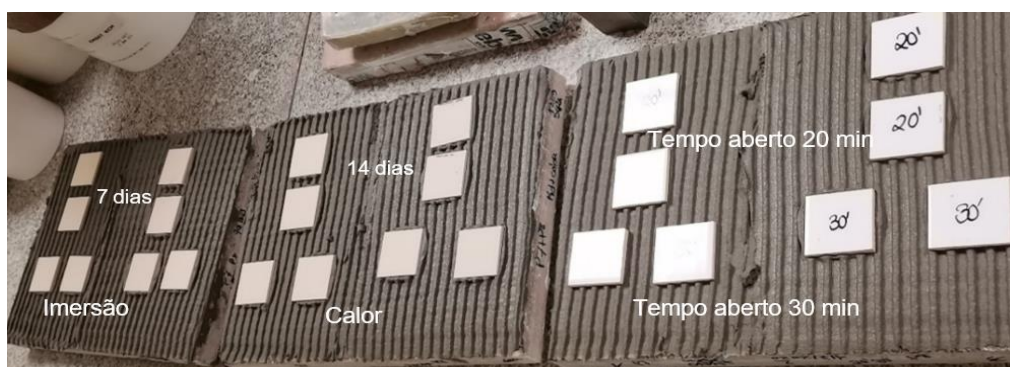


Figura B.8- Esquema de colagem das peças cerâmicas

Nos dias seguintes o procedimento experimental seguiu a seguinte calendarização:

6º dia- Colou-se os discos metálicos de tração às 4 peças cerâmicas colocadas na parte superior da primeira placa

7º dia- realizou-se o ensaio de aderência com auxílio do dinamómetro, no qual se arrancou as peças cerâmicas procurando exercer a força a uma velocidade constante de aproximadamente 250 ± 50 N/s. Colocou-se a placa em imersão.

13º dia - Colou-se os discos metálicos de tração às 4 peças cerâmicas colocadas na parte superior da segunda placa.

14º dia- realizou-se o ensaio de aderência com auxílio do dinamómetro, no qual se arrancou as peças cerâmicas procurando exercer a força a uma velocidade constante de



aproximadamente 250 ± 50 N/s. Colocou-se a placa numa estufa com circulação de ar a $70 \pm 2^\circ\text{C}$.

27º dia- Colou-se os discos metálicos de tração às peças cerâmicas, na placas que estavam em imersão, no calor e na terceira placa. Esperou-se 1 hora para colar os discos na placa que estava na estufa. A placa que estava em imersão, depois da cola seca, voltou para o mesmo local.

28º dia – Realizou-se o ensaio de aderência com auxílio do dinamómetro, arrancando as peças cerâmicas procurando exercer a força a uma velocidade constante de aproximadamente 250 ± 50 N/s.

O dinamómetro usado na extração dos ladrilhos está representado na Figura B.9.

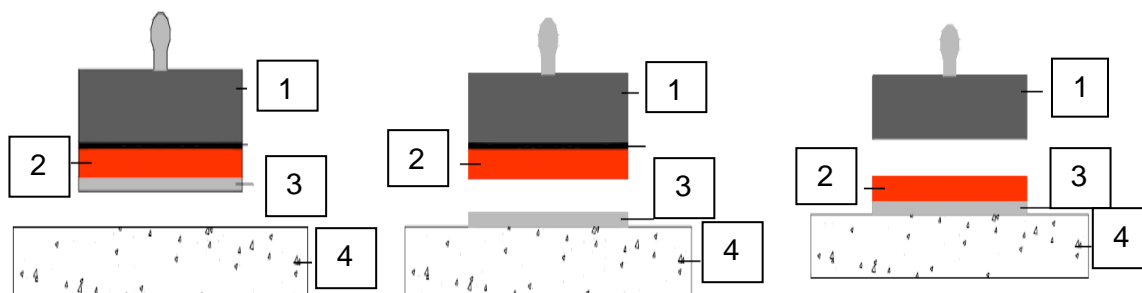


Figura B.9- Dinamómetro usado na extração dos ladrilhos

Nota1: As aderências do 14º dia das pasta P1+P2 e do 7º dia das pasta P5+P6 foram medidas passados 4 dias, ou seja, foram medidas ao 18º dia e 11º dia.

As aderências do 14º dia das pasta P3+P4 e do 7º dia das pasta P7+P8 foram medidas passados 1 dias, ou seja, foram medidas ao 15º dia e 8º dia.

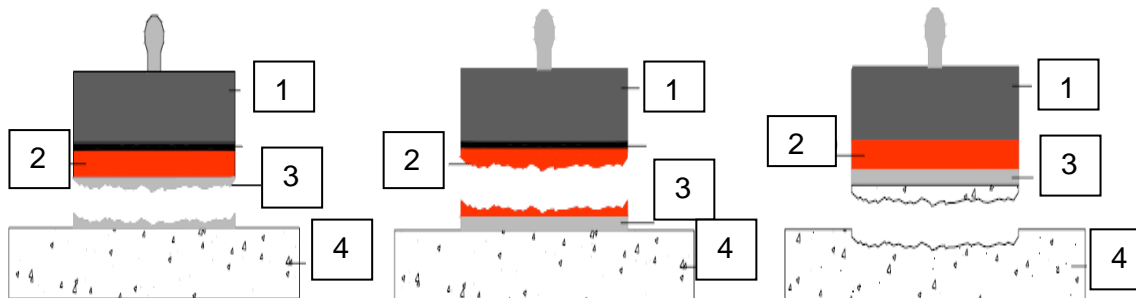
Nota2: O primeiro ensaio à pasta P9 foi repetido para verificação de resultados sendo que os do primeiro ensaio eram elevados relativamente aos restantes. A pasta P1 também foi repetida, mas apenas para confirmação de que se pode aceitar os valores da P9. Sendo assim, as aderências da P1 e da P9 resultam da média de quatro medições e não duas.



Rotura adesiva na interface entre o cimento-cola e o suporte.

Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola

Rotura adesiva na interface entre ladrilho cerâmico e a pastilha metálica



Rotura coesiva no seio do cimento-cola.

Rotura coesiva no seio do ladrilho cerâmico.

Rotura coesiva no seio do suporte

Figura B.10- Ilustração do tipo de rotura que pode ocorrer durante o ensaio de avaliação da aderência: 1- Disco metálico 2-Peça cerâmica 3- Cimento-cola 4-Suporte

C. Caracterização dos adjuvantes

-Análise dos espectros FTIR dos adjuvantes

Éter de celulose- Walocel MKX 40000, MKX Walocel 70000, MKX 20000

Para poder afirmar que a única diferença dos três éter celulosos em estudo é o peso molecular, realizou-se uma análise FTIR às amostras, representada na Figura C.1. Com a análise do espectro é possível concluir que os éteres de celulose são quimicamente idênticos pois todos os picos têm a mesma morfologia e o mesmo número de onda.

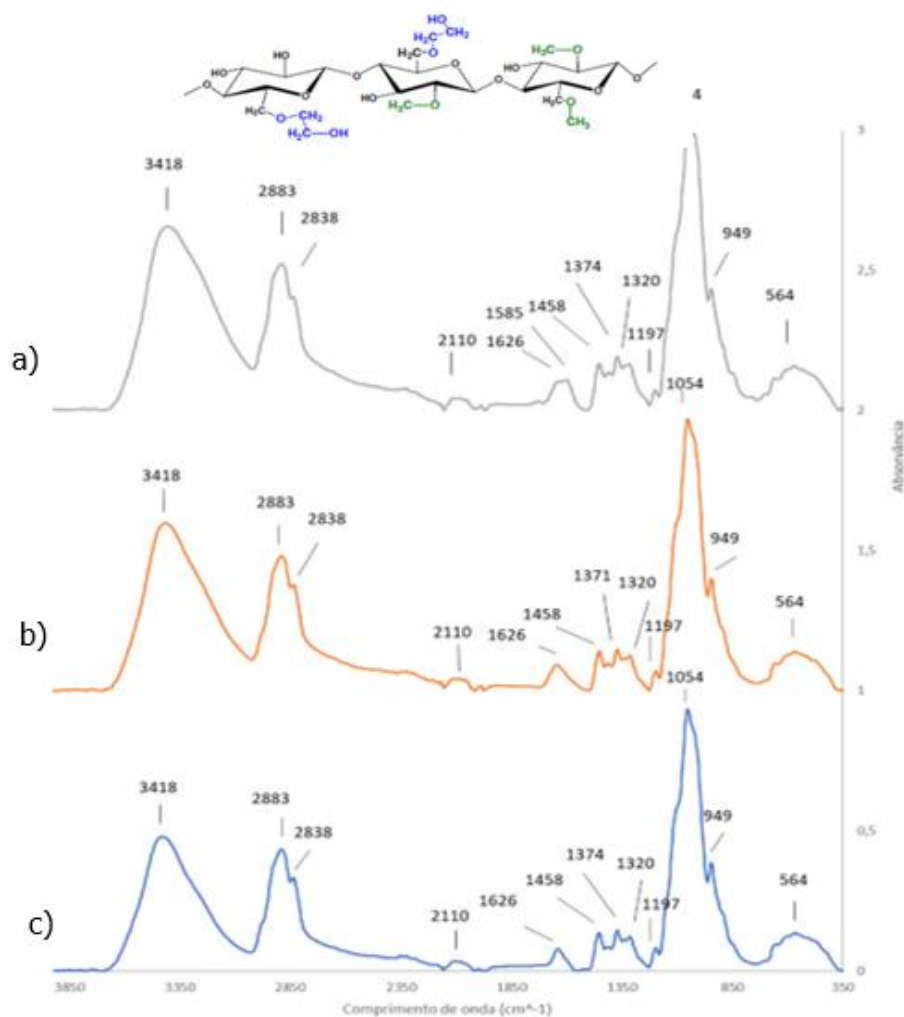


Figura C.1- Espectro FTIR de éter de celulose a) MKX 20000 b) MKX 70000 c) MKX 40000

Os picos principais nos espectro são característicos do éter de celulose, nomeadamente, o pico 3418 cm^{-1} que corresponde à ligação O-H, os pico 2883 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} e 1374 cm^{-1} que correspondem às vibrações de alongamento e de tesoura da ligação C-H, o pico 2832 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de alongamento e de tesoura da ligação CH_2 do grupo metoxil, respetivamente, o pico 1197 cm^{-1} que corresponde às vibrações de alongamento da ligação C-O-C do anel da celulose, e por fim, os picos 1042 cm^{-1} e 949 cm^{-1} que correspondem à ligação éter no grupo lateral e entre anéis de glucose, respetivamente

Para além destes picos, existem alguns que não são característicos do éter de celulose. O pico 1626 cm^{-1} corresponde à vibração de alongamento assimétrica do sal da celulose oxidado. Esta ligação poderá ser proveniente do produto intermédio da produção de éter



de celulose, que resulta da reação da celulose com o hidróxido de sódio, NaOH. Já, a presença do pico 564 cm^{-1} poderá ser devido à presença de reagente da reação, o clorometano ou o cloroetano, uma vez que este pico resulta da vibração do alongamento da ligação C-Cl. O esquema da reação de produção de éter de celulose está representada na Figura C.2.

