



**Jorge Rafael Costa
Ramalhete**

**Desenvolvimento de argamassas com base em
novas combinações de ligantes minerais**



**Jorge Rafael Costa
Ramalhete**

**Desenvolvimento de argamassas com base em
novas combinações de ligantes minerais**

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 da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação do Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva, especialista na área das argamassas e Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber, para as áreas de colagem e argamassas técnicas.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Carla Maria Duarte da Silva e Costa
professora coordenadora do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Prof. Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons
professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

À Prof. Doutora Ana Barros, pela orientação deste trabalho, disponibilidade, simpatia e conhecimentos transmitidos.

Ao Luís Silva pela orientação, disponibilidade e transmissão de conhecimentos ao longo de toda a dissertação.

À empresa Saint-Gobain Weber, pela oportunidade de realizar esta dissertação em ambiente empresarial, pela simpatia e à vontade com que me receberam. Aos colegas de laboratório da SGW com o qual tive o prazer de trabalhar e conviver, Vera Fernandes, Eduardo Costa, António Cardoso, Rui Reis, António Sousa, Catarina Mendes, D^a Glória, Pedro Ferreira e Pedro Sequeira.

À Eng. Ana Caço pela disponibilidade e ajuda nas análises TG/DSC. Ao Tiago Silva pela disponibilidade e ajuda nas análises SEM/EDX. À Dr^a Maria do Rosário pela disponibilidade em realizar DRX.

À Rita Bernardes, pela ajuda durante algumas etapas da dissertação.

Ao professor Carlos Silva pelas palavras e motivação no início da dissertação.

À minha mãe, pai, irmã e restante família por todo o apoio e motivação.

À minha namorada Emília, por nunca deixar de acreditar em mim e me motivar permanentemente.

palavras-chave

Argamassa, cimento de aluminato de cálcio, escória granulada de alto forno, ligantes minerais, resistência mecânica, caracterização química e estrutural

resumo

Numa sociedade em que o desenvolvimento sustentável é um tema cada vez mais presente no dia-a-dia, é necessário estudar ou desenvolver processos ou alternativas mais ecológicas, que causem menor impacto no ambiente.

O ligante mineral mais utilizado na indústria de argamassas de colagem é o cimento Portland, o qual é responsável pela emissão de uma elevada quantidade de gases com efeitos de estufa. Assim, neste projeto foram estudadas formulações e desenvolvidas argamassas com base em novas combinações de ligantes minerais com o objetivo de o substituir totalmente. De modo a utilizar uma escória granulada de alto forno (resíduo proveniente de indústrias metalúrgicas) como ligante maioritário, foi necessário recorrer a soluções que compensassem a sua baixa reatividade. Para tal, procedeu-se à combinação com cimento de aluminato de cálcio (CAC), em pequena quantidade, para formar uma argamassa de colagem rápida.

A partir de formulações base derivadas de estudos internos e trabalhos anteriores, fez-se o desenvolvimento das argamassas com a combinação destes ligantes minerais, de modo a resolver dois desafios: (i) o tempo de vida da pasta e (ii) os baixos valores de resistência mecânica após imersão em água. Relativamente ao tempo de vida da pasta, avaliou-se o poder molhante e transferência resultantes da adição de adjuvantes retardadores de presa, nomeadamente o ácido cítrico, EDTA, ácido tartárico e citrato de zinco, tratando-se o último da melhor opção. Com este estudo, conseguiu-se chegar a uma formulação que apresentou resistências mecânicas de 0,43 às 6 horas, 1,15 às 24 horas e 0,8 N/mm² após cura em imersão.

Adicionalmente, foi efetuado um estudo de caracterização das fases formadas após hidratação dos ligantes recorrendo-se para tal à termogravimetria acoplada com calorimetria diferencial de varrimento que indicou que a combinação dos dois ligantes minerais aparenta reduzir a conversão do CAC, tratando-se de um sinal de estabilidade nas fases formadas. O estudo das fases formadas por microscopia de varrimento eletrónico acoplada com espectroscopia de dispersão de raios X foi inconclusivo no que concerne à morfologia. Relativamente à composição elementar esta deverá ser complementada recorrendo à difração de raios X das fases cristalinas.

Por fim, a avaliação da sustentabilidade ambiental resultante da combinação dos ligantes minerais mostrou que a combinação do CAC com a escória de alto forno, resulta em argamassas de presa rápida, mais sustentáveis que as típicas formulações de presa rápida de cimento Portland e CAC.

keywords

Mortar, calcium aluminate cement, ground granulated blast furnace slag, mineral binders, mechanical resistance, chemical and structural characterization

abstract

In a society where sustainable development is a topic that is increasingly present in everyday life, it is necessary to study or develop processes or alternatives that have less impact on the environment.

The mineral binder most used in the glue mortars industry is Portland cement which is responsible for the emission of a high amount of greenhouse gases. Therefore, in this project different formulations have been studied and mortars based on new combinations of mineral binders developed, in order to completely replace it. In order to use ground granulated blast furnace slag (a residue from metallurgical industries) as the main mineral binder, it was necessary to adopt solutions to compensate the low reactivity of this binder. For that purpose, a small amount of calcium aluminate cement (CAC) was used to yield a fast bonding mortar.

From base formulations derived from internal studies and previous works, the development of the mortars based on the combination of these mineral binders was evaluated aiming at addressing two challenges: (i) the open time of the paste and (ii) the low values of mechanical resistance after immersion in water.

Regarding the open time of the paste problem, the wetting and transferability resulting from the addition of adjuvants, namely citric acid, EDTA, tartaric acid and zinc citrate, was evaluated with the latter being the best option. From this study, a formulation has been achieved which yielded mechanical strengths of 0.43 at 6 hours, 1.15 at 24 hours and 0.8 N/mm² after immersion cure.

Additionally, the phases formed upon hydration of the binders have been characterized using thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry. The results obtained indicated that the combination of the two mineral binders appears to reduce the conversion of the CAC, being a signal of stability of the formed phases. The use of scanning electronic microscopy coupled with X ray dispersion spectroscopy was inconclusive in what regards the morphology of the phases formed. Regarding the chemical composition, this needs to be further studied by X ray diffraction of the crystalline phases.

Finally, the environmental sustainability evaluation resulting from the combination of the mineral binders showed that this combination results in a fast-setting mortar more sustainable than the typical fast-setting formulations based on Portland cement and CAC.

| | |
|--|-----------|
| 1. ENQUADRAMENTO E OBJETIVOS | 1 |
| 1.1 CONTEXTO..... | 1 |
| 1.2 OBJETIVOS PROPOSTOS | 2 |
| 2. INTRODUÇÃO..... | 3 |
| 2.1 ARGAMASSA | 3 |
| 2.2 ARGAMASSA-COLA..... | 3 |
| 2.3 CONSTITUINTES DE UMA ARGAMASSA-COLA, TIPO C | 4 |
| 2.3.1 <i>Água de amassadura</i> | 4 |
| 2.3.2 <i>Agregados</i> | 5 |
| 2.3.3 <i>Adjuvantes e aditivos</i> | 5 |
| 2.3.4 <i>Ligantes minerais hidráulicos</i> | 6 |
| 2.4 LIGANTES MINERAIS MAIS UTILIZADOS | 7 |
| 2.4.1 <i>Gesso</i> | 7 |
| 2.4.2 <i>Cal</i> | 7 |
| 2.4.3 <i>Cimento</i> | 8 |
| 2.5 LIGANTES MINERAIS EM ESTUDO..... | 12 |
| 2.5.1 <i>Escórias de alto forno</i> | 12 |
| 2.5.2 <i>Cimento de aluminato de cálcio</i> | 13 |
| 2.6 COMBINAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO COM CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO | 17 |
| 2.7 SUSTENTABILIDADE DOS LIGANTES EM ESTUDO..... | 18 |
| 2.7.1 <i>Cimento Portland</i> | 19 |
| 2.7.2 <i>Escória de alto forno</i> | 19 |
| 2.7.3 <i>Cimento de aluminato de cálcio</i> | 20 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 21 |
| 3.1 MISTURA DA ARGAMASSA EM PÓ | 21 |
| 3.2 PREPARAÇÃO DO AMASSADO | 22 |
| 3.3 MASSA VOLÚMICA APARENTE DA PASTA | 23 |
| 3.4 APLICAÇÃO DO PRODUTO..... | 24 |
| 3.5 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO DESLIZAMENTO VERTICAL | 25 |
| 3.6 AVALIAÇÃO DO PODER MOLHANTE E TRANSFERÊNCIA | 26 |
| 3.7 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PERPENDICULAR..... | 27 |
| 3.8 TEMPO DE PRESA | 29 |
| 3.9 TG/DSC | 30 |
| 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS..... | 31 |
| 4.1 DESENVOLVIMENTO E OTIMIZAÇÃO DE UMA FORMULAÇÃO À BASE DE CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO E ESCÓRIAS DE ALTO-FORNO | 31 |
| 4.1.1 <i>Formulação e lista de materiais utilizados</i> | 32 |
| 4.1.2 <i>Resistência mecânica</i> | 34 |
| 4.1.2.1 <i>Ácido Cítrico</i> | 38 |
| 4.1.2.2 <i>EDTA</i> | 39 |
| 4.1.2.3 <i>Ácido Tartárico</i> | 41 |
| 4.1.2.4 <i>Citrato de zinco</i> | 42 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES FORMADAS APÓS HIDRATAÇÃO DOS LIGANTES MINERAIS | 47 |
| 4.2.1 <i>Cimento de aluminato de cálcio, CAC</i> | 47 |
| 4.2.2 <i>Escórias de alto-forno + Ativador</i> | 49 |
| 4.2.3 <i>Escória de alto forno + Cimento de aluminato de cálcio</i> | 50 |
| 4.3 AVALIAÇÃO DA SUSTENTABILIDADE AMBIENTAL RESULTANTE DA COMBINAÇÃO DOS LIGANTES MINERAIS | 54 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 55 |
| 5.1 CONCLUSÕES GERAIS..... | 55 |
| 5.2 TRABALHOS FUTUROS | 57 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 58 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - DIAGRAMA TERNÁRIO DOS PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO CIMENTO [12] | 6 |
| FIGURA 2 - ESQUEMA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO EM FUNÇÃO DA COORDENADA DA REAÇÃO, NAS FASES FORMADAS PELA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO [9] | 16 |
| FIGURA 3 - MISTURADOR DE PÓ, MODELO Y | 22 |
| FIGURA 4 - MISTURADOR DE ARGAMASSAS..... | 23 |
| FIGURA 5 - MESA DE MEDIÇÃO DE CONSISTÊNCIA E COPO CILÍNDRICO UTILIZADOS PARA A MEDIÇÃO DA MASSA VOLÚMICA APARENTE DA PASTA..... | 24 |
| FIGURA 6 - APLICAÇÃO DE UMA ARGAMASSA DE COLAGEM..... | 25 |
| FIGURA 7 - ENSAIO DE DESLIZAMENTO VERTICAL..... | 25 |
| FIGURA 8 - AVALIAÇÃO DO PODER MOLHANTE E TRANSFERÊNCIA DE UMA COLA..... | 26 |
| FIGURA 9 - DINAMÓMETRO E FERRAMENTAS UTILIZADAS PARA REALIZAR O ENSAIO DE ADERÊNCIA..... | 28 |
| FIGURA 10 - EXEMPLOS DE RUTURAS AF-T E CF-A, RESPECTIVAMENTE | 29 |
| FIGURA 11 - EXEMPLO DE UM APARELHO VICAT E RESPECTIVA FOLHA DE REGISTO..... | 29 |
| FIGURA 12 - RESISTÊNCIAS MECÂNICAS DA FORMULAÇÃO AC2..... | 35 |
| FIGURA 13 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DA FORMULAÇÃO AC2 + CAL..... | 37 |
| FIGURA 14 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DA FORMULAÇÃO AC2 + CAL + ÁCIDO CÍTRICO..... | 39 |
| FIGURA 15 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DA FORMULAÇÃO AC2 + CAL + EDTA | 40 |
| FIGURA 16 - RESISTÊNCIAS MECÂNICAS DA FÓRMULA AC2 + CAL + ÁCIDO TARTÁRICO | 41 |
| FIGURA 17 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DA FORMULAÇÃO AC2 + CAL + CITRATO DE ZINCO | 43 |
| FIGURA 18 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DA FORMULAÇÃO AC2 + CAL + 0,25% CITRATO DE ZINCO, COM O ÉTER DE CELULOSE SUBSTITUÍDO..... | 44 |
| FIGURA 19 - COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA INICIAL ENTRE AS VÁRIAS COMPOSIÇÕES DE CITRATO DE ZINCO | 45 |
| FIGURA 20 - RESISTÊNCIA MECÂNICA DA FORMULAÇÃO FINAL | 45 |
| FIGURA 21 - ANÁLISE TG/DSC DO LIGANTE MINERAL CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO (CAC)..... | 48 |
| FIGURA 22 - ANÁLISE TG/DSC DO LIGANTE MINERAL DE ESCÓRIA DE ALTO-FORNO (SLAG).... | 49 |
| FIGURA 23 - ANÁLISE TG/DSC DA COMBINAÇÃO DOS LIGANTES MINERAIS EM ESTUDO | 50 |