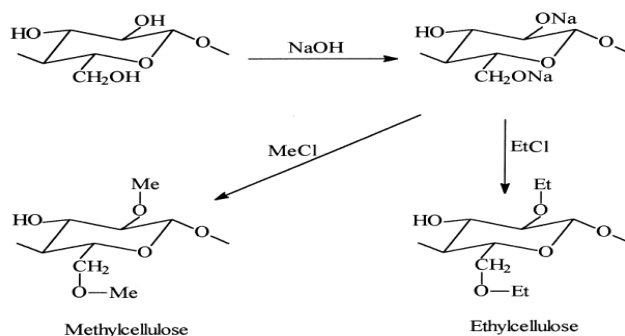


Figura C.2- Esquema da reação de produção de éter de celulose

O MKX20000 diferencia-se dos restantes éteres de celulose apenas pelo pico localizado em 1585 cm^{-1} , que corresponde à banda característica do grupo funcional.

Éter de amidos- Solvitose H2060, Casamyl AV 65P, Casucol Fix1

Para concluir sobre se existem diferenças a nível químico dos três éteres de amido em estudo, efetuou-se a análise FTIR, que está representado na Figura C.3.

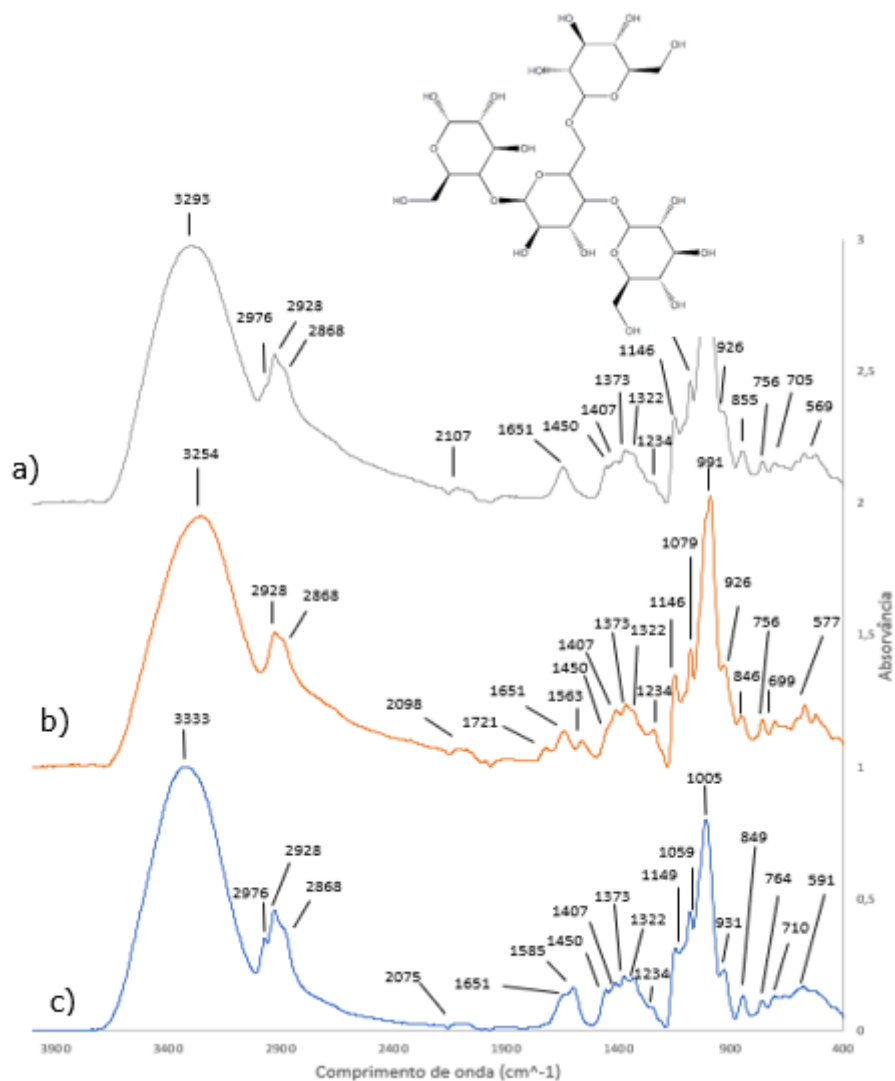


Figura C.3- Espectro FTIR de éter de amido a) Solvitose-tipo 2 b) Casamyl c) Casucol tipo1/2

Os espectros dos três éteres de amido são globalmente idênticos, uma vez que possuem um grande número de picos com o mesmo número de onda e com a mesma morfologia. A origem dos picos comuns aos três espectros e, que é característica de éteres de amido, está resumida na Tabela C.1.

Tabela C.1- Resumo dos picos idênticos nos espectros dos éteres de amido

Número de onda	Origem da banda
3333,3254 e 329 cm^{-1}	Vibração do alongamento da ligação de hidrogénio ligados a grupo hidroxilos
2928 cm^{-1}	Deformação axial do grupo CH
2868 cm^{-1}	Vibração do alongamento da ligação C-H
1651 cm^{-1}	Vibração de flexão da ligação O-H
1450 cm^{-1}	Vibração esquelética anel do amido
1373 cm^{-1}	Vibração esquelética anel do amido



1322	Vibração de flexão da ligação C-H no grupo carboximetil
1234 cm ⁻¹	Vibração característica da presença CH ₂ OH de cadeias laterais
1149 cm ⁻¹	Bandas características do éter alifático da molécula de amido [61]
1059 cm ⁻¹	Vibração do alongamento da ligação CH ₂ -O-CH ₂
1005,991 cm ⁻¹	Bandas característica da ligação de hidrogénio à unidade anidrogucose
931,926 cm ⁻¹	Vibração do alongamento da ligação C-O em C-O-H no anel do anidrogucose dentro da estrutura de amido
840,846,855 cm ⁻¹	Vibração do alongamento da ligação C-O-C característica da molécula de amido
764,756 cm ⁻¹	Vibração do alongamento da ligação C-O-C característica da molécula de amido
710, 699, 705 cm ⁻¹	Vibração esquelética de alongamento da ligação C-C da molécula de amido
591,577,569 cm ⁻¹	Ligação O-H

Para além destes picos, também existe um pico que é semelhante a todos os espetros e que poderá considerar-se uma impureza comum a todas as amostras, uma vez que, este pico é muito inferior aos restantes. O número de onda localiza-se entre 2098 cm⁻¹ e 2107 cm⁻¹ e corresponde a um dos picos característicos do espetro FTIR do sulfato de sódio. A eventual presença do sulfato de sódio, dever-se-á à sua utilização na produção de éteres de amido, na percentagem de 5-15%, para impedir o intumescimento do amido. O pico 1407 cm⁻¹ também está presente em todos os espetros e corresponde à vibração de flexão da ligação OH no ácido carboxílico.

Nos espetros existem outros picos que não são comuns, nomeadamente o pico 2976 cm⁻¹- que corresponde ao alongamento da ligação C-H, que só é visível nos espetros do Casucol e Solvitose, o pico 1751 cm⁻¹-que corresponde à presença da ligação cetona, que só é visível no espetro do Casamyl e os picos 1585 e 1563 cm⁻¹ presentes no espetro do Casucol e do Casamyl, respetivamente, que são bandas características do grupo funcional carboxilato (sal de ácido carboxílico).

A presença do grupo funcional cetona na amostra e do grupo funcional do ácido carboxílico e carboxilato poderá dever-se à oxidação de grupos -OH presentes na cadeia do éter de amido, representado esquematicamente Figura C.4. A oxidação poderá ocorrer pela presença de ácido sulfúrico, pois este é usado no processo de produção do éter de amido [62].

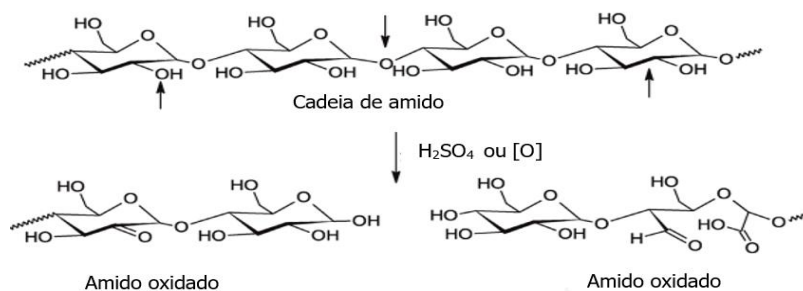


Figura C.4- Reação de oxidação do amido

Considerando que o MKX 20000 também apresenta um pico a 1585 cm^{-1} , associado ao grupo funcional carboxílico, sugere que tal possa derivar da sua modificação por adição de um éter de amido, típico de uma celulose modificada como é o caso. A presença de grupos carboxílico acarreta uma predominância de impedimentos histórico e repulsões electrostáticas. Sendo assim, normalmente realiza-se a oxidação do éter de amido quando se pretende viscosidades moderadas.

Poliacrilamida- FLOSET™ 120 SG

A análise FTIR, efetuada à amostra da poliacrilamida, em que o seu espectro está representado na Figura C.5, serviu para confirmar a sua composição química.