Índice de tabelas

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - NOMENCLATURA DE FASES FORMADAS PELA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO [12]..... | 9 |
| TABELA 2 - IMPACTO AMBIENTAL E CONSUMO ENERGÉTICO DOS LIGANTES MINERAIS EM ESTUDO | 18 |
| TABELA 3 - METODOLOGIA DE TEMPOS UTILIZADOS PARA AMASSAR ARGAMASSAS DE COLAGEM, COM UMA VELOCIDADE DE ROTAÇÃO DE 140 ± 5 RPM..... | 23 |
| TABELA 4 - TEMPOS E CONDIÇÕES DE CURA PARA ARGAMASSAS DE COLAGEM [5]..... | 27 |
| TABELA 5 - FORMULAÇÃO AC2, COMBINAÇÃO DA ESCÓRIA DE ALTO FORNO COM CIMENTO DE ALUMINATO DE CÁLCIO | 32 |
| TABELA 6 - ALTERNATIVAS EFETUADAS PARA A COMBINAÇÃO TERNÁRIA EM ESTUDO | 33 |
| TABELA 7 - COMBINAÇÕES DE GESSO EXPERIMENTADAS..... | 34 |
| TABELA 8 - PODER MOLHANTE (PM) E TRANSFERÊNCIA (TR) EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM DE ÁCIDO CÍTRICO | 38 |
| TABELA 9 - PODER MOLHANTE E TRANSFERÊNCIA UTILIZANDO EDTA | 40 |
| TABELA 10 - PODER MOLHANTE E TRANSFERÊNCIA UTILIZANDO ÁCIDO TARTÁRICO..... | 41 |
| TABELA 11 - PODER MOLHANTE E TRANSFERÊNCIA UTILIZANDO CITRATO DE ZINCO | 42 |
| TABELA 12 - FORMULAÇÃO FINAL | 46 |
| TABELA 13 - PERDAS DE MASSA (%) ASSOCIADAS À ZONA DO PICO 1+2 E À ZONA PICO 3, PARA O CASO DO CAC | 49 |
| TABELA 14 - ÁREA DOS PICOS ENDOTÉRMICOS E CALOR DE DESIDRATAÇÃO | 51 |
| TABELA 15 - RELAÇÃO ENTRE I) RÁCIO PICO 3 / PICO 1+2, II) RÁCIO PICO 3 DO CAC+SLAG NORMALIZADO / CAC | 53 |
| TABELA 16 - PERDAS DE MASSA (%) ASSOCIADAS À ZONA DO PICO 1+2 E À ZONA PICO 3, PARA A MISTURA DE LIGANTES..... | 53 |
| TABELA 17 - COMPARAÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL E CONSUMO ENERGÉTICO ENTRE UMA FORMULAÇÃO DE PRESA RÁPIDA GENÉRICA E A FORMULAÇÃO EM ESTUDO | 54 |

Simbologia

- **AC** – Argamassa de colagem
- **CAC** – Cimento de aluminato de cálcio
- **DSC** – Calorimetria diferencial de varredura
- **EDX** – Espectroscopia de dispersão de raios X
- **OPC** – Cimento Portland
- **PM** – Poder molhante da cola
- **RDX** – Difração de raios X
- **SEM** – Microscopia eletrônica de varrimento
- **SLAG** – Escória granulada de alto-forno
- **TG** – Termogravimetria
- **TO** – Tempo aberto
- **TR** – Transferência da cola

- σ – Resistência mecânica (N/mm² ou MPa)

1. Enquadramento e objetivos

1.1 Contexto

Sustentabilidade é um termo utilizado para definir ações e atividades humanas que têm como objetivo preencher as necessidades atuais do ser humano, sem que as mesmas prejudiquem as necessidades das gerações futuras. Assim, o conceito de sustentabilidade relaciona diretamente o desenvolvimento económico e material com o meio ambiente, sendo o objetivo maior utilizar os recursos naturais disponíveis de forma inteligente, garantindo assim um desenvolvimento sustentável. [1]

Estando cada vez mais presente no dia-a-dia o tema de sustentabilidade e desenvolvimento sustentável, é da maior importância encontrar alternativas mais ecológicas e que causem uma menor poluição no meio ambiente. No entanto, há que garantir simultaneamente que estas sejam rentáveis a nível económico e que assegurem um desempenho técnico adequado. A importância da sustentabilidade deve-se também ao facto de, com o conseqüente aumento do poder dos consumidores no mercado, estes serem cada vez mais exigentes em termos ambientais. Deste modo, exemplos de um desenvolvimento sustentável passam pela utilização de energias renováveis, diminuição da quantidade de água utilizada num processo ou até mesmo a reutilização de resíduos das mais variadas indústrias. [1]

Na indústria de produção de argamassas, fortemente dependente do cimento Portland, ligante mineral cuja produção tem um grande impacto negativo a nível ambiental, há também a preocupação de melhorar os seus produtos de modo a respeitar o meio ambiente.

Neste ponto de vista, é proposta a substituição parcial ou total deste ligante mineral por outras opções de mercado e/ou pela utilização de subprodutos/resíduos de outras indústrias, na produção de argamassas de colagem.

Trabalhos e estudos anteriores apresentam como alternativas mais promissoras a utilização de escórias granuladas de alto forno (ggbfs ou slag), combinada com ativadores ou, alternativamente, com cimento de aluminato de cálcio (CAC), sendo este, embora mais caro, um cimento de alta reatividade. [2]

Esta dissertação foi desenvolvida nos laboratórios da empresa Saint-Gobain Weber (SGW), sendo esta líder mundial no desenvolvimento de argamassas industriais, desenvolvidas essencialmente para o mercado da construção civil e renovação, presente em mais de 50 países.

1.2 Objetivos propostos

Esta dissertação tem como foco principal a formulação e o desenvolvimento de argamassas de colagem com base em novas combinações de ligantes minerais, que consistam em alternativas mais sustentáveis ao cimento Portland, habitualmente utilizado.

No entanto, é necessário garantir que estas novas combinações concedem as propriedades desejadas às argamassas desenvolvidas e respeitam as normas europeias para o tipo de argamassa desejado. Mais concretamente, é necessário efetuar um estudo da reologia, o controlo dos tempos de presa e do tempo de vida das argamassas para estas novas combinações de ligantes minerais. É também fundamental assegurar que as aderências iniciais, às 6 e 24 horas, após aplicação da argamassa, respeitem os valores requeridos.

Pretende-se também confirmar os resultados anteriores com a caracterização de fases formadas durante a hidratação dos ligantes minerais por técnicas de análise TG/DSC, SEM/EDX e RDX.

Adicionalmente, dado que este trabalho foi efetuado no laboratório de I&D de uma fábrica de produção de argamassas, prendia-se também o desenvolvimento de competências associadas às metodologias e procedimentos adotados na investigação, formulação e desenvolvimento de novos produtos, assim como de relacionamento pessoal em ambiente empresarial.

2. Introdução

2.1 Argamassa

A argamassa, de prefixo pré-latino “*arga*”, que significa argila, e “*massa*”, do latim, trata-se de uma mistura de água com um ou mais ligantes, orgânicos ou inorgânicos, agregados/cargas, aditivos e/ou adjuvantes, formando uma pasta homogênea cuja utilidade é unir materiais de construção. [3]

As argamassas têm uma grande variedade de aplicações, podendo ser utilizadas para rejuntamento, revestimento, assentamento de tijolos, blocos, azulejos, ladrilhos, cerâmica e tacos de madeira, contra piso e impermeabilização de superfícies. [4]

Mesmo tratando-se de um produto bastante versátil, a escolha da argamassa a ser utilizada depende das exigências de obra onde é aplicada sendo que, para cada tipo de argamassa, as proporções de cada componente, ligantes minerais e adjuvantes químicos difere, afetando assim as suas características, tais como a sua trabalhabilidade, tempo de presa, tempo aberto e a sua aderência ao material a ser utilizado. Resumindo, cada argamassa é formulada especificamente para o fim a que é destinada. [4]

2.2 Argamassa-Cola

Uma argamassa para colagem é normalmente constituída por ligantes hidráulicos, agregados/cargas e por aditivos/adjuvantes orgânicos que, após adição de água, permitem a obtenção de uma pasta viscosa e moldável com propriedades aderentes. [5]

As argamassas-cola são utilizadas essencialmente para revestimento e fixação, interior e exterior, de ladrilhos cerâmicos em pavimentos, paredes e tetos. Este tipo de argamassas é produzido industrialmente na forma de misturas homogêneas em pó ou em forma de pasta.

Segundo a Norma EN 12004, as argamassas para colagem são classificadas consoante a sua composição química, estando divididas em três tipos: [5]

- ✓ C – Adesivos à base de cimento: mistura de agentes ligantes hidráulicos, agregados e aditivos orgânicos, misturados com água ou mistura líquida imediatamente antes da utilização. Estas argamassas colantes são frequentemente denominadas por cimentos-cola.
- ✓ D – Adesivos em dispersão aquosa: mistura pronta a usar de agentes ligantes orgânicos na forma de uma dispersão aquosa polimérica, aditivos orgânicos e cargas minerais.
- ✓ R – Adesivos de resinas de reação: mistura de uma ou mais resinas sintéticas, cargas minerais e aditivos orgânicos em que o endurecimento ocorre por meio de reação química.

As argamassas-cola do tipo C, sobre as quais este trabalho se foca, são, de longe, as mais utilizadas na construção civil, refletindo, por isso, a maior contribuição económica, mas também de sustentabilidade ambiental, especificamente pela sua dependência da utilização de cimento Portland.

2.3 Constituintes de uma argamassa-cola, tipo C

2.3.1 Água de amassadura

A água de amassadura é fundamental para que ocorram as reações de hidratação, promovendo a ligação entre as partículas de cimento e as partículas de agregados. A quantidade de água utilizada é um fator bastante importante pois, para além de determinar a consistência da pasta, tem também um papel determinante nas características da argamassa. Por exemplo, a utilização de uma quantidade excessiva de água promove a formação de poros na argamassa, levando à formação de fissuras e menores resistências mecânicas, enquanto que o défice na quantidade de água origina uma pasta menos fluída e com um menor tempo de vida. É ainda recomendado a utilização de água potável e sem cheiros, pois a existência de partículas dissolvidas pode influenciar as propriedades das argamassas. [6]

2.3.2 Agregados

O agregado é um material inerte, em forma de grão, que tem como objetivo dar consistência e volume a argamassas ou ao betão. Dependendo da forma como são obtidos ou produzidos, podem ser de origem natural ou origem artificial. [6] [7]

Normalmente servem de acerto a uma formulação, tratando-se assim de um dos constituintes maioritários das argamassas. Têm uma elevada influência nas propriedades das argamassas, sendo a forma das partículas, a granulometria das mesmas, a porosidade e a presença de impurezas algumas das características que têm maior importância num agregado. [6] [7]

2.3.3 Adjuvantes e aditivos

Os adjuvantes tratam-se de produtos orgânicos adicionados às argamassas, em pequenas quantidades (normalmente inferior a 5%), com o objetivo de modificar o seu comportamento geral, tanto em pasta como no estado endurecido, enquanto que os aditivos são normalmente produtos minerais adicionados em maior quantidade.

Os adjuvantes podem atuar nas argamassas de vários modos, sendo as mais comuns: [8] [9]

- Plastificante: aumentar a fluidez da pasta, utilizando uma menor quantidade de água de amassadura;
- Fluidificante: com o mesmo objetivo que o plastificante, no entanto mais eficiente;
- Retardadores de presa: têm como objetivo estender a reação de hidratação da argamassa, aumentando o tempo de vida da mesma e, conseqüentemente, o tempo que esta demora a endurecer. Estes adjuvantes atuam, normalmente, pela precipitação dos sais formados em solução, ou pela adsorção direta de aniões, como por exemplo, hidro-carboxílicos, sobre as partículas de cimento, dando origem à formação de uma camada de sais insolúveis na interface sólido-líquido. A formação desta camada dificulta a reação entre o cimento e a água, retardando o endurecimento da argamassa; [9]

- Aceleradores de presa: têm como objetivo acelerar a presa da argamassa, diminuindo o tempo que esta demora a endurecer e conseqüentemente, aumentando a resistência mecânica da argamassa nos instantes iniciais;
- Impermeabilizantes;
- Adjuvantes reológicos: responsáveis por um aumento na trabalhabilidade das argamassas e de propriedades como o tempo de vida da pasta e resistência mecânica, dá-se o exemplo da hidroxietil celulose (HEC) e da metil-hidroxietil celulose (MHEC). [4] [10]

2.3.4 Ligantes minerais hidráulicos

Um ligante, ou aglomerante, hidráulico é um material que sofre uma reação de hidratação ao entrar em contacto com a água, formando uma pasta que promove a coesão entre os materiais, ocorrendo o fenómeno de presa e havendo, assim, um endurecimento do material. Estes ligantes são escolhidos consoante a aplicação da argamassa, sendo os mais utilizados o gesso, a cal e o cimento. [11] A figura 1 representa um diagrama ternário dos principais constituintes do cimento, estando representados nos eixos os compostos constituintes principais, CaO, Al₂O₃ e SiO₂. [12]

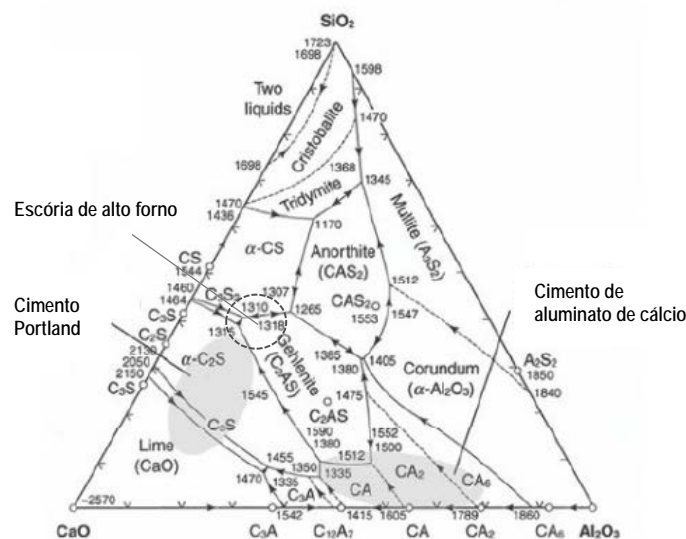


Figura 1 - Diagrama ternário dos principais constituintes do cimento [12]

2.4 Ligantes minerais mais utilizados

2.4.1 Gesso

Embora não haja consenso em relação à classificação do gesso como ligante mineral, “gesso” é um termo genérico para designar um conjunto de ligantes constituídos por sulfatos de cálcio. O gesso é produzido a partir de matéria-prima rica em gipsita (sulfato de cálcio hidratado) e foi muito frequentemente utilizado em locais de climas secos. Os minerais de sulfato de cálcio resultam da precipitação do mesmo, proveniente de soluções aquosas concentradas, encontradas em depósitos de origem evaporítica, normalmente sob a forma hidratada, gipsita, e sob a forma desidratada, anidrita (CaSO_4). Os depósitos de gipsita, para além de anidrita, contêm normalmente quartzo, argilas e também carbonatos. [8] [13]

A gipsita é um mineral pouco resistente que tende a desidratar-se parcialmente por ação do calor (temperaturas entre 125 e 180 °C), perdendo grande parte da sua água de cristalização e originando o composto sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), conhecido comercialmente como gesso. [13]

O gesso, ao ser misturado com água, reage exotermicamente formando uma pasta de presa rápida, originando o sulfato de cálcio bi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Este possui uma composição média de 32,5% de óxido de cálcio, CaO, 46,6% de trióxido de enxofre, SO_3 , e 20,9% de água, H_2O . [13]

Quando o gesso é utilizado em argamassas, embora providencie boas resistências mecânicas, tende a desfazer-se em água. Isto deve-se ao facto de ser ligeiramente solúvel em água, levando à deterioração da argamassa quando em imersão, sendo inadequado para aplicações no exterior ou ambientes húmidos. [13]

O gesso é também muitas vezes utilizado como adjuvante na formulação de argamassas industriais, tendo a função de controlar o tempo de presa.

2.4.2 Cal

A cal é um material composto por óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e/ou hidróxidos de cálcio e magnésio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$), abrangendo qualquer forma física ou química. Existem vários tipos de cal mas, de um modo geral, podemos dividir a cal de construção em dois tipos: [8] [14]

- ✓ **Cal Aérea:** constituída principalmente por óxido ou hidróxido de cálcio, que tem um endurecimento lento ao ar, por reação com o dióxido de carbono. É obtida a partir de calcários puros, tal como o carbonato de cálcio (CaCO_3), com um teor de impurezas inferior a 5%. Este tipo de cal não possui propriedades hidráulicas e, portanto, não ganha presa em água. As cals aéreas são classificadas de acordo com o seu teor de óxido de cálcio e óxido de magnésio.
- ✓ **Cal Hidráulica:** constituída principalmente por hidróxidos, silicatos e aluminatos de cálcio. Este tipo de cal possui propriedades hidráulicas, dado que ganha presa e endurece em contacto com água. É de notar que o contacto entre o dióxido de carbono atmosférico e o hidróxido de cálcio promove também o endurecimento da cal. As cals hidráulicas são classificadas de acordo com a sua resistência mínima de compressão aos 28 dias.

Tal como o gesso, a cal pode ser utilizada também como adjuvante na formulação de argamassas. Neste trabalho, a cal é utilizada devido ao seu efeito ativador na escória de alto forno. A cal aumenta o pH da solução, evitando a formação do gel pouco permeável de partículas anidras de escória. A cal contribui também para uma precipitação mais rápida das fases hidratadas, devido ao aumento na concentração de iões Ca^{2+} . [15]

2.4.3 Cimento

Por definição, o cimento trata-se de um material inorgânico finamente moído que, ao ser misturado com água, sofre reações de hidratação, formando uma pasta que endurece, conservando a sua estabilidade e resistência mecânica, mesmo quando imerso em água. Assim, trata-se de um ligante mineral hidráulico. [16]

Atualmente, trata-se do ligante mineral mais utilizado em argamassas, sendo este denominado por cimento Portland.

O cimento Portland é produzido, principalmente, a partir de cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Estas matérias-primas são misturadas em fornos rotativos que trabalham a uma temperatura entre 1400 e 1650°C, reagindo quimicamente e formando o chamado clínquer de cimento. A este clínquer, é

habitual adicionar-se gesso, com o intuito de controlar o endurecimento, formando assim o cimento. [6] [17]

O cimento Portland é constituído principalmente por 20 a 65% de silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 10 a 55% de silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), 0 a 15% de aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e 5 a 15% de aluminoferrite tetracálcica ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Consoante a formulação, são produzidos cimentos com composições e funções diferentes. [6] [12]

Aos compostos formados durante a hidratação do cimento, é dada a designação de fases, sendo a seguinte nomenclatura, indicada na tabela 1, utilizada para as caracterizar:

Tabela 1 - Nomenclatura de fases formadas pela hidratação do cimento [12]

| | | | |
|-----------|--|-----------|--|
| A | Óxido de alumínio, Al_2O_3 | M | Óxido de magnésio, MgO |
| C | Carbonato de cálcio, CaO | N | Óxido de sódio, Na_2O |
| \bar{C} | Dióxido de carbono, CO_2 | P | Pentóxido de fósforo, P_2O_5 |
| F | Óxido de ferro, Fe_2O_3 | S | Dióxido de silício, SiO_2 |
| H | Água, H_2O | \bar{S} | Óxido sulfúrico, SO_3 |
| K | Óxido de potássio, K_2O | T | Dióxido de titânio, TiO_2 |

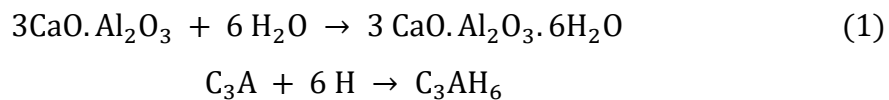
Tratando-se de um mineral com preço relativamente baixo, o cimento é utilizado nas mais variadas aplicações, sendo exemplos o betão e as argamassas.

Dado que o cimento e a água reagem exotermicamente, ou seja, existe a libertação de calor, o tempo de presa do cimento pode ser acelerado ou retardado consoante as condições de aplicação. [16]

Como desvantagens, a sua produção engloba um dos processos industriais mais poluentes no mundo, emitindo uma grande quantidade de dióxido de carbono para a atmosfera. Para além disso, o cimento Portland é pouco resistente a ambientes quimicamente agressivos. [17]

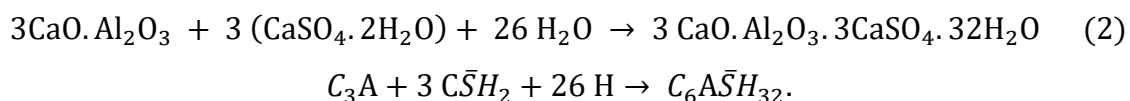
Considerando o contexto do trabalho em questão, importa compreender a sua hidratação para ter uma perceção comparativa do que acontece com a escória granulada de alto-forno. O processo de hidratação do cimento Portland é de alguma complexidade, dado que envolve uma série de reações químicas ao longo do tempo.

Quando o cimento é misturado à água, o aluminato tricálcico, C_3A , presente no mesmo, reage levando a um endurecimento rápido, como demonstrado na equação 1. A esta reação está também associada a libertação de uma grande quantidade de calor. A equação em baixo representa a equação 1 mas com a nomenclatura de fases do cimento. [12] [18]



De modo a retardar esta reação, é necessário adicionar ao cimento uma fonte de sulfato, sendo o mais comum, e também mais económico, o gesso.

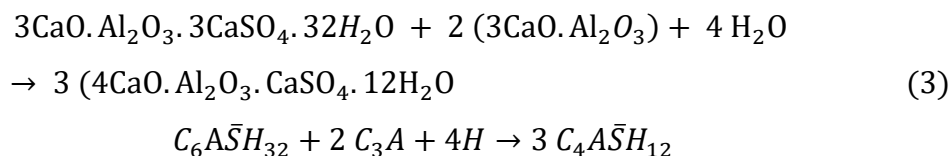
O gesso reage lentamente com o C_3A , formando o sulfoaluminato de cálcio hidratado, também denominado por etringite, como se pode observar pela equação 2. [12] [18]



O gesso confere uma baixa solubilidade à fase C_3A , levando a que esta reação ocorra lentamente. A este período de baixa reatividade dá-se o nome de período de dormência.

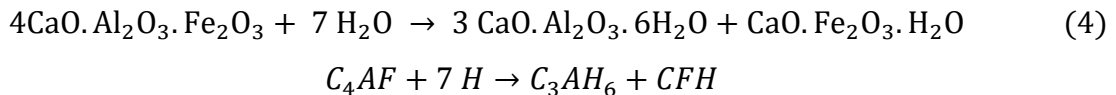
Após aproximadamente 24 horas, o gesso já foi totalmente consumido e a etringite começa a transformar-se em monosulfoaluminato, ao reagir com o C_3A .

A reação química da etringite com o C_3A está representada na equação 3. [12] [18]

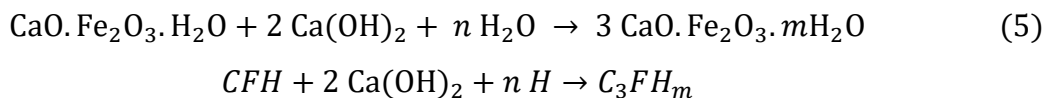


Durante o consumo da etringite, é formado também aluminato hidratado de cálcio hexagonal, C_4AH_{19} , podendo formar uma solução sólida com o monosulfoaluminato, ou simplesmente individualizar-se cristalinamente.