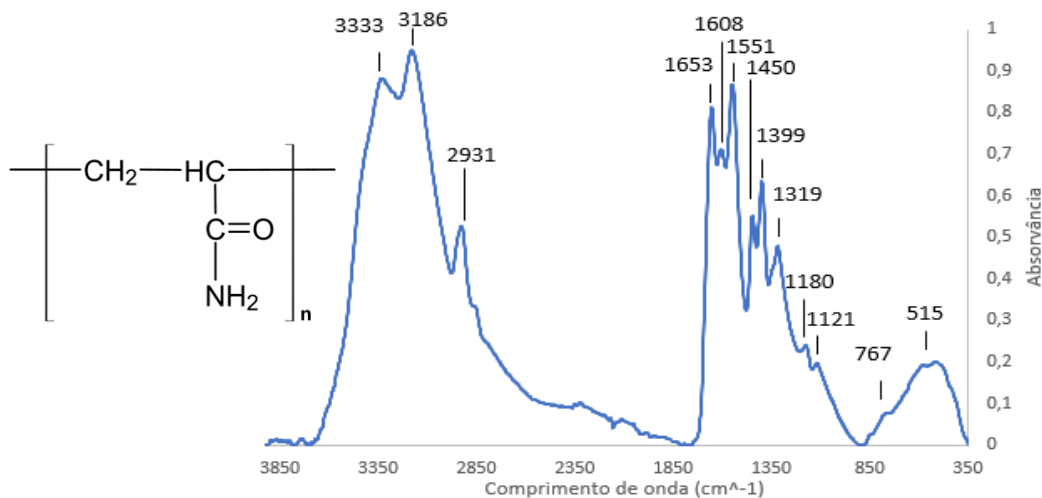


Figura C.5-Espectro FTIR da poliacrilamida

Pela análise do espectro é possível constatar que na amostra de poliacrilamida em estudo estão presentes os picos que são características do polímero nomeadamente os picos 3333 cm^{-1} , 3186 cm^{-1} e 1653 cm^{-1} , que correspondem respetivamente, ao alongamento da ligação N-H de uma amina primária, à vibração de flexão da ligação NH_2 e à presença do grupo amida $-\text{CONH}_2$ (deformação de NH_2 e estiramento de $\text{C}=\text{O}$).

Relativamente, aos picos 2931 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} e 767 cm^{-1} correspondem às vibrações de alongamento, de flexão e de balanço do grupo metileno, respetivamente.



Para além dos picos característicos da poliácridamida, o espectro contém picos nos números de onda 1551 cm^{-1} , 1399 cm^{-1} e 1121 cm^{-1} , que são representativos da presença do grupo do sal do ácido carboxílico, da vibração de flexão da ligação O-H num ácido carboxilo e da vibração de alongamento da ligação C-O de um álcool secundário, respetivamente. Tal, poderá indicar que grupos de amida tenham sofrido hidrólise, pela reação indicada na Figura C.6.

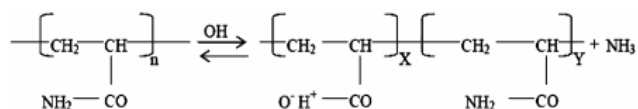


Figura C.6-Reação de hidrólise da poliácridamida

No espectro também estão presentes os picos 1319 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} e 515 cm^{-1} que poderão corresponder à presença de grupos sulfonados, uma vez que um dos métodos de produção da poliácridamida é feito a partir da polimerização da acrilamida na presença do catalisador $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, sendo que estes picos poderão corresponder à presença do catalisador na amostra .

-Resultados do estudo reológico

Pelo procedimento matemático descrito no Technical Paper AR-82, obteve-se os resultados apresentados na Tabela C.2.

Tabela C.2-Resumo dos resultados obtidos pelo estudo reológico (CE1- Walocel 40 000 CE2- Walocel 70 000 SE1- Casamyl SE2- Casuacol SE3 - Solvitose PAM- poliácridamida)

	pH	T(°C)	Spi ndl e	$\mu(\text{cP})$ ($v=5\text{rpm}$)	K (Pa s^n)	n
CE1 2% (100%) (S1)	13	23,3	6	52 867	40,8	0,45
CE2 2% (100%)	13	23,7	6	73 800	58,7	0,28
SE1 2% (100%)	14	24	1	-	-	-
SE2 2% (100%)	13	23,9	1	494	0,6	0,28
SE3 2% (100%)	13	24,2	1	-	-	-
PAM 2% (100%)	13	23,7	5	21 360	19,9	0,22
CE1+SE2 2% (80%+20%) (S2)	13	23,1	6	45 000	35,3	0,39
CE1+SE2+PAM 2% (80%+15%+5%) (S5)	13	22,7	6	43 600	35,3	0,39
CE1+SE3 2% (80%+20%) (S3)	13	22,7	6	47 000	37,3	0,37
CE1+SE3+PAM 2% (S6) (80%+15%+5%)	13	22,7	6	51 700	40,1	0,34
MKX20 000 2% (100%) (S7)	13	22,7	6	36 200	27,3	0,39
Tylose 20007 2% (100%)	13	22,7	5	21 800	18,0	0,60
CE1+PAM 2% (95%+5%) (S4)	14	25,4	6	43 600	32,3	0,47
walocel 40 000 1,6% (100%) (S8)	13	23,5	6	23 000	16,5	0,56
MKX20 000 1,6% (100%) (S9)	13	24	5	7 120	7,0	0,56