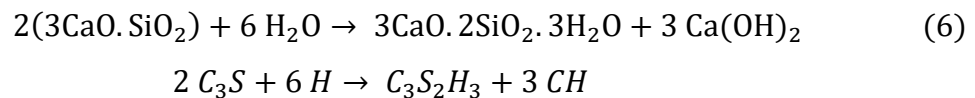
Durante o mesmo período de hidratação do C₃A verifica-se a hidratação do aluminoferrato tetracálcico (C₄AF), envolvendo também o gesso como intermediário. Os produtos da hidratação do C₄AF estão representados na equação 4, tratando-se de aluminatos tricálcicos hidratados e a fase amorfa ferrítica, CFH. [12] [18]



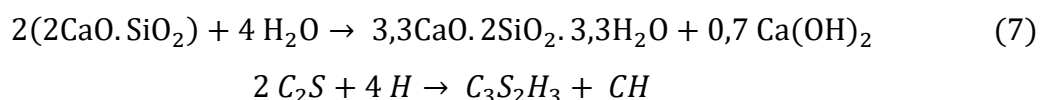
A fase amorfa ferrítica reage com o hidróxido de cálcio, transformando-se em ferrato tricálcico, C₃FH_m (equação 5). Este, forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico hidratado, ficando o C₃A protegido da ação de iões sulfato. [12]



Ao reagir com a água, o C₃S liberta hidróxido de cálcio. Uma parte deste fica em solução e outra cristaliza. Quando o silicato tricálcico perde cálcio, origina o bissilicato tricálcico hidratado, C₃S₂H₃. A equação 6 traduz a reação química que se realiza mais rapidamente. O produto desta reação, C₃S₂H₃, é muitas vezes referido apenas como silicato de cálcio hidratado, CSH, sendo o principal responsável pela resistência mecânica atingida no cimento endurecido. [12] [18]



O silicato bicálcico, C₂S, reage também com a água, libertando hidróxido de cálcio que, embora em pequena quantidade, se transforma noutro silicato de cálcio hidratado, como demonstra a equação 7. [12] [18]



2.5 Ligantes minerais em estudo

2.5.1 Escórias de alto forno

A escória granulada de alto forno (*Ground Granulated Blast Furnace Slag, GGBFS*) trata-se de um subproduto da indústria metalúrgica, obtida no estado líquido durante a produção de ferro. [19] Nesta indústria, a escória é considerada um resíduo, mas dado que possui propriedades hidráulicas, é possível ser reaproveitado para utilização parcial em outros produtos. Após sair do complexo industrial, a escória fundida é rapidamente arrefecida com água, formando a escória de alto forno. Seguidamente, esta é tratada com um processo de secagem e moagem. [20]

A composição da escória está dependente da composição da matéria-prima utilizada no processo de fabrico do ferro, no entanto, acaba por ter uma composição química bastante parecida ao clínquer Portland. [20]

Para se poder utilizar a escória de alto forno como ligante mineral, é necessário que esta, para além de passar por um resfriamento rápido em água, contenha as seguintes características: [19]

- Do ponto de vista físico-químico, a escória deve ser amorfa.
- Do ponto de vista químico, a escória deve ter carácter alcalino.
- Do ponto de vista físico, a sua superfície específica deve ser elevada, pelo menos igual à do cimento.

Como vantagens, argamassas à base de escória de alto forno apresentam uma baixa fissuração, devido ao seu baixo calor de hidratação. Possuem também uma boa resistência a ambientes quimicamente agressivos como, por exemplo, a água do mar e águas residuais. [20]

Apesar das suas propriedades ligantes, a principal desvantagem da utilização da escória de alto forno está na sua lenta reação, devida à baixa quantidade da fase que tem maior contribuição para a resistência mecânica, C_3S , na sua composição, sendo necessário adicionar ativadores/catalisadores para acelerar o seu processo de endurecimento. [20] [21] [22]

A escória de alto-forno ainda tem uma baixa utilidade devido ao facto de se tratar de um resíduo e não ser produzido propositadamente, e ao facto da sua composição ser variável e estar dependente das matérias-primas utilizadas.

Em termos de composição química, a escória de alto forno é constituída essencialmente por óxidos de cálcio, ferro, magnésio, alumínio, entre outros. [20]

Durante a hidratação da escória, pode ocorrer simultaneamente dissolução, hidrólise, troca iónica e condensação, havendo assim uma competição cinética entre os vários processos de reação. No entanto, a dissolução é, normalmente, o processo favorecido, sendo os fatores que mais a influenciam o pH da solução, a concentração e a temperatura. [19]

Embora a hidratação das escórias de alto forno seja relativamente parecida à hidratação do cimento Portland, envolvendo a dissolução dos compostos anidros e seguida da precipitação de compostos hidratados, é necessário ativar as suas propriedades aglomerantes. [15]

As partículas da escória, ao entrarem em contacto com a água, dissolvem-se em solução até ser atingido um estado de saturação, a partir do qual começam a ser precipitados os compostos hidratados, sendo formada principalmente a fase de silicato de cálcio hidratado, CSH. [15] [19]

2.5.2 Cimento de aluminato de cálcio

O cimento de aluminato de cálcio, anteriormente conhecido como cimento de elevada alumina, é um cimento constituído maioritariamente por óxido de cálcio (CaO) e óxido de alumínio (Al₂O₃). [23] [24]

Este cimento foi criado como solução para o problema da decomposição do cimento Portland devido ao ataque de sulfatos, sendo assim utilizado maioritariamente devido à sua elevada resistência a ambientes quimicamente agressivos. [23] [24]

O cimento de aluminato de cálcio tem, também, como vantagens a sua elevada resistência mecânica inicial, resistência a altas temperaturas e desempenho elevado como refratário. [25]

Como desvantagens, para além deste cimento ter um tempo de presa muito rápido, ser muito mais caro que o cimento Portland (devido à oferta limitada de bauxite, principal fonte de alumina para o CAC) e do seu processo de produção ser também

muito poluente, tende a sofrer um fenômeno físico-químico lento durante um longo período de tempo, ao qual se dá o nome de conversão.

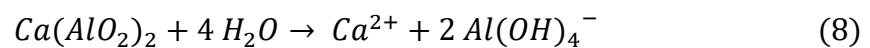
A esta conversão está associada uma alteração da estrutura cristalina do cimento e, conseqüentemente, a redução da sua resistência mecânica. [26]

A transformação das fases metaestáveis, formadas durante a hidratação inicial do cimento aluminoso, em fases mais estáveis origina esta perda de resistência mecânica, levando à formação de poros. Naturalmente, com a penetração de água pelos poros formados, originam-se fissuras na argamassa ou no betão, sendo esta a maior limitação à utilização do cimento de aluminato de cálcio. [24] [26] [27]

O processo de conversão depende do tempo, da temperatura e da razão entre a quantidade de água e de cimento, sendo que a conversão aumenta com o tempo, com o aumento da temperatura e com a diminuição da quantidade de água utilizada. [24] [26] [27]

O processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio inicia-se quando a água entra em contacto com a superfície das partículas de cimento.

A reação química que se dá inicialmente está representada na equação 8: [9]

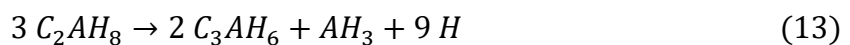
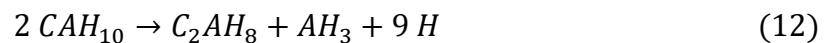
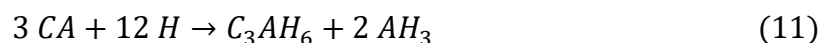
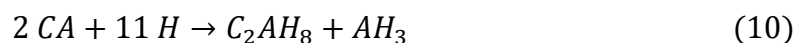
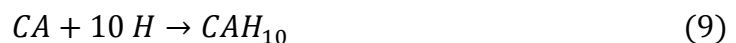


Como o ião $Al(OH)_4^-$ se comporta como uma base, uma pequena quantidade tende a dissociar-se em iões Al^{3+} e OH^- . A ocorrência destas reações químicas provoca a dissolução das fases anidras que compõem o cimento de aluminato de cálcio, levando a um aumento da concentração de iões Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$ em solução. Este processo ocorre até que a dissolução do cimento de aluminato de cálcio atinja um estado de saturação. Nesta altura, é atingido um primeiro equilíbrio químico em que a dissolução do cimento é suspendida. [9] [28]

No entanto, e dado que a solubilidade das fases cristalinas do cimento de aluminato de cálcio anidro é superior à solubilidade dos compostos hidratados, formados pela reação do cimento com a água, não é atingido um equilíbrio em relação aos produtos da reação. Como a solução está saturada em relação aos compostos hidratados de aluminato de cálcio, tende a ocorrer naturalmente a sua precipitação. [9] [28]

Embora seja favorecida a precipitação destes compostos, esta envolve um processo demorado de nucleação, durante o qual não ocorre a precipitação dos compostos. Este equilíbrio metaestável é mantido até que sejam atingidas as condições para a ocorrência da precipitação, ou seja, até se atingir a energia de ativação necessária para formar cristais de compostos hidratados de aluminato de cálcio. Quanto maior for a energia de ativação necessária, mais lentamente ocorrerá a precipitação dos compostos hidratados. [9]

As equações 9, 10 e 11 representam as reações químicas das fases formadas pela hidratação do cimento de aluminato de cálcio. As equações 12 e 13 representam a conversão das fases metaestáveis para a fase estável C_3AH_6 . Esta conversão acontece mais rapidamente com o aumento da temperatura, com o tempo e quanto menor for o teor de água. [29] [30]



O composto hidratado que precipita primeiro, sob a forma de um gel pouco cristalino e produto maioritário, quando a cura é realizada a baixas temperaturas (entre 5 e 10°C), é o CAH_{10} ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$). Trata-se do composto hidratado menos denso, com uma massa volúmica aproximada de 1,72 g/cm³, sendo o composto menos estável e o segundo mais solúvel. [9]

Entre temperaturas de 22 e 35°C, forma-se o composto hidratado metaestável C_2AH_8 ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$), tratando-se do terceiro composto mais solúvel e com uma massa volúmica aproximada de 1,95 g/cm³. [9]

Quando a cura é feita a temperaturas superiores a 35°C, ou quando o teor de água utilizado é muito reduzido, o composto hidratado precipitado é, maioritariamente, o C_3AH_6 ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$). Trata-se do composto hidratado mais denso, com uma massa volúmica aproximada de 2,52 g/cm³, sendo o composto mais estável e o

menos solúvel. A conversão das fases metaestáveis nesta fase estável origina a formação de poros e conseqüente redução do volume do cimento. [9] [29]

Já a gibsita, AH_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), é o mais solúvel de todos e forma-se em todo o intervalo de temperaturas e teores de água. No entanto, com o tempo e com o aumento da temperatura, a sua estrutura pode mudar, de amorfa para cristalina, aumentando a sua densidade e diminuindo a sua solubilidade em água. [9]

A formação das fases, dependendo da temperatura, pode ser explicada pela energia de ativação necessária para que se dê a precipitação dos compostos hidratados. [9]

Visto que o C_3AH_6 só se forma a temperaturas mais elevadas e o CAH_{10} forma-se maioritariamente a temperaturas mais baixas, pode concluir-se que a energia de ativação do primeiro é superior à do segundo. Assim, um composto com uma estrutura mais compacta/mais estável requer mais energia, podendo também estar associado a uma massa volúmica superior. [9]

Concluindo, o aumento da temperatura favorece a formação do composto hidratado mais estável, dado que fornece a energia necessária para vencer a barreira energética para a formação do composto mais denso. [9] [27]

A figura 2 representa um esquema da extensão da reação com a energia envolvida nas várias fases formadas após hidratação do cimento de aluminato de cálcio. [9]

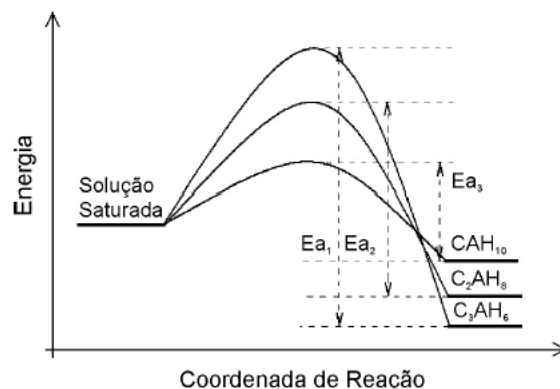


Figura 2 - Esquema da energia de ativação em função da coordenada da reação, nas fases formadas pela hidratação do cimento de aluminato de cálcio [9]

A conversão da fase estável por efeito da conversão é acompanhada por uma alteração da estrutura dos materiais, como por exemplo o aumento da porosidade,

que conduz normalmente à degradação das argamassas constituídas por este ligante em determinadas condições de cura.