D. Representações gráficas

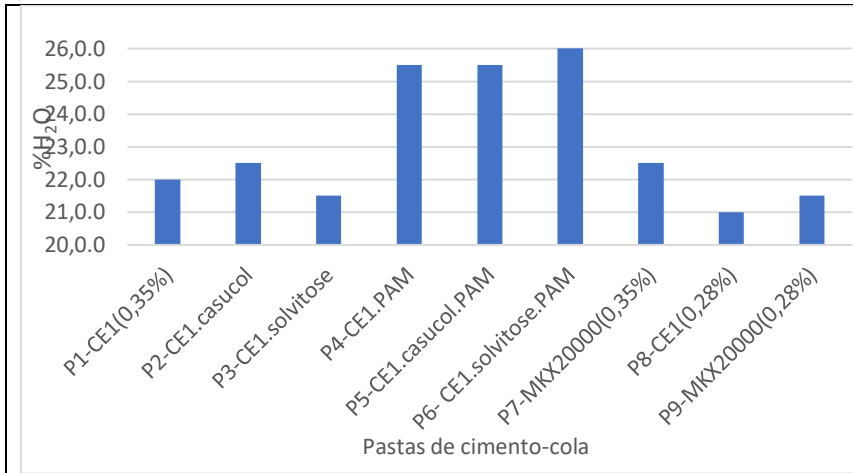


Figura D.1- %H₂O das pastas de cimento-cola

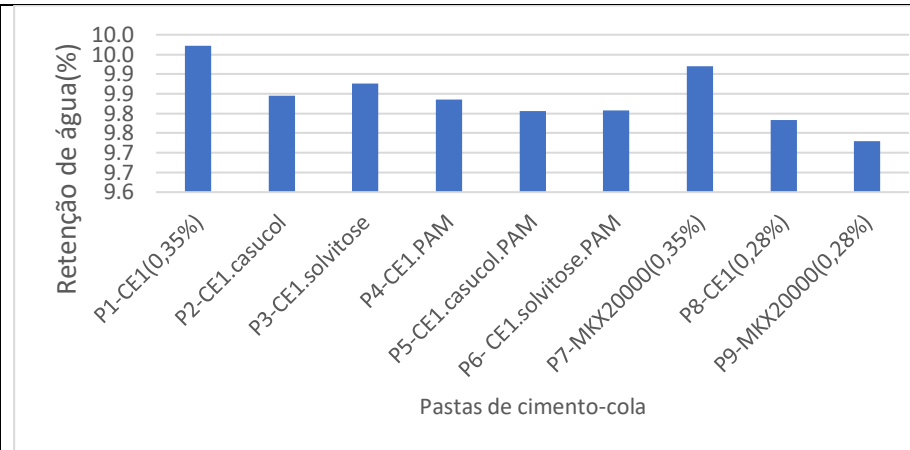


Figura D.2- Retenção de água(%) das pasta de cimento-cola

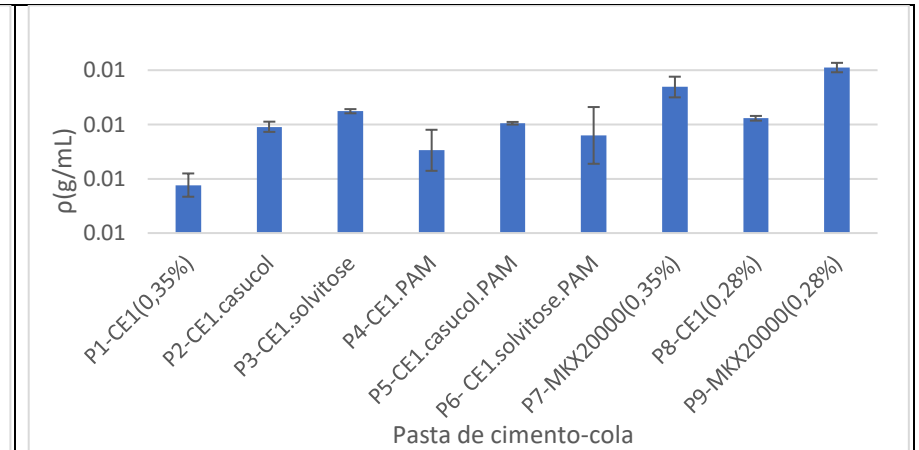


Figura D.3- Densidade, p(g/mL), das pasta de cimento-cola

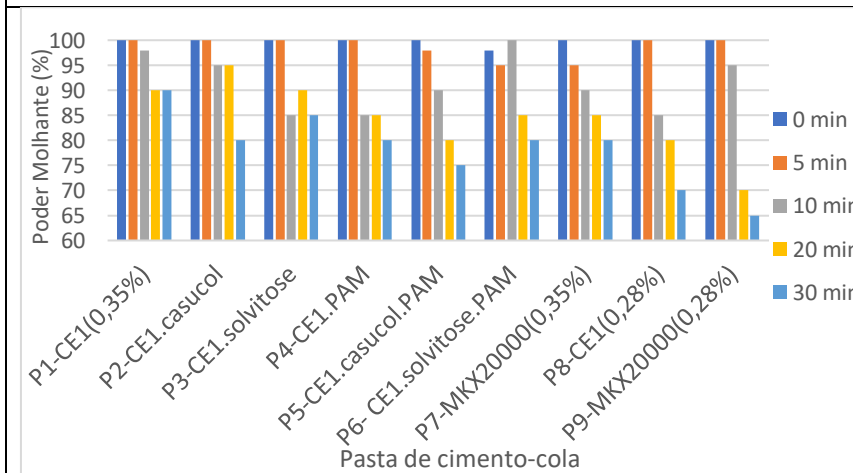


Figura D.4-Poder molhante (%) das pastas de cimento-cola

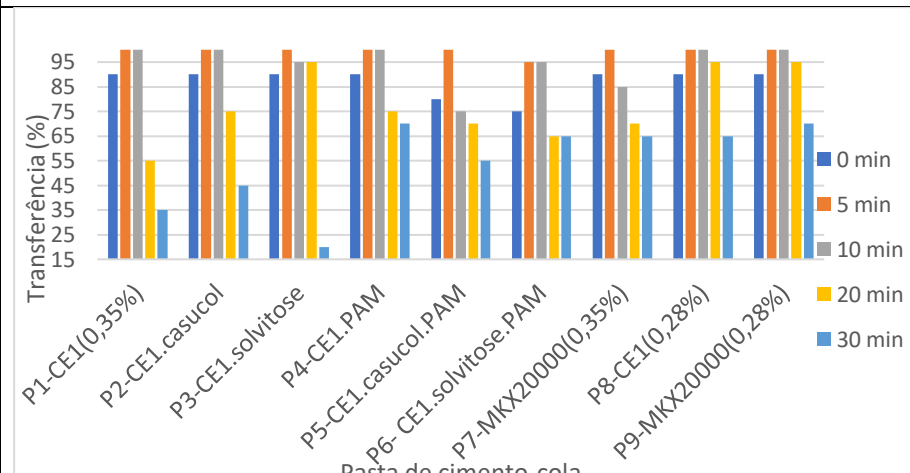


Figura D.5- Transferência(%) das pastas de cimento-cola

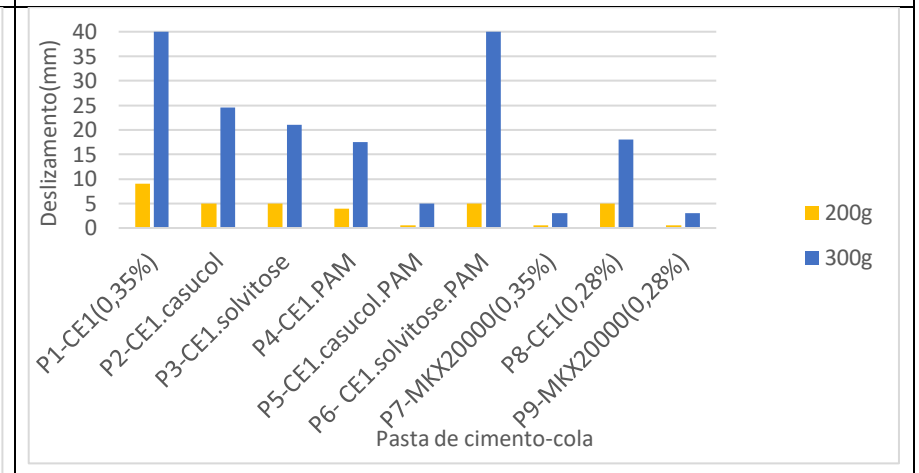


Figura D.6- Deslizamento (mm) dos ladrilhos (de massa 200 g e 300 g) nas pastas de cimento-cola

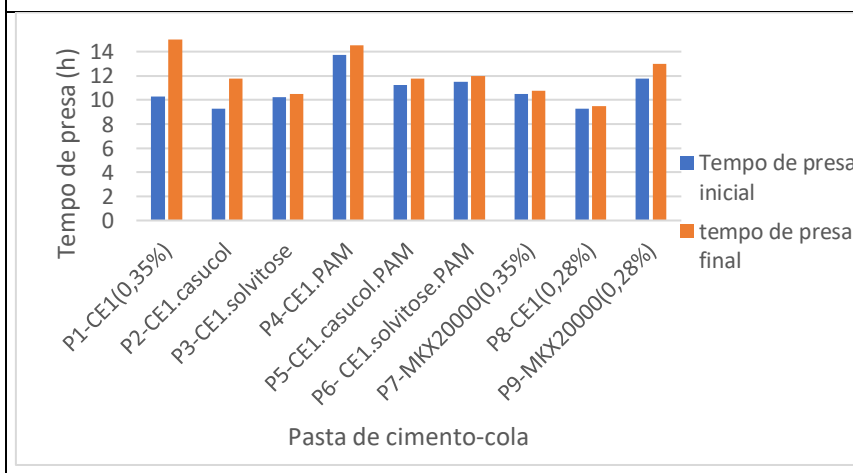


Figura D.7-. Tempo de presa (h) dos cimento-cola estudados



E. %H₂O, retenção de água e densidade

-Relação das propriedades reológicas com a %H₂O, retenção de água e densidade

%H₂O

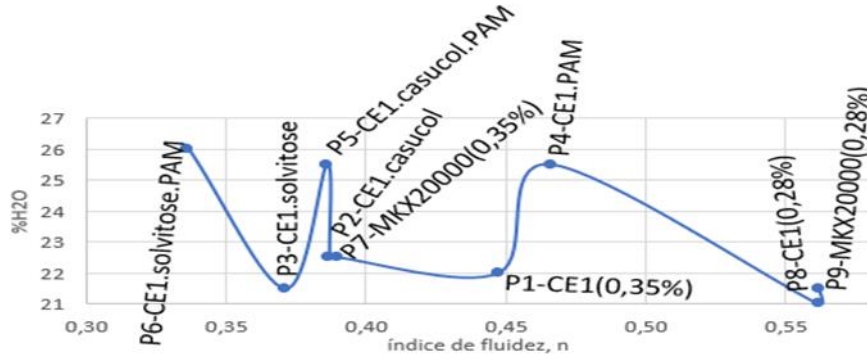


Figura E.1- %H₂O vs. índice de fluidez

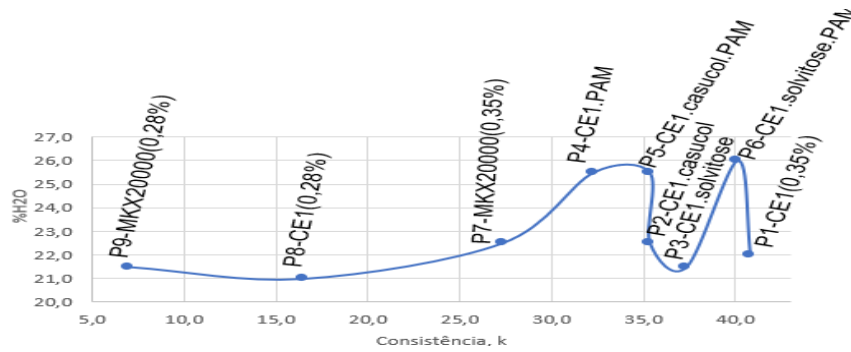


Figura E.2- %H₂O vs. consistência (K)

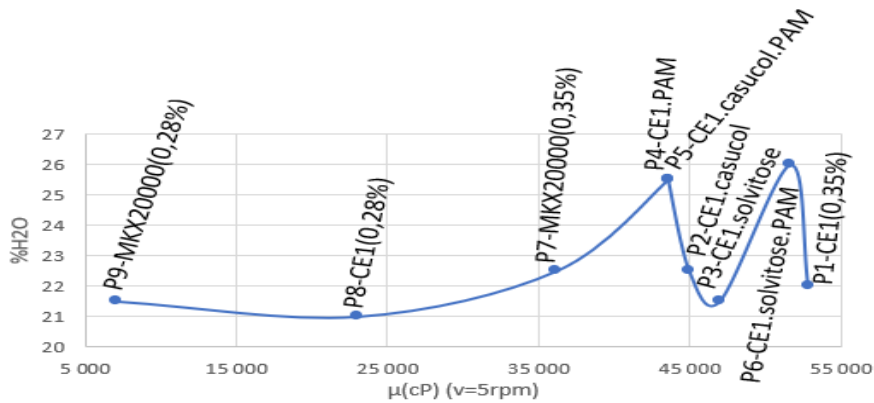


Figura E.3- %H₂O vs. viscosidade, μ (cP)

Observação experimental: Verificou-se que o éter de amido não dissolveu bem em água.

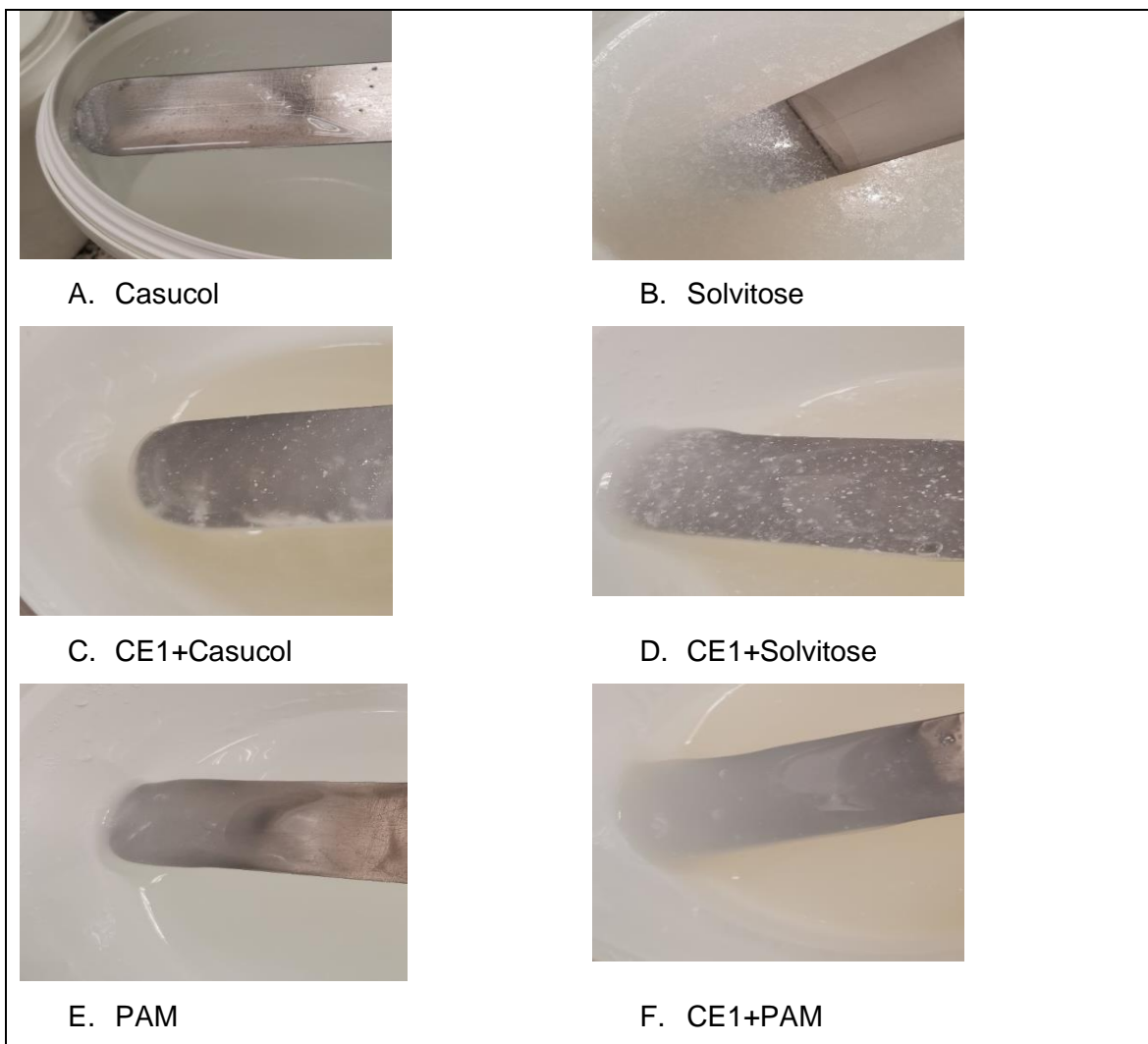


Figura E.4-Aspetto de algumas soluções estudados

Retenção de água

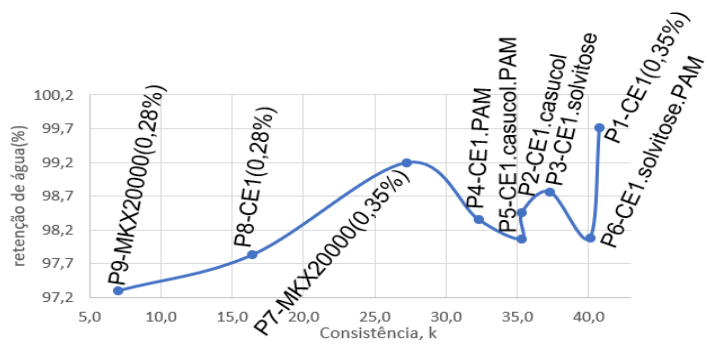


Figura E.5-Retenção de água vs. consistência, K

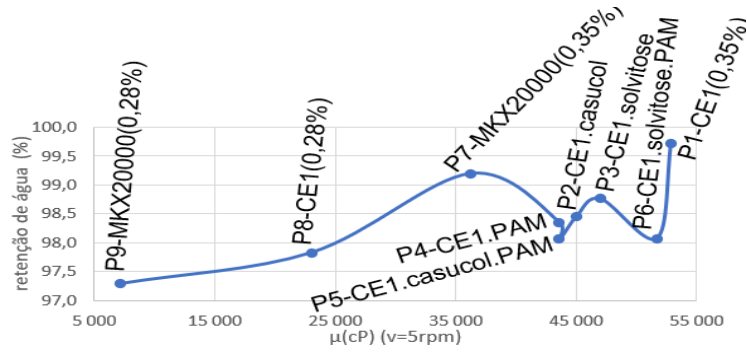


Figura E.6- Retenção de água vs. viscosidade, μ (cP)

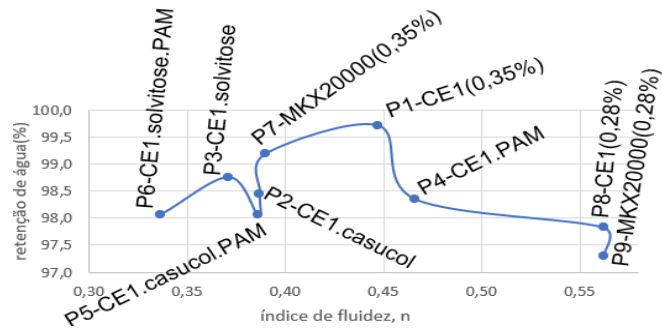


Figura E.7-Retenção de água vs. índice de fluidez, n

Densidade

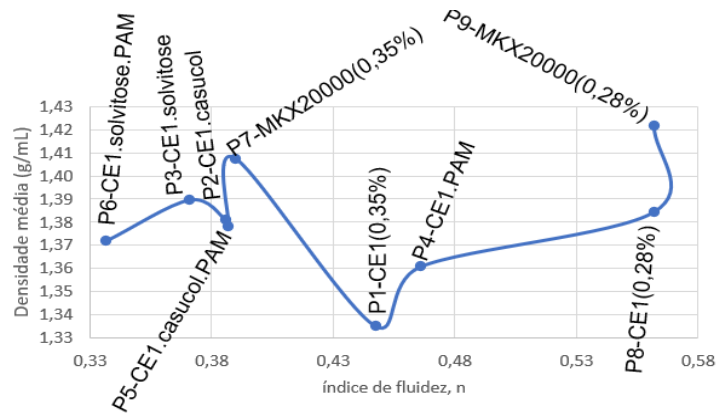


Figura E.8-Densidade(g/mL) vs. índice de fluidez, n

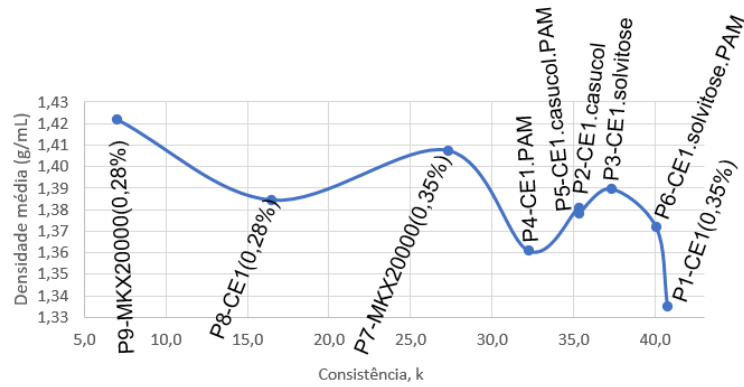


Figura E.9-Densidade(g/mL) vs. consistência, K

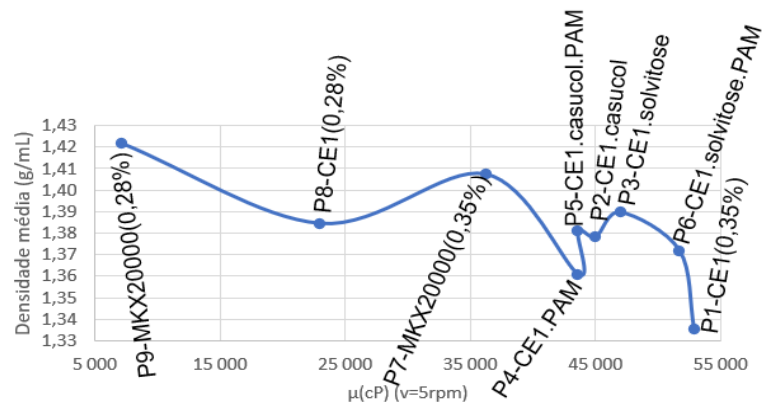


Figura E.10-Densidade(g/mL) vs. viscosidade, μ, (cP)

Relação da densidade com a retenção de água

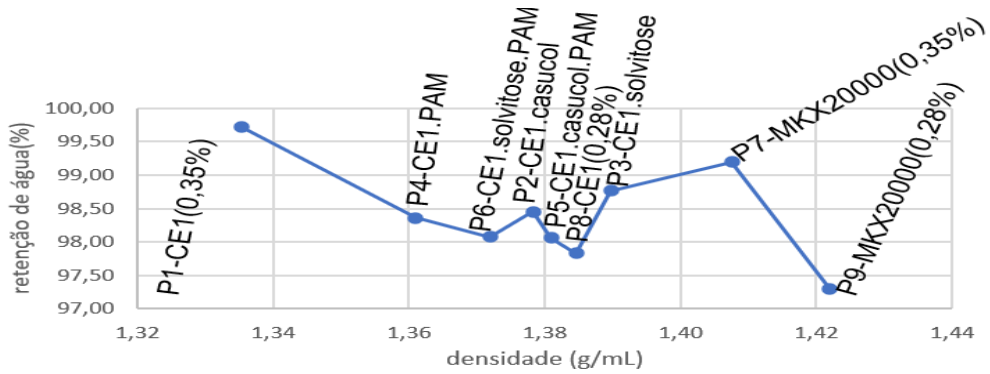


Figura E.11 Retenção de água(%) vs. Densidade(g/mL)

G. Poder molhante, transferência e deslizamento



Relação do poder molhante com a %H₂O

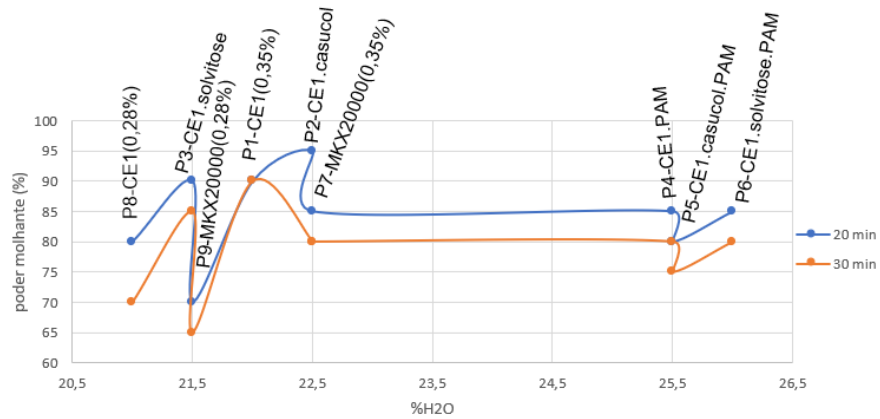


Figura G.1- Poder molhante(%) vs. %H₂O

Transferência

Na Tabela G.1 está presente a transferência de cimento-cola para o vidro das pasta de cimento-cola aos 0, 5, 10, 20 e 30 minutos.