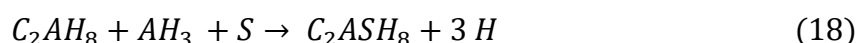
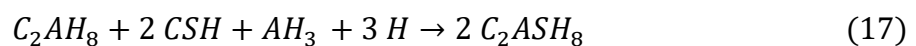
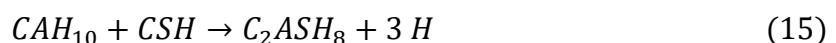
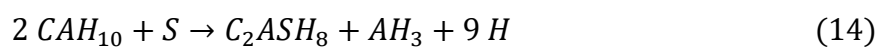
2.6 Combinação da escória de alto forno com cimento de aluminato de cálcio

Devida à lenta reação de endurecimento da escória de alto forno, é necessário encontrar formas de a ativar, catalisar ou combinar com outros ligantes de forma a endurecer de forma mais rápida ou promover o aumento da resistência mecânica inicial.

A combinação com o cimento de aluminato de cálcio é conhecida devido à rápida presa característica deste tipo de cimento, possibilitando a criação de uma argamassa de presa rápida, utilizando maioritariamente estes dois ligantes minerais.

Em relação às fases formadas durante a hidratação dos ligantes, a interação entre os dois permite a formação de uma fase estável que reduz a conversão associada ao cimento aluminoso.

A presença do óxido de silício (sílica) proveniente da escória, e da fase de silicato de cálcio hidratado, CSH, interfere nas reações e transformações das fases metaestáveis em fases estáveis, típicas do cimento de aluminato de cálcio. As equações 14-18 representam as reações químicas derivadas da combinação do cimento de aluminato de cálcio com a escória granulada de alto forno. [31]



As reações químicas entre a sílica e o CSH da escória, com as fases metaestáveis CAH_{10} e C_2AH_8 , e com a gibsita, AH_3 , origina a fase estável C_2ASH_8 , diminuindo a quantidade de C_3AH_6 , fase estável do cimento aluminoso, que se forma durante a hidratação do CAC, normalmente por conversão. Assim, supõe-se que a adição da

escória de alto forno contribui para a diminuição da conversão do cimento aluminoso. [31]

2.7 Sustentabilidade dos ligantes em estudo

Como alternativa ao cimento Portland, são estudadas as combinações de escórias de alto forno com cimento de aluminato de cálcio.

Assim, neste capítulo pretende-se estudar a sustentabilidade dos ligantes minerais utilizados e, adicionalmente, efetuar a comparação, utilizando as fichas de declaração ambiental de produto (EPD), entre um cimento Portland típico, o cimento de aluminato de cálcio e a escória de alto forno utilizados.

A tabela 2 mostra a comparação entre os fatores ambientais mais importantes, para os 3 ligantes minerais considerados.

Tabela 2 - Impacto ambiental e consumo energético dos ligantes minerais em estudo

| Impacto Ambiental (por tonelada de cimento) | Unidade | OPC (1) [32] | CAC [33] | Escória [34] |
|---|------------------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| Potencial para o aquecimento global (GWP) | kg CO ₂ .eq | 898 | 1270 | 41,6 |
| Uso total de energia primária renovável (PERT) | MJ | 222 | 297 | 295 |
| Uso total de recursos energéticos primários não-renováveis (PENRT) | MJ | 3700 | 14100 | 705 |
| Uso de recursos secundários renováveis (RSF) | MJ | 559 | 0 | - |
| Uso de recursos secundários não-renováveis (NRSF) | MJ | 435 | 1180 | - |
| Consumo de água fresca (FW) | m ³ | 9,5 | 2,43 | 0,014 |

Destacando apenas os aspetos mais poluentes ou de maior consumo de energia, é possível verificar que a produção de cimento de aluminato de cálcio é,

efetivamente, mais poluente que a do cimento Portland, por cada tonelada de cimento produzida.

2.7.1 Cimento Portland

O cimento Portland é obtido através da queima de várias matérias-primas, maioritariamente fontes de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, entre outros, em fornos rotativos a temperaturas geralmente superiores a 1500°C. [35]

A sua produção reflete uma indústria energeticamente intensiva, sendo que o custo de energia representa cerca de 40% dos custos operacionais das fábricas, excluindo custos de capital, mas incluindo custos de eletricidade. Como combustível, é utilizado maioritariamente carvão, mas também podem ser utilizados outros combustíveis fósseis sólidos, líquidos ou gasosos, derivados do petróleo. [36] Assim, a produção do cimento Portland consome uma enorme quantidade de matéria-prima e um consumo de energia correspondente a cerca de 2% da energia primária global. [27]

A sua produção resulta, também, na emissão de elevadas quantidades de resíduos sólidos e gasosos, sendo este processo responsável por 5-7% das emissões mundiais de dióxido de carbono, produzindo aproximadamente 0,87 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de cimento produzido. Adicionalmente, é responsável também pela emissão de outros gases, tais como SO₂ e NO_x. [17] [36]

2.7.2 Escória de alto forno

A escória granulada de alto forno é um resíduo proveniente da indústria metalúrgica, sendo esta considerada também uma das indústrias mais poluidoras e com maior consumo de energia. [37]

Tratando-se a construção civil uma indústria que consome uma elevada quantidade de materiais, esta torna-se numa aposta bastante promissora para a reciclagem e redução de resíduos, tendo estas ações grande importância para um desenvolvimento sustentável. [38]

Através de investigação científica, é possível estudar as suas propriedades e utilizar estes resíduos, diminuindo a sua acumulação. Dadas as propriedades ligantes hidráulicas, ao se substituir totalmente ou parcialmente o cimento Portland por

escórias de alto forno, contribui-se adicionalmente para a redução da utilização do cimento.

Em termos de sustentabilidade, admitindo que a sua contribuição como resíduo poluente é tida em consideração na indústria metalúrgica, para a sua aplicação como ligante mineral em argamassas apenas são considerados os aspetos relacionados com a sua transformação física, como a moagem e lavagem da escória, e o seu transporte. Ambos os aspetos acima referidos resultam num custo final, e num impacto ambiental, muito inferior ao do cimento Portland. [2]

2.7.3 Cimento de aluminato de cálcio

Em relação ao cimento de aluminato de cálcio, não parece existir um consenso bibliográfico sobre se tratar de uma alternativa mais ou menos poluente que o cimento Portland. Deste modo, foi necessário proceder à comparação específica das fichas de declaração ambiental para o cimento de aluminato de cálcio em estudo.

Como observado pela tabela 2, o cimento de aluminato de cálcio não só emite uma maior quantidade de gases com efeito de estufa, mas também o seu processo de produção consome mais recursos energéticos.

No entanto, a formulação em estudo nesta dissertação utiliza uma quantidade reduzida de CAC, sendo necessário efetuar uma estimativa do impacto ambiental e consumo energético das formulações, que será apresentada na discussão de resultados, para confirmar o potencial de sustentabilidade da formulação em estudo.

3. Procedimento Experimental

Este trabalho tem como objetivo o estudo da reologia e o controlo dos tempos de presa/reacção das formulações de argamassas-cola propostas, utilizando combinações novas de ligantes minerais, como alternativa ao tradicionalmente utilizado cimento Portland.

Foi feito o estudo da reologia (análise empírica da trabalhabilidade), o controlo do tempo de vida da pasta após aplicação e tempo de presa de argamassas para a combinação de escórias de alto forno com cimento de aluminato de cálcio (CAC). A partir de formulações base, foram efetuadas alterações às mesmas de modo a obter as propriedades desejadas para as argamassas-cola em estudo, tendo sido efetuados, de seguida, ensaios físicos com o intuito de analisar o comportamento da argamassa-cola.

Neste capítulo é explicado o procedimento experimental, assim como os testes e análises efetuadas, seguindo a respetiva Norma, EN 12004, para as argamassas-cola. O procedimento experimental está encadeado pela ordem de ensaios que são normalmente efetuados, durante o estudo de uma argamassa de colagem.

3.1 Mistura da argamassa em pó

Para preparar o produto em pó, é feita a pesagem dos seus componentes, para um saco de plástico, segundo as suas percentagens na formulação em estudo, utilizando balanças digitais, com precisão de $\pm 0,1\text{g}$ para o caso de agregados e ligantes, e precisão $\pm 0,01\text{g}$ para os adjuvantes. De seguida, o produto no saco é levado a um misturador de pó, modelo Y, que efetua a mistura durante 6 minutos de modo a se obter um pó homogéneo. Na figura 3 está apresentado o misturador de pó utilizado.



Figura 3 - Misturador de pó, modelo Y

3.2 Preparação do amassado

Antes de fazer o amassado, é necessário verificar a quantidade de água de amassadura. Assim, são pesadas 200 gramas de produto em pó, para uma tijela de vidro, e gradualmente é adicionada água, misturando com o auxílio de uma espátula, até se obter a consistência e trabalhabilidade desejadas. Após verificada a percentagem, em massa, de água a ser utilizada, é calculada a quantidade equivalente para 2 quilogramas e pesada para um recipiente de plástico. Seguidamente, é efetuada a pesagem do produto em pó, para o recipiente, numa quantidade de 2 quilogramas, mistura-se com uma espátula e, consecutivamente, coloca-se o recipiente no misturador de argamassas, respeitando a metodologia de tempos para as argamassas de colagem.

Na tabela 3 apresentam-se os tempos e o modo de mistura utilizado na etapa de preparação do amassado da argamassa.

Tabela 3 - Metodologia de tempos utilizados para amassar argamassas de colagem, com uma velocidade de rotação de 140 ± 5 RPM

| | |
|-----------------|-----------------|
| Manualmente | Mistura inicial |
| Misturador | 30 segundos |
| Manualmente | 1 minuto |
| Misturador | 1 minuto |
| Tempo de espera | 2 minutos |
| Misturador | 15 segundos |

A figura 4 mostra o misturador de argamassas utilizado durante a campanha experimental.



Figura 4 - Misturador de argamassas

Terminada a etapa final de mistura, o produto em pasta está pronto a ser aplicado.

3.3 Massa volúmica aparente da pasta

A massa volúmica aparente da pasta é determinada recorrendo a um copo cilíndrico, de volume conhecido. Após efetuada a pesagem do copo cilíndrico e anotado o valor, enche-se até aproximadamente metade com a pasta em estudo. Coloca-se o copo com a pasta numa mesa de medição de consistência, onde são efetuadas 5 batidas, com 1 segundo entre cada batida, de modo a compactar a pasta dentro do copo. Volta-se a encher o copo e repete-se o procedimento

anterior, retirando a pasta em excesso no final, utilizando uma espátula. Por fim, volta-se a pesar o copo cilíndrico cheio com a pasta.

Resumidamente, a massa volúmica da pasta é determinada pela equação 19:

$$\rho = \frac{m_{c,c} - m_{c,v}}{V_c} \quad (19)$$

Sendo V_c o volume do copo cilíndrico, $m_{c,c}$ e $m_{c,v}$ a massa do copo cheio e a massa do copo vazio, respetivamente. A figura 5 mostra a mesa de medição de consistência e o copo cilíndrico utilizado durante a medição da massa volúmica aparente da pasta.

A determinação da massa volúmica aparente é efetuada segundo a norma EN 1015-6.



Figura 5 - Mesa de medição de consistência e copo cilíndrico utilizados para a medição da massa volúmica aparente da pasta

3.4 Aplicação do produto

Depois de preparado o amassado, a argamassa está pronta para ser aplicada numa placa de betão. Com uma talocha denteada, espalha-se primeiro o produto pela placa toda com a parte reta da talocha, de modo a que esta preencha os poros da mesma e, seguidamente, é feito o penteado na argamassa. De seguida, após esperar os respetivos tempos, aplicam-se as peças cerâmicas na cola. Normalmente, as peças cerâmicas são colocadas aos 5 minutos, exceto no caso do tempo aberto, que pode ser colocada aos 10, 20 ou aos 30 minutos. Na figura 6 encontra-se o procedimento de aplicação de uma argamassa.