Tabela G.1- Transferência de cimento-cola para o vidro das pasta de cimento-cola aos 0, 5, 10, 20 e 30 minutos

	0 min	5 min	10 min	20 min	30 min
P 1					
P 2					
P 3					
P 4					
P 5					



P 6					
P 7					
P 8					
P 9					
P6 2º ensai o					

Relação da transferência com a densidade

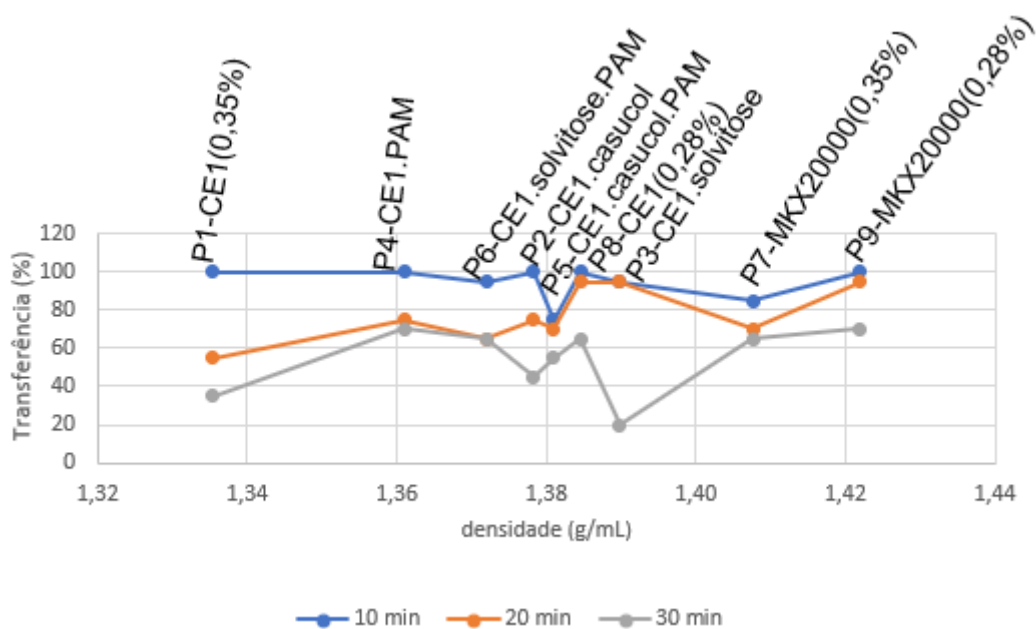


Figura G.2-Tranferência(%) vs densidade (g/mL)



Relação das propriedade reológicas com o deslizamento

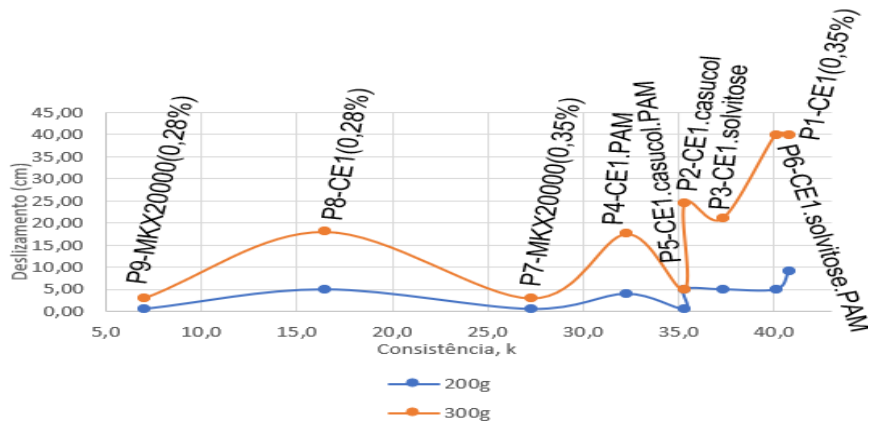


Figura G.3-Deslizamento vs. Consistência, K

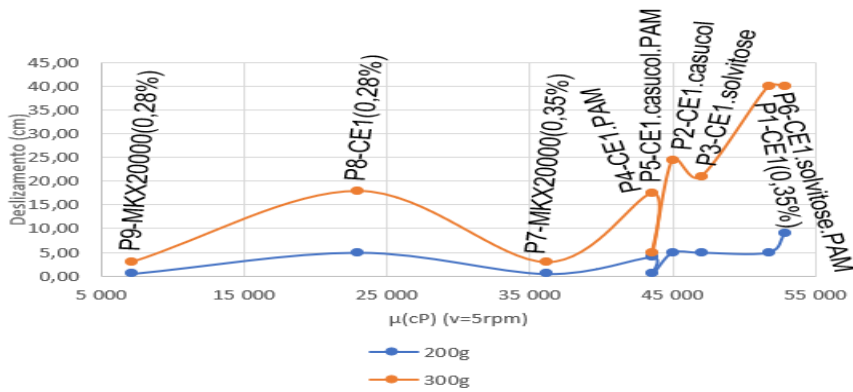


Figura G.4- Deslizamento vs. viscosidade, μ (cP)

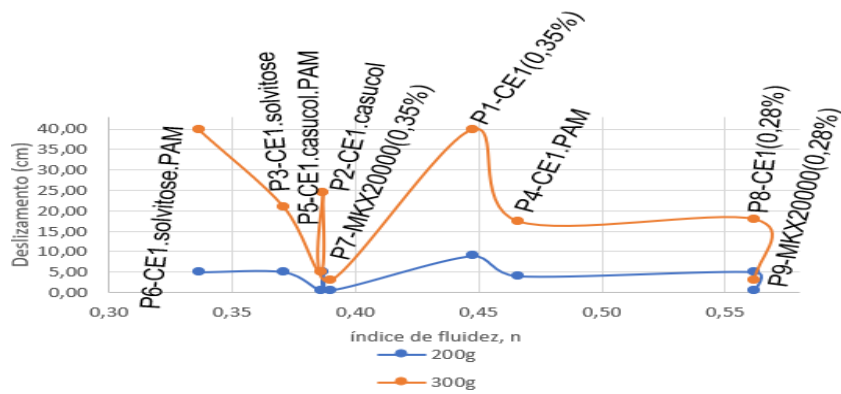


Figura G.5-Deslizamento vs. índice de fluidez, n

H. Tempo de presa

Relação da %H₂O com o tempo de presa

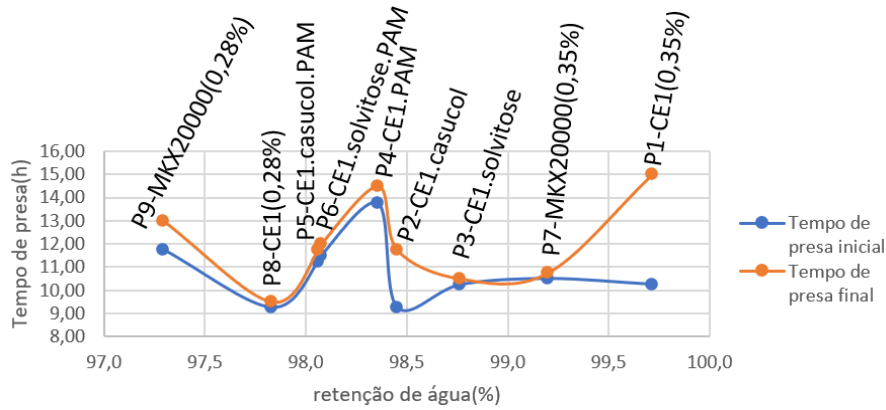


Figura H.1-Relação do tempo de presa (h) com a retenção de água (%)

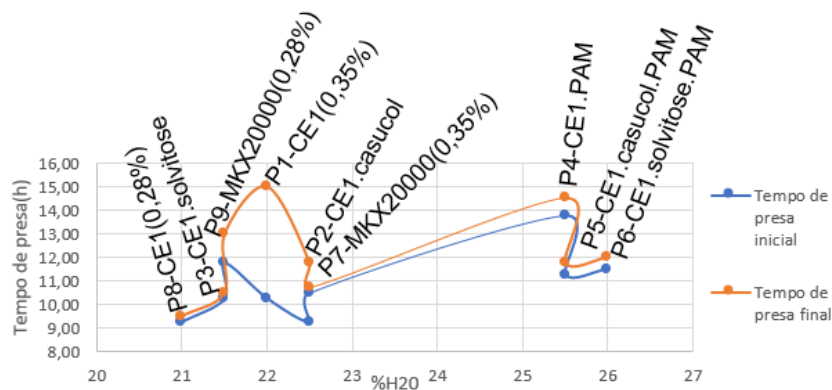


Figura H.2- Relação do tempo de presa (h) vs. %H₂O

I. Avaliação das fases formadas durante a hidratação

DRX

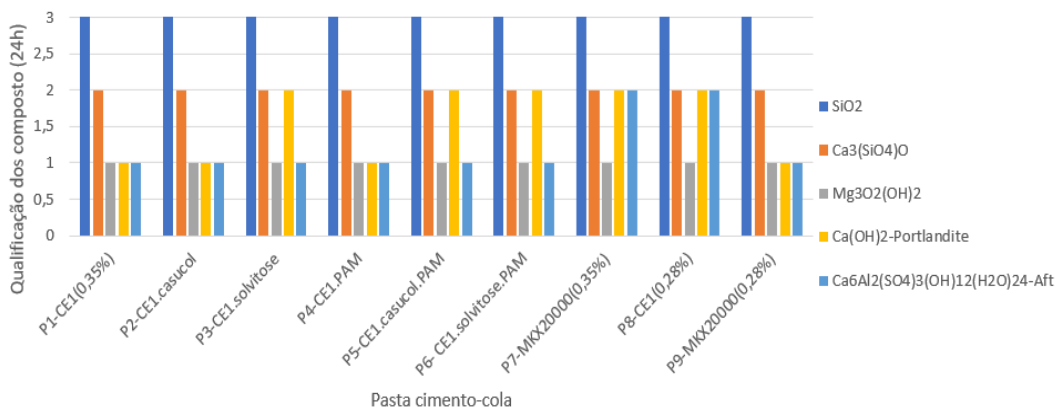


Figura I.1-Quantidade relativa das fases cristalinas detetadas por análise Raio-X (DRX) das pasta de cimento-cola em estudo, para os tempos de cura de 24 horas. (índices indicativos de cristalinidade "3"=fase(s) mais abundante(s); "2"=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); "1"=fase(s) em menor extensão; "0"= fase(s) vestigial(ais) "0"=fase(s) não detetada(s))

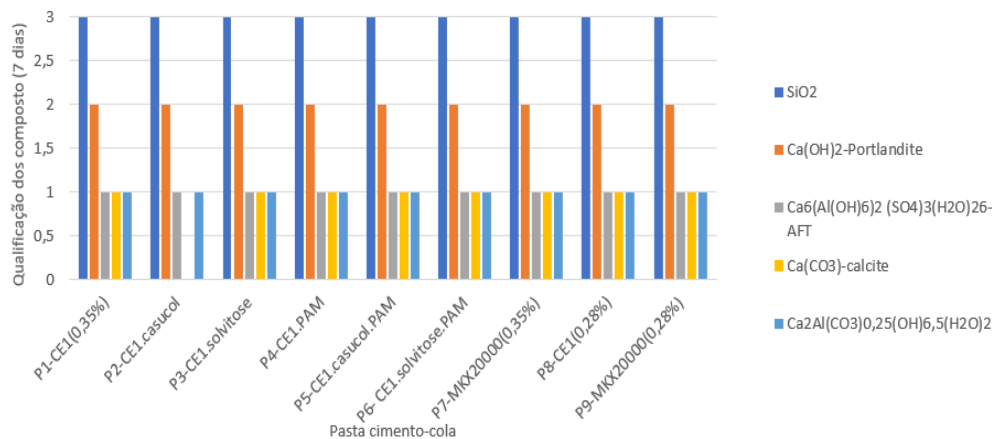


Figura I.2-Quantidade relativa das fases cristalinas detetadas por análise Raio-X (DRX) das pasta de cimento-cola em estudo, para os tempos de cura de 7 dias. (índices indicativos de cristalinidade “3”=fase(s) mais abundante(s); “2”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “1”=fase(s) em menor extensão; “0”= fase(s) vestigial(ais) “0”=fase(s) não detetada(s))