Figura 6 - Aplicação de uma argamassa de colagem

3.5 Ensaio de resistência ao deslizamento vertical

O ensaio de resistência ao deslizamento vertical é efetuado com o intuito de verificar o comportamento da argamassa quando aplicada num plano vertical. Assim, após ser aplicada a argamassa numa placa de betão, e tendo sido penteada, são esperados 2 minutos. Ao fim deste tempo, são colocadas duas peças cerâmicas, com um peso de 200 e 300 gramas, por cima do produto aplicado e, com o auxílio de dois pesos metálicos, as peças são sujeitas a uma força de $20 \pm 0,05\text{N}$ durante 30 segundos. Coloca-se a placa na vertical e, ao fim de 20 minutos, mede-se a distância que as peças cerâmicas deslizaram, em relação à sua posição inicial.

Na figura 7 encontra-se o procedimento durante o ensaio de deslizamento vertical.



Figura 7 - Ensaio de deslizamento vertical

3.6 Avaliação do poder molhante e transferência

Normalmente efetuado ao mesmo tempo que o ensaio de resistência ao deslizamento vertical, a avaliação do poder molhante e transferência tem como objetivo a determinação do tempo de vida (ou molhagem) da pasta após aplicação, também denominado como tempo aberto.

O tempo aberto pode ser explicado como o intervalo máximo, após a aplicação, durante o qual as peças cerâmicas podem ser incorporadas no adesivo aplicado e satisfazer o requisito de aderência à tração especificado.

O poder molhante trata-se da capacidade que uma cola penteada tem para molhar a peça cerâmica e a transferência a quantidade de cola que vem juntamente com a peça, quando esta é descolada. Ambas características são avaliadas de forma subjetiva pela pessoa a analisar. [5] [8]

Após a aplicação da argamassa na placa de betão, é normalmente avaliado o poder molhante da pasta aos 10, 20 e 30 minutos. Isto é efetuado utilizando uma peça de vidro quadrado, com uma área de 250 mm².

Aos tempos designados, é colocada a peça de vidro no produto, e com o auxílio de um peso, a peça é sujeita a uma força de $20 \pm 0,05\text{N}$ durante 30 segundos. Após se retirar o peso, avalia-se empiricamente, de 0 a 100%, a quantidade da peça que ficou coberta pela argamassa.

Por fim, separa-se a peça de vidro da cola e avalia-se a percentagem de cola que veio agarrada à peça.

A figura 8 mostra como é feita a avaliação do poder molhante e transferência da cola.



Figura 8 - Avaliação do poder molhante e transferência de uma cola

3.7 Ensaio de resistência à tração perpendicular

O ensaio de resistência à tração perpendicular, geralmente designado por ensaio de aderência, é um dos ensaios mais importantes na avaliação de uma argamassa-cola. Este mede a capacidade que uma cola tem para resistir a uma força de tração que é aplicada perpendicularmente à superfície.

Depois de as argamassas serem aplicadas nas placas de betão, ficam sujeitas a diferentes tempos e condições de cura. Na tabela 4 estão indicados os tempos e as condições de cura habitualmente utilizados no caso de argamassas de colagem.

Tabela 4 - Tempos e condições de cura para argamassas de colagem [5]

| | |
|------------------------------------|--|
| 6 horas ± 15 min | As placas permanecem numa sala de cura, à temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa de $50 \pm 5\%$. É de salientar que as medições de aderências às 6 e 24 horas só são efetuadas, normalmente, para colas de presa rápida. Os elementos cerâmicos usados para o efeito, e para a cura em imersão e no calor, são do tipo Bla, com absorção de água inferior a 0,5%. |
| 24 horas | |
| 7 dias ± 3 horas | |
| 14 dias ± 6 horas | |
| 28 dias ± 12 horas | |
| Tempo Aberto (TO) | A aderência ao tempo aberto é medida a uma peça cerâmica que tenha sido colocada 20 ou 30 minutos após a aplicação da cola, na placa de betão. Estas medições de aderência são efetuadas juntamente com as das amostras preparadas para o ensaio aos 28 dias. Os elementos cerâmicos utilizados para o efeito são do tipo AIII, com absorção de água superior a 10%. |
| 7 dias + 21 dias em imersão | Após as placas permanecerem em cura normal durante 7 dias, estas são colocadas num tanque de água, onde irão permanecer durante mais 21 dias, à temperatura de $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$. |
| 14 dias + 14 dias no calor | Após as placas permanecerem em cura normal durante 14 dias, estas são colocadas numa câmara de calor durante mais 14 dias, a uma temperatura de $70 \pm 3^{\circ}\text{C}$. |

Após a colagem de um disco de tração à peça cerâmica, é utilizado um dinamómetro, que exerce uma força constante de 250 ± 50 N/s, para se determinar a resistência à tração perpendicular, obtendo um valor da força necessária para arrancar a peça cerâmica, de unidade Newton.

Na figura 9 encontram-se as ferramentas e o dinamómetro utilizado.



Figura 9 - Dinamómetro e ferramentas utilizadas para realizar o ensaio de aderência

Assim, a resistência por unidade de área, pode ser determinada pela equação 20:

$$\sigma = \frac{F_d}{A_p} \quad (20)$$

Sendo σ a resistência à tração perpendicular da cola, F_d a força exercida pelo dinamómetro, em Newtons (N), e A_p a área superficial da peça cerâmica em contacto com a cola, em mm^2 .

Quando se efetua o ensaio de tração, é habitual classificar o tipo de rutura que ocorre após a perda de aderência da peça cerâmica. A rutura pode ser dividida maioritariamente em dois tipos: rutura coesiva ou rutura adesiva.

No caso de ruturas coesivas, se a mesma acontecer na cola, classifica-se como CF-A (*cohesive failure within the adhesive*). Se a rutura acontecer na peça cerâmica ou no substrato (betão), classifica-se como CF-T (*tile*) ou CF-S (*substrate*), respetivamente. [5]

No caso de ruturas adesivas, esta pode ocorrer entre o cimento cola e a peça cerâmica, AF-T (*adhesive failure between tile and adhesive*), entre o cimento cola e o substrato, AF-S, e entre a peça cerâmica e o disco de tração, BF. [5]

Na figura 10 apresentam-se dois exemplos das ruturas encontradas com mais frequência, AF-T e CF-A, respetivamente.

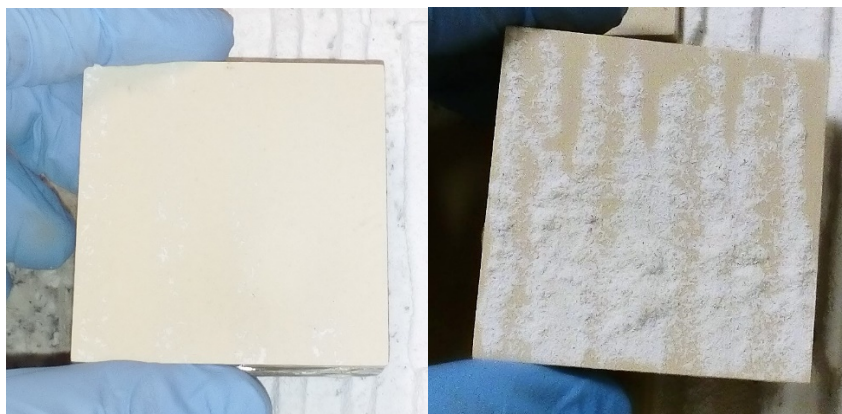


Figura 10 - Exemplos de ruturas AF-T e CF-A, respetivamente

3.8 Tempo de presa

O tempo de presa corresponde ao intervalo de tempo em que a argamassa começa a endurecer, sendo considerado um tempo inicial e um tempo final. Após se colocar o produto num cilindro de plástico, sobre um suporte metálico, é medida a resistência que a argamassa oferece à penetração de uma agulha. Esta tem um diâmetro de 1 mm, uma espessura de 1mm² e encontra-se sob aplicação de uma massa de 300 ± 5 g. O ensaio foi efetuado em intervalos de tempo de 15 em 15 minutos, para o caso das argamassas estudadas. Na parte superior do aparelho Vicat, é anexada uma folha que serve para registar a distância perfurada pela agulha, com o auxílio de um lápis. O início do tempo de presa começa quando a agulha já não consegue penetrar uma distância de 5 mm do fundo e o fim do tempo de presa dá-se quando esta já não consegue penetrar, de todo, a superfície da argamassa. A figura 11 mostra um exemplo de aparelho Vicat utilizado na medição do tempo de presa de argamassas. O tempo de presa é medido segundo a norma EN NP 196-3.



Figura 11 - Exemplo de um aparelho Vicat e respetiva folha de registo

3.9 TG/DSC

De modo a compreender melhor a estabilidade das formulações em estudo, e apoiar a interpretação de resultados obtidos, realizaram-se análises térmicas de modo a verificar as fases formadas pela combinação dos ligantes minerais.

Assim, é acompanhada a variação de massa da amostra e fluxo de calor enquanto esta é submetida a um aumento constante de temperatura, utilizando a análise térmica gravimétrica, TG, acoplada à calorimetria diferencial de varrimento, DSC.

Foi utilizado um módulo TGA Setaram, modelo Setsys EV 1750, calibrada com 4 padrões: índio, estanho, chumbo e alumínio, a taxas de aquecimento de 5, 10 e 15°C por minuto.

Durante as análises apresentadas, foi utilizada uma atmosfera em azoto e uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, até uma temperatura máxima de 800°C aproximadamente.

Após se efetuar o amassado, as amostras são colocadas em copos de plástico. Quando é atingido o tempo de cura desejado para se efetuar a análise calorimétrica, as amostras são moídas e colocadas em recipientes para transporte. Dado que se está a utilizar um sistema TG/DSC, é possível quantificar a área dos picos endotérmicos, de modo a calcular o calor envolvido na desidratação das fases formadas. A equação 21 representa o método de cálculo do calor de desidratação.

$$\Delta H_d = \frac{A}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (21)$$

Sendo ΔH_d o calor associado à desidratação das fases formadas, A a área do pico endotérmico, m a massa da amostra analisada e $\frac{dT}{dt}$ a taxa de aquecimento utilizada.

O cálculo das áreas dos picos endotérmicos foi feito, inicialmente, com o auxílio do *Microsoft Excel*. No entanto, dada a linha de base não ser constante e de difícil aproximação, recorreu-se a um software específico para a análise e cálculo de áreas de picos e curvas, *OriginLab*.

4. Apresentação e discussão de resultados

Nesta secção é apresentado o encadeamento do trabalho que foi efetuado durante o estudo e a discussão dos resultados obtidos.

Partindo de formulações base, obtidas de trabalhos internos e estudos anteriores [2], foram identificados os problemas existentes com cada formulação, tendo sido efetuado o estudo com o intuito de os resolver.

Inicialmente é apresentado um estudo sobre a proporção dos ligantes minerais e, de seguida, a quantidade de gesso hemi-hidratado, com maior detalhe.

Efetuuou-se também um estudo sobre o impacto da adição de ácidos carboxílicos e derivados no tempo de vida da pasta e consequente resistência mecânica das argamassas.

Adicionalmente, efetuaram-se análises de caracterização de fases formadas, após hidratação, pela combinação dos ligantes minerais em estudo, para vários tempos de cura, de modo a interpretar resultados obtidos anteriormente.

Salienta-se também que os gráficos encontrados neste capítulo foram construídos com base nas tabelas que se encontram no anexo A.

4.1 Desenvolvimento e otimização de uma formulação à base de cimento de aluminato de cálcio e escórias de alto-forno

Partindo de uma formulação base de trabalhos anteriores, aqui referida como formulação AC2, foram identificados os seguintes desafios associadas à mesma:

- **Desafio 1:** Tempo aberto (tempo de vida) e poder molhante da pasta muito reduzido. A argamassa, ao ser aplicada, endurece no intervalo de 5 minutos, não sendo possível aplicar as peças cerâmicas muito para além deste tempo.
- **Desafio 2:** baixas resistências mecânicas após imersão em água e *resoftening* (perda de ligação das partículas na superfície da argamassa).

Adicionalmente, teve ainda que ser tido em consideração dois aspetos relacionados com a natureza dos ligantes minerais em estudo:

- Fenómeno de conversão do cimento de aluminato de cálcio.
- Cheiro intenso libertado após hidratação da escória, não se tratando propriamente de um problema, mas sim de um inconveniente, associado normalmente à libertação de enxofre. [44]

4.1.1 Formulação e lista de materiais utilizados

A formulação AC2 base, as respectivas quantidades dos vários componentes e a sua função estão indicados na tabela 5.

Tabela 5 - Formulação AC2, combinação da escória de alto forno com cimento de aluminato de cálcio

| AC2 (base) | Quantidade (%) | Classificação |
|--------------------------------|----------------|---------------------------------|
| Escória de alto forno | 40 | Ligante mineral |
| Cimento de aluminato de cálcio | 15 | Ligante mineral |
| Areia siliciosa | Acerto | Agregado |
| Gesso | 3 | - |
| Acelerador de presa | 0,1 | Adjuvante, acelerador de reação |
| Éter de celulose A | 0,3 | Adjuvante reológico |
| Resina | 3,5 | Ligante orgânico |

- **Água de amassadura:** A água utilizada nos ensaios é proveniente da rede de água pública.
- **Escória de alto forno:** a escória utilizada é proveniente da indústria metalúrgica de ferro. Trata-se de um pó fino, de cor creme, com uma superfície específica de $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$, densidade relativa de $2,90 \text{ g/cm}^3$ e um diâmetro médio de $12 \mu\text{m}$, que é composto maioritariamente por 41,0% CaO, 35,7% SiO₂, 11,6% Al₂O₃ e 8,7% MgO. [2] [39]
- **Cimento de aluminato de cálcio:** o CAC utilizado é o Ternal White, proveniente do fornecedor Kerneos. A composição do cimento não é constante, tendo como compostos maioritários o Al₂O₃ e CaO, e como compostos minoritários o SiO₂, Fe₂O₃, MgO, TiO₂, K₂O+Na₂O e SO₃. [40]
- **Areia siliciosa:** foi utilizada uma areia siliciosa fina, S-50, com uma granulometria inferior a 0,630 mm.
- **Éter de celulose:** o éter de celulose utilizado funciona como agente reológico, melhorando a trabalhabilidade da argamassa. Foram experimentados éteres de celulose com viscosidade compreendida entre 15000 e 60000 mPa.s. [41] [42]

- **Resina:** utilizou-se uma resina polimérica à base de ésteres de vinilo, etileno e éster do ácido acrílico que tem como objetivo melhorar a aderência após ação do calor. [43]

O objetivo principal a atingir nesta formulação, para além de resolver os problemas acima considerados, era conseguir valores de resistências mecânicas (σ) suficientes para que a formulação seja considerada uma argamassa de colagem rápida.

Para isso, são requeridos os seguintes valores: [5]

- **6 horas:** $\sigma \geq 0,5 \text{ N/mm}^2$
- **24 horas:** $\sigma \geq 1,0 \text{ N/mm}^2$ (opcional)
- **Imersão:** $\sigma \geq 1,0 \text{ N/mm}^2$
- **Calor:** $\sigma \geq 1,0 \text{ N/mm}^2$

De modo a confirmar o trabalho feito anteriormente [2], fez-se uma variação na combinação ternária de escórias de alto-forno, cimento de aluminato de cálcio e gesso hemi-hidratado.

Na tabela 6 estão apresentadas as combinações efetuadas.

Tabela 6 - Alternativas efetuadas para a combinação ternária em estudo

| | A | B | C | D |
|---------|-----|-----|-----|-----|
| Escória | 40% | 40% | 40% | 30% |
| Gesso | 3% | 2% | 1% | 3% |
| CAC | 15% | 10% | 5% | 15% |

Após amassadas 200 gramas de cada combinação, estas foram colocadas em copos de plástico onde se foi comparando, subjetivamente, o endurecimento das argamassas.

As combinações *A*, *B* e a *D* reagiram favoravelmente, sendo que a *B* às 8h estava completamente endurecida no copo e a *D* por volta das 6 horas.

A combinação *A*, utilizada na formulação em estudo, contém mais 10% de escória, tendo um endurecimento no copo entre a combinação *B* e a combinação *D*.

É de notar que estes não são os tempos de presa, pois apenas refletem uma avaliação empírica do endurecimento, não se tratando do teste do Vicat.

Por outro lado, a combinação C não se mostrou viável. Passado 48h, embora com alguma consistência, a argamassa no copo ainda não se encontrava completamente dura, pelo que foi excluída.

Procedeu-se também a um estudo do efeito do gesso hemi-hidratado na fórmula em questão. Assim, fez-se variar a quantidade de gesso e avaliou-se o tempo de vida da pasta. Nesta etapa foi efetuada uma correção utilizando ácido cítrico, de modo a permitir um tempo de vida maior.

A tabela 7 mostra as diferentes percentagens de gesso utilizadas e o poder molhante (PM) e a transferência (TR) da cola obtida.

Tabela 7 - Combinações de gesso experimentadas

| Base | % H ₂ O | 5 min | 10 min | 20 min | 30 min |
|---------------------|--------------------|----------|---------|-----------|---------|
| | | PM / TR | PM / TR | PM / TR | PM / TR |
| Sem gesso | 27 | 50 / 5 | - | - | - |
| + 1,5% gesso | 26 | 90 / 80 | 60 / 50 | - | - |
| + 3% gesso | 26,5 | 90 / 85 | 80 / 70 | <60 / <15 | |
| + 5% gesso | 27 | 100 / 90 | 80 / 40 | 50 / 0 | - |

Como é possível verificar, a presença dos sulfatos provenientes do gesso hemi-hidratado é fundamental. O gesso serve para aumentar o tempo de vida da pasta, atrasando as reações de hidratação do CAC e, também, como ativador da escória. Destas hipóteses testadas, a melhor foi a combinação em que se utilizou 3% de gesso, tratando-se da quantidade já utilizada na formulação em estudo.

4.1.2 Resistência mecânica

De modo a avaliar a resistência mecânica, uma das propriedades mais importantes numa argamassa de colagem, foi medida a resistência à tração das formulações em estudo, respeitando os 5 minutos de espera da Norma EN 12004.

Os resultados obtidos para a formulação AC2 base estão representados na figura 12. É de notar que estes valores correspondem a uma média dos vários valores obtidos, tendo assim um erro associado. A tracejado azul encontram-se indicados os valores de resistência mecânica estabelecidos pela Norma.

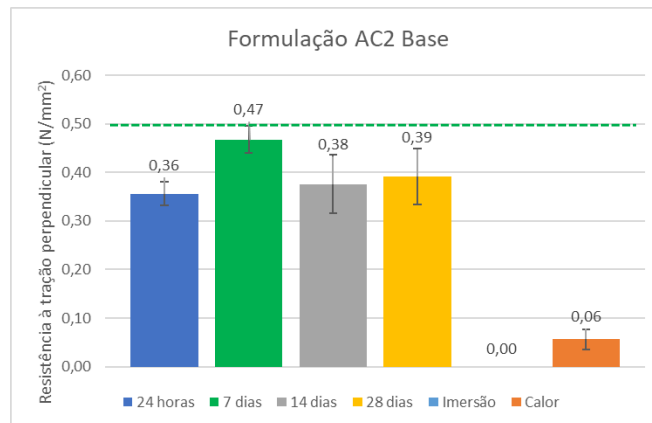


Figura 12 - Resistências mecânicas da formulação AC2

Pelo gráfico, é possível verificar que os valores são muito baixos (sempre inferiores a 1 N/mm²), sendo a causa principal o baixo poder molhante e o rápido tempo de presa da argamassa. De facto, o produto aplicado ganha consistência num tempo inferior a 5 minutos, pelo que a transferência da argamassa e o seu poder molhante são muito reduzidos na fase de preparação dos provetes. Em imersão, obteve-se um valor de 0 N/mm² pois as peças cerâmicas perderam a aderência antes de efetuar o ensaio.

Para a resolução do problema relacionado com o tempo aberto da pasta, após aplicação, foram experimentados vários adjuvantes com vista a retardar o tempo de presa e aumentar a trabalhabilidade da argamassa, tendo sido destacados os que tiveram maior impacto positivo no tempo de vida da mesma.

Inicialmente, foram adicionados os diversos retardadores à formulação AC2, cada um com a percentagem tipicamente utilizada em argamassas-cola e, após avaliar o seu poder molhante e transferência inicial, aos 2, 5, 10, 20 e 30 minutos, foram escolhidos os que resultaram num aumento significativo do tempo de vida da pasta. Numa primeira fase, foram experimentados adjuvantes retardadores de presa comerciais à base de álcoois e éteres de amido, não tendo sido obtidos resultados favoráveis, pois o aumento no tempo aberto não foi significativo.

Por outro lado, pela adição de ácido cítrico, um ácido carboxílico, foi obtido um aumento considerável do tempo de vida da pasta, em comparação com a formulação sem adjuvante.

Mais tarde, após nova revisão bibliográfica, e dada a melhoria obtida com o ácido cítrico, foram experimentados outros compostos contendo grupos carboxílicos,

nomeadamente o ácido tartárico, o EDTA e, o seu derivado, o citrato de zinco. Finalmente, destacaram-se estes adjuvantes pois foram os únicos que permitiram alcançar um tempo de vida da pasta entre 10 e 20 minutos, aproximadamente, ou até superior, quando o adjuvante considerado é o citrato de zinco.

Por estes resultados, pode concluir-se que estes compostos orgânicos, apresentam-se como uma promissora solução como retardadores da argamassa em estudo. O poder retardador dos ácidos carboxílicos é devido aos aniões produzidos por estes compostos em solução. Os aniões, formados por grupos R-COO⁻ e R-OH, possuem uma grande afinidade pelo cálcio. A interação entre estes aniões e o Ca²⁺, leva à produção de sais insolúveis em pH básico, dificultando a nucleação e o crescimento dos compostos hidratados de aluminato de cálcio, visto que a fase mais solúvel, CAH₁₀, é favorecida. Uma outra explicação é dada pelo facto dos ácidos carboxílicos possibilitarem a adsorção dos aniões gerados, em solução, sobre a superfície das partículas do cimento, originando assim uma camada de sais insolúveis na interface sólido-líquido, dificultando a hidratação do cimento. [9] [28]

Note-se que a adição destes retardadores, durante a amassadura com água, provoca uma forte intensificação do cheiro que normalmente se observa com a hidratação da escória. Esta intensificação do cheiro supõe-se que seja relacionada com a diminuição do pH da argamassa, pela adição dos ácidos carboxílicos. [44]

Possuindo agora várias opções para melhorar o comportamento da argamassa, em relação ao tempo aberto da pasta, foi necessário resolver o problema relacionado com a baixa resistência mecânica da argamassa, quando sujeita a condições de cura em imersão.

Para tal, ponderou-se a adição de hidróxido de cálcio (cal) à versão AC2, numa percentagem de 0,9% em relação à composição total, já que a cal hidráulica é um ligante mineral hidráulico que, neste caso, é utilizada devido à sua capacidade em ativar a escória de alto forno, favorecendo a sua reação e acelerando o processo de endurecimento. [20]

Salienta-se também que, devido ao seu carácter alcalino, durante a hidratação da argamassa deixa de se sentir o cheiro intenso resultante da precipitação de sulfatos.

O passo seguinte consistiu na avaliação do poder molhante e transferência da formulação, agora com a cal e com cada um dos retardadores de presa selecionados.

Foram experimentadas quantidades de 0.15, 0.25 e 0.5 de adjuvantes, de modo a verificar qual a melhor relação entre a quantidade de retardador utilizada e o poder molhante/transferência sucessiva da pasta. No caso do EDTA, foi experimentado até 1%, dado que a sua consequente adição foi melhorando o tempo de vida da pasta até esta percentagem. Quantidades superiores influenciaram negativamente a trabalhabilidade da pasta, especialmente na transferência da cola.

Foi necessário efetuar este estudo pois, com a adição da cal, o pH da argamassa foi alterado e, conseqüentemente, o tempo de vida da mesma. Geralmente, quanto menor for o pH da argamassa, maior será o seu tempo de vida. [45]

Posto isto, com a percentagem que conferiu um maior tempo aberto à pasta, procedeu-se ao ensaio de resistência à tração perpendicular, para os 4 casos considerados.

Servindo como termo de comparação para se avaliar o efeito da cal, procedeu-se à avaliação do poder molhante e transferência da cola. A pasta possui um tempo de vida de cerca de 10 minutos, sendo que aos 20 minutos já não existe qualquer transferência da cola, impossibilitando a colocação de peças cerâmicas.