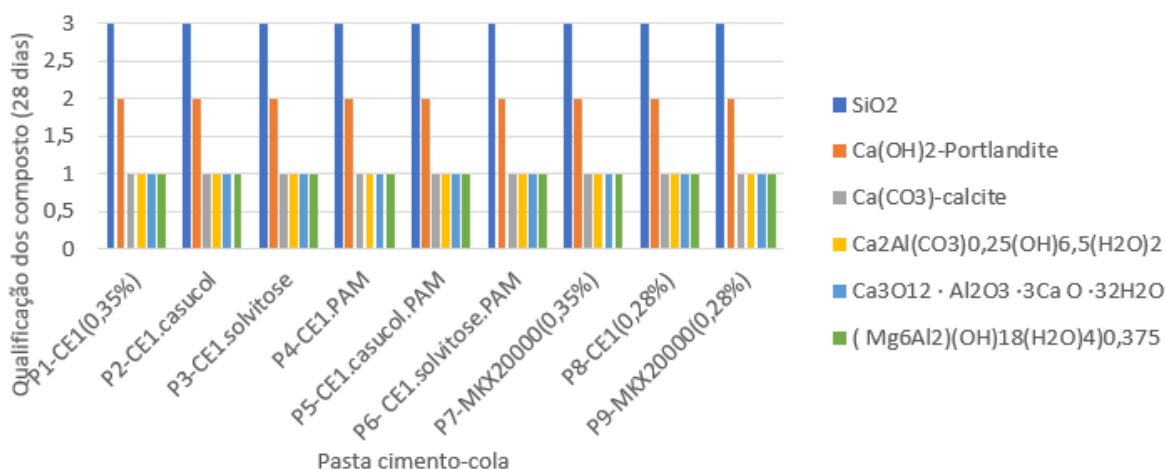


Figura I.3- Quantidade relativa das fases cristalinas detetadas por análise Raio-X (DRX) das pasta de cimento-cola em estudo, para os tempos de cura de 28 dias. (índices indicativos de cristalinidade “3”=fase(s) mais abundante(s); “2”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “1”=fase(s) em menor extensão; “0”= fase(s) vestigial(ais) “0”=fase(s) não detetada(s))

J. Aderências

7 dias

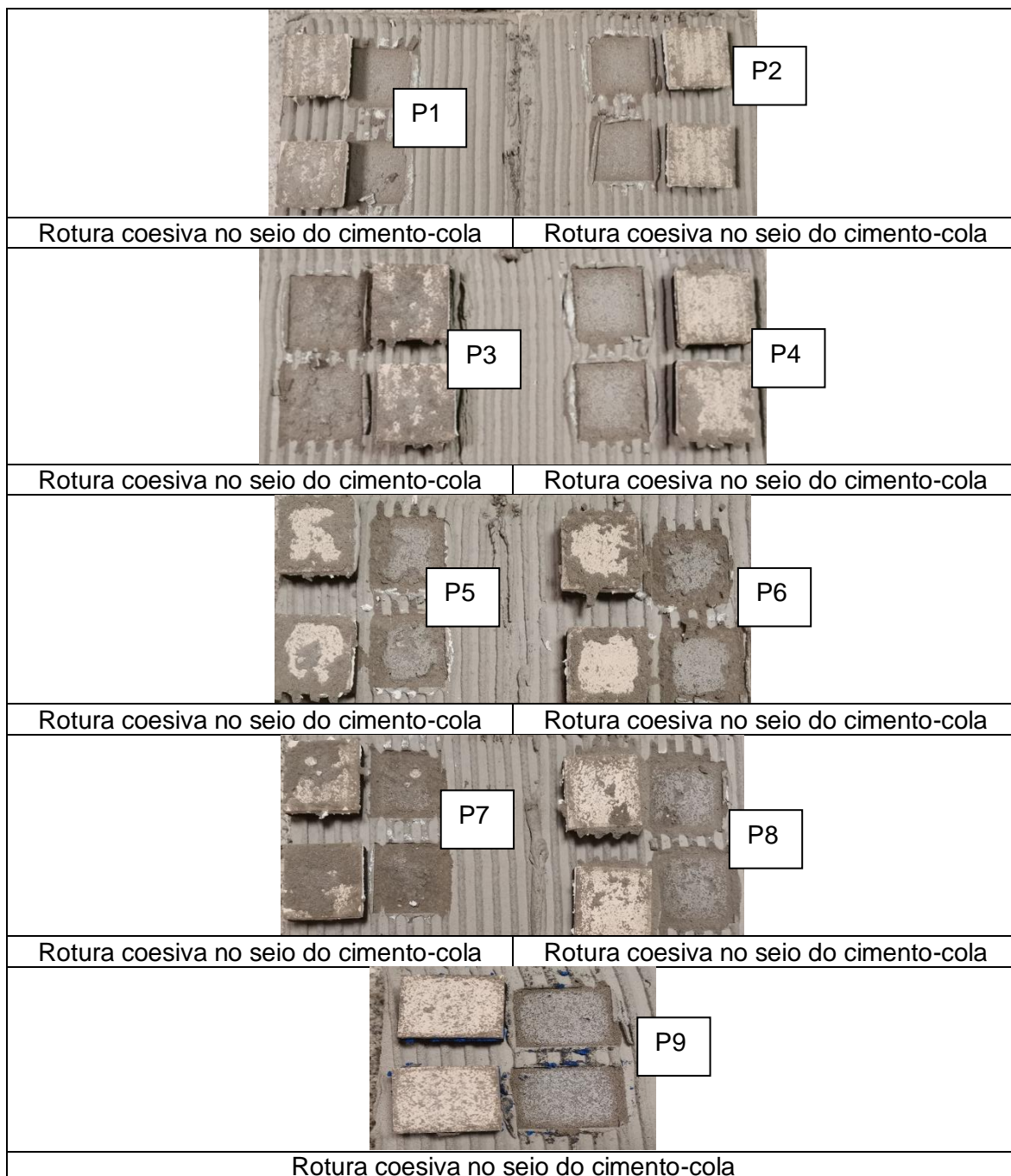
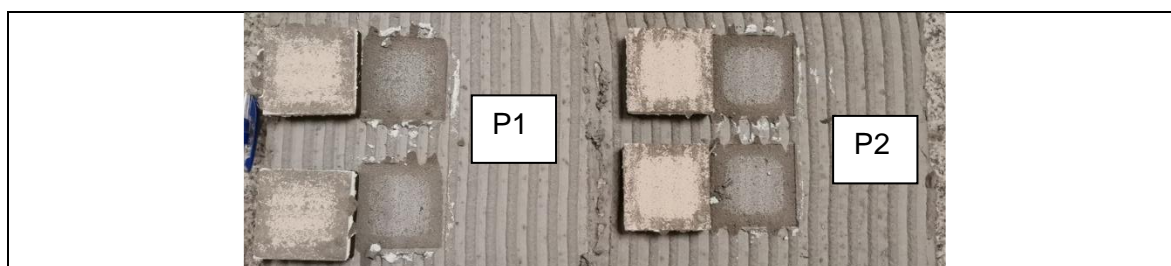


Figura J.1- Tipo de aderências no tempo de cura 7 dias

14 dias





Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do cimento-cola
Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do seio do suporte
Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do cimento-cola
Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do cimento-cola
Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola	

Figura J.2-Tipo de aderências no tempo de cura 14 dias

Imersão

Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do cimento-cola

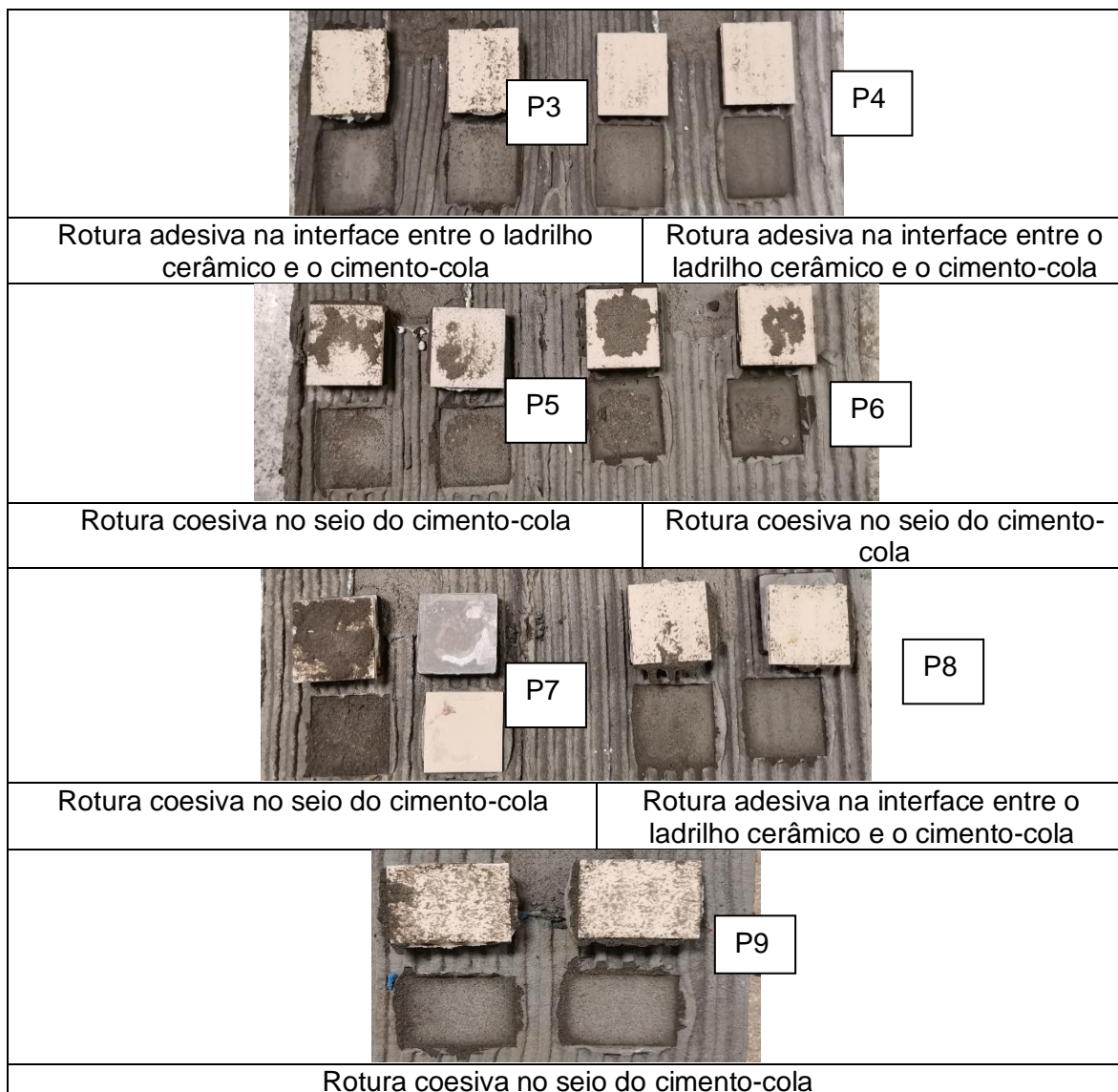
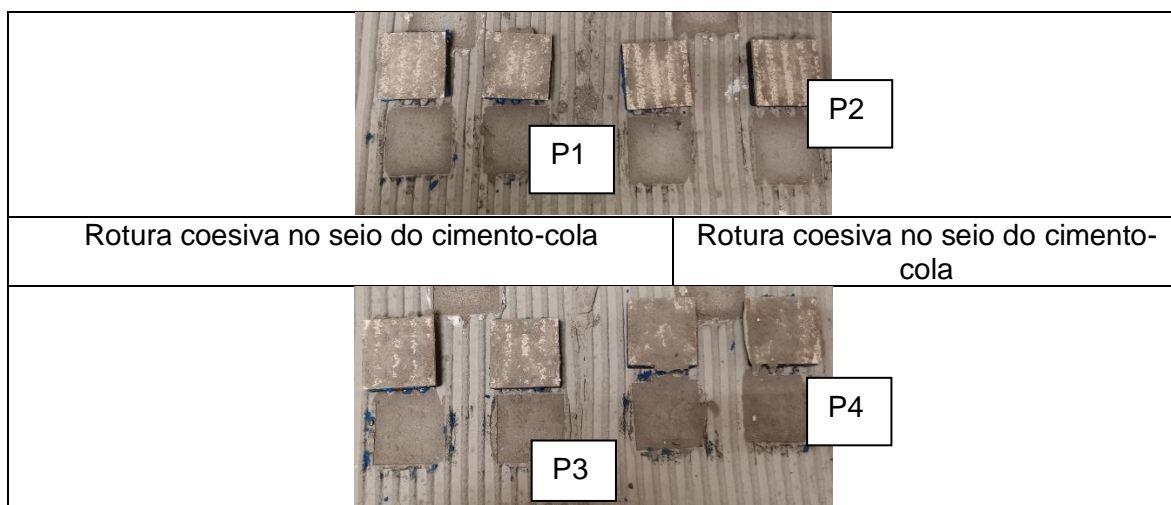


Figura J.3- Tipo de aderências após imersão em água

Calor





Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do cimento-cola
Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola	Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola
Rotura coesiva no seio do cimento-cola	Rotura coesiva no seio do suporte
Rotura coesiva no seio do cimento-cola	

Figura J.4- Tipo de aderências após ação do calor (70°C)

Tempo aberto

Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola	Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola



<p>Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola</p>		<p>Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola</p>
<p>Rotura coesiva no seio do cimento-cola</p>		<p>Rotura coesiva no seio do cimento-cola</p>
<p>Rotura coesiva no seio do cimento-cola</p>		<p>Rotura adesiva na interface entre o ladrilho cerâmico e o cimento-cola</p>
<p>Rotura coesiva no seio do cimento-cola</p>		

Figura J.5- Tipo de aderências em tempo aberto 20 e 30 minutos



Tabela J.1-Qualificação do tipo de aderência (“+++”- 100% a 90% de cerâmico coberto de cimento, “++”- 90% a 60% de cerâmico coberto de cimento, “+” 60%-5% de cerâmico coberto de cimento,“-” - 5% a 0%- de cerâmico coberto de cimento)

	Cimento presente no cerâmico					
	7 dias	14 dias	Imersão	Calor	20 min	30 min
P1.CE1	+++	+	+	+++	-	-
P2.CE1.casucol	++	+	+	++	-	-
P3.CE1.solvitose	+++	++	-	+++	-	-
P4.CE1.PAM	+	++	-	+++	-	-
P5-CE1.casucol.PAM	++	++	+	-	++	++
P6-CE1.solvitose.PAM	++	++	+	-	+	+
P7-MKX20000	++	+	+++	+++	+	-
P8-CE1	+	+	-	+++	-	-
P9-MKX20000	+	+	+	+	+	+

Relação da aderência inicial com a retenção de água

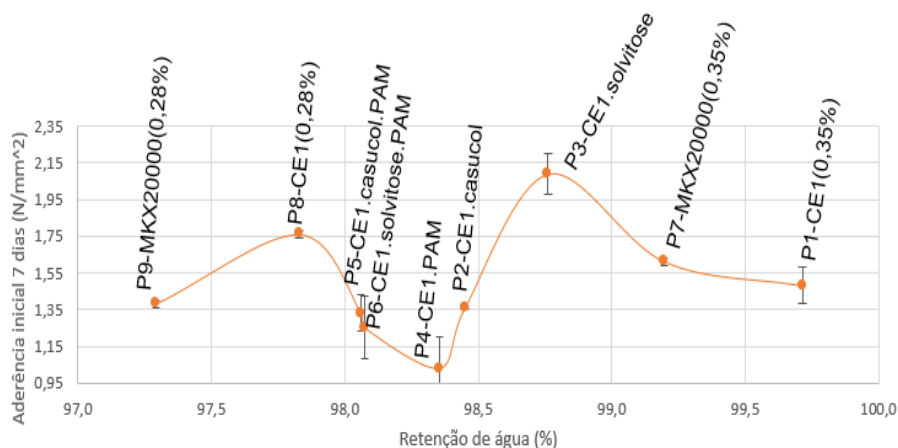


Figura J.6- Variação da tensão de aderência (N/mm²) do 7º com a retenção de água (%)

Relação da aderência com a densidade para os casos em que a adesão por rotura coesiva no seio do cimento-cola foi superior

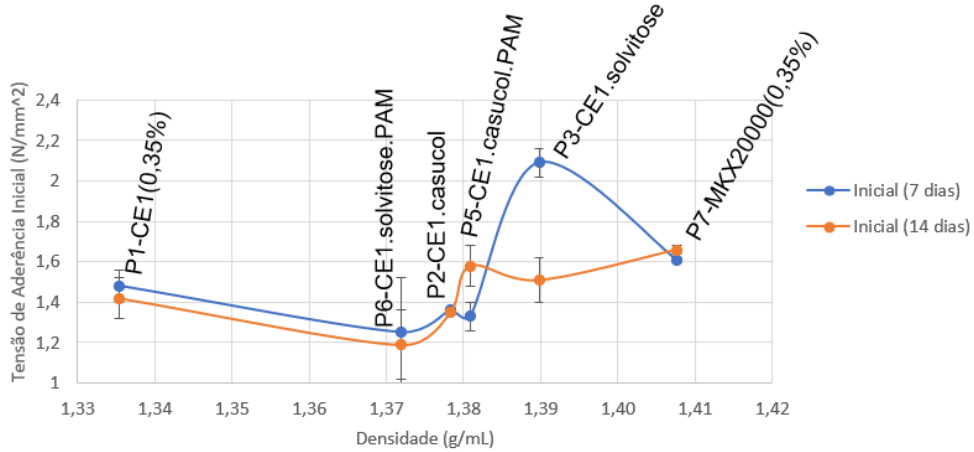


Figura J.7- Variação da tensão de aderência (N/mm^2) do 7º e 14º dias com a densidade (g/mL) para os casos em que a adesão por rotura coesiva no seio do cimento-cola foi superior

Relação das aderências no tempo aberto com o poder molhante

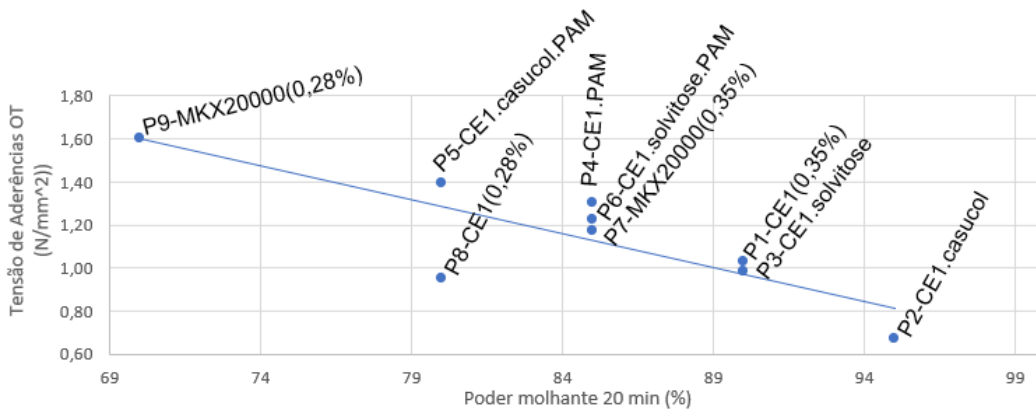


Figura J.8-Relação das aderências no tempo aberto (OT) 20 min com poder molhante aos 20 min

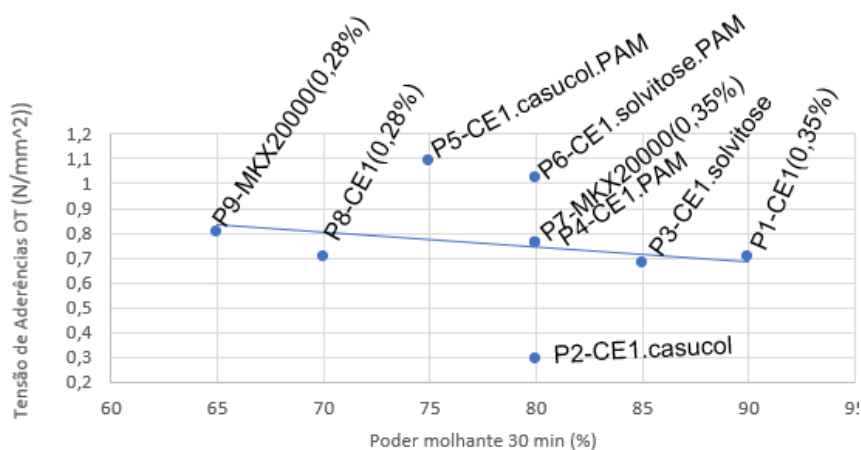


Figura J.9-Relação das aderências no tempo aberto (OT) 30 min com poder molhante aos 30 min