Os resultados para os valores de aderência medidos a esta formulação estão representados na figura 13.

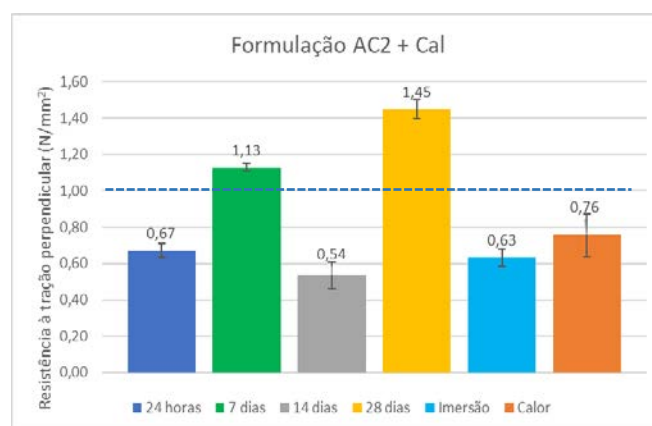


Figura 13 - Resistência mecânica da formulação AC2 + Cal

Em comparação com a formulação sem cal apresentada na figura 12, observa-se um aumento da resistência mecânica da argamassa, principalmente na condição

de cura em imersão. Embora a cal não seja utilizada como um retardador de presa, neste caso contribuiu para o aumento do tempo aberto da pasta, ainda que pouco significativo. Os valores aos 14 dias e após tratamento com calor não estão de acordo com o previsto, provavelmente devido a uma má aplicação da pasta ou defeito da placa de betão em questão.

Note-se agora o efeito da adição de adjuvantes retardadores de presa e potencial influência no aumento do tempo de vida da pasta aplicada (poder molhante e transferência) e na resistência mecânica da argamassa.

4.1.2.1 Ácido Cítrico

Tratando agora a formulação AC2, com cal e com retardador, começou-se por avaliar o efeito do ácido cítrico sobre o poder molhante e transferência, utilizando 0,15, 0,25 e 0,50% de ácido cítrico (sobre o total da formulação). Na tabela 8 estão indicados os resultados obtidos.

Tabela 8 - Poder molhante (PM) e transferência (TR) em função da percentagem de ácido cítrico

| Adjuvante | | 0% | | 0,15% | | 0,25% | | 0,50% | |
|---------------|--------------------|----|----|-------|----|-------|----|-------|----|
| Ácido Cítrico | % H ₂ O | 27 | | 26,5 | | 27 | | 27,5 | |
| | Tempo (min) | PM | TR | PM | TR | PM | TR | PM | TR |
| | 5 | 95 | 70 | 90 | 85 | 90 | 80 | 90 | 80 |
| | 10 | 90 | 50 | 80 | 70 | 55 | 30 | 60 | 45 |
| | 20 | 60 | 0 | 60 | 15 | 50 | 0 | 50 | 5 |
| | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

A quantidade ótima de ácido cítrico encontrada foi 0,15%, dado que foi a quantidade que permitiu alcançar um maior poder molhante e transferência aos 20 minutos, sendo que quantidades superiores não trouxeram melhorias ao tempo aberto da argamassa. Ainda assim, a melhoria em relação à versão sem retardador, mas com cal, é pouco significativa.

A pasta formada por esta combinação tende a ganhar consistência entre os 5 e os 10 minutos, sendo que aos 20 minutos apresenta um poder molhante inferior a 60% e uma transferência para a peça cerâmica inferior a 15%, podendo condicionar os valores de aderência.

Na figura 14 estão representados os resultados de resistência mecânica obtidos utilizando como retardador o ácido cítrico.

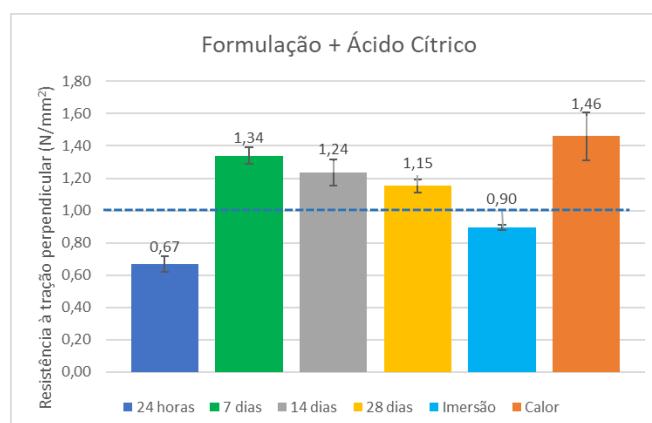


Figura 14 - Resistência mecânica da formulação AC2 + Cal + Ácido Cítrico

Embora as questões relativamente ao tempo de vida da pasta ainda não estejam resolvidas, a formulação com ácido cítrico apresenta resistências mecânicas razoáveis, estando os valores de cura em imersão perto do valor objetivo de 1 N/mm². No entanto, às 24 horas encontra-se longe deste valor.

De modo a avaliar o efeito do ácido cítrico no tempo de presa da argamassa, efetuou-se o teste de Vicat, tendo sido obtido um tempo de presa entre 1 hora e 15 minutos e 2 horas e 45 minutos.

Note-se que a perda de resistência mecânica após os 7 dias pode estar relacionada com fenómenos de retração (redução de volume) que geralmente acontecem nos cimentos cola. [46]

4.1.2.2 EDTA

Ainda que seja dito em bibliografia que o EDTA tem o maior poder retardador, em comparação com os restantes compostos com grupos carboxílicos considerados, tal não se verificou. [9] Na tabela 9 encontram-se os resultados obtidos para o poder molhante e transferência, utilizando EDTA.

Tabela 9 - Poder molhante e transferência utilizando EDTA

| Adjuvante | | 0 % | | 0,15% | | 0,25% | | 0,50% | | 1% | |
|-----------|--------------------|-----|----|-------|----|-------|----|-------|----|----|----|
| EDTA | % H ₂ O | 27 | | 27 | | 27,5 | | 27 | | 27 | |
| | Tempo (min) | PM | TR | PM | TR | PM | TR | PM | TR | PM | TR |
| | 5 | 95 | 70 | 95 | 90 | 95 | 90 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| | 10 | 90 | 50 | 90 | 70 | 80 | 75 | 85 | 75 | 85 | 80 |
| | 20 | 60 | 0 | 70 | 0 | 55 | 15 | 55 | 5 | 60 | 30 |
| | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Para se atingir um tempo aberto da pasta aproximada ao que se obteve com a utilização do ácido cítrico, foi necessário utilizar uma quantidade de 1% de EDTA. Embora não haja uma melhoria significativa no poder molhante, nota-se uma melhoria de transferência relativamente às versões com ácido cítrico.

Assim, aos 20 minutos, a pasta não consegue molhar mais do que 60% da peça cerâmica e não se transfere mais do que 30%.

Na figura 15 estão representados os resultados de resistência mecânica obtidos utilizando como retardador o EDTA.

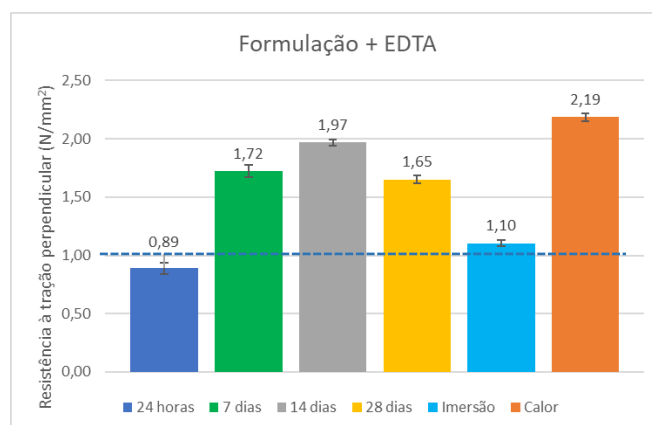


Figura 15 - Resistência mecânica da formulação AC2 + Cal + EDTA

Pela observação da figura 15, a adição do EDTA trouxe melhorias significativas nas resistências mecânicas da formulação AC2. Ainda que não se obtenha uma resistência de 1,0 N/mm² às 24 horas, foi possível corrigir o problema de imersão, obtendo um valor de resistência de 1,1 N/mm².

Avaliando a argamassa com o teste de Vicat, foi obtido um tempo de presa entre 1 hora e 20 minutos e 2 horas e 35 minutos.

4.1.2.3 *Ácido Tartárico*

Tratando-se também de um ácido carboxílico, o ácido tartárico contribui igualmente para um aumento do tempo de vida da argamassa. No entanto, o aumento gerado por este adjuvante não supera o registrado para o ácido cítrico nem para o EDTA, tendo estes 3 aproximadamente o mesmo efeito, no que toca ao tempo de vida da pasta. Na tabela 10 estão representados o poder molhante e a transferência obtidos, utilizando o ácido tartárico.

Tabela 10 - Poder molhante e transferência utilizando ácido tartárico

| Adjuvante | | 0% | | 0,15% | | 0,25% | | 0,50% | |
|--------------------|--------------------|----|----|-------|----|-------|-----|-------|----|
| Ácido Tartárico | % H ₂ O | 27 | | 28 | | 28 | | 28 | |
| | Tempo (min) | PM | TR | PM | TR | PM | TR | PM | TR |
| | 5 | 90 | 70 | 95 | 85 | 100 | 100 | 90 | 90 |
| | 10 | 90 | 50 | 55 | 5 | 80 | 60 | 80 | 50 |
| | 20 | 60 | 0 | 0 | 0 | 55 | 5 | 50 | 5 |
| 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

A quantidade ótima encontrada de adjuvante foi de 0,25%, embora apenas haja uma molhabilidade de 55% da peça cerâmica e 5% de transferência da cola, aos 20 minutos após aplicação.

Na figura 16 estão representados os resultados de resistência mecânica obtidos utilizando como retardador o ácido tartárico.

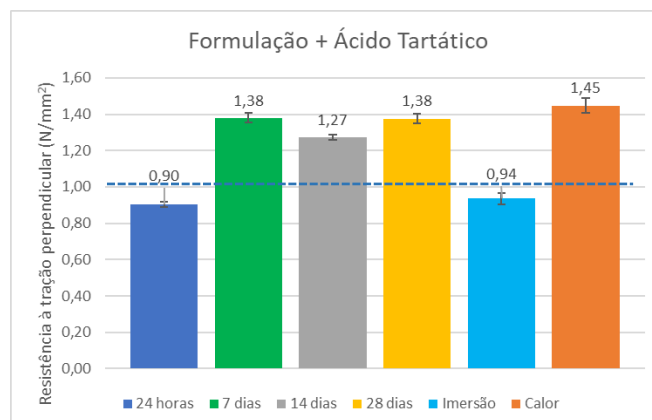


Figura 16 - Resistências mecânicas da fórmula AC2 + Cal + Ácido Tartárico

Tal como observado para a versão com EDTA e, anteriormente o ácido cítrico, a adição de ácido tartárico também contribui para uma melhoria dos valores de aderência.

Avaliando a argamassa com o teste de Vicat, foi obtido um tempo de presa entre 1 hora e 15 minutos e 2 horas e 15 minutos.

4.1.2.4 Citrato de zinco

O citrato de zinco trata-se de um derivado do ácido cítrico. A adição deste adjuvante revela um aumento significativo do tempo de vida da pasta, sendo possível atingir, após aplicação da argamassa, os 30 minutos com algum poder molhante e transferência. Com efeito, até ao momento, revela-se como o único adjuvante com uma influência evidente nestas propriedades da argamassa.

Na tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos para o poder molhante e transferência utilizando o citrato de zinco.

Tabela 11 - Poder molhante e transferência utilizando citrato de zinco

| Adjuvante | | 0% | | 0,15% | | 0,25% | | 0,50% | |
|------------------|--------------------|----|----|-------|----|-------|----|-------|----|
| Citrato de Zinco | % H ₂ O | 27 | | 26,5 | | 26,5 | | 27 | |
| | Tempo (min) | PM | TR | PM | TR | PM | TR | PM | TR |
| | 5 | 90 | 70 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| | 10 | 90 | 50 | 95 | 90 | 95 | 90 | 95 | 90 |
| | 20 | 60 | 0 | 80 | 70 | 85 | 70 | 80 | 75 |
| | 30 | 0 | 0 | 60 | 10 | 70 | 20 | 70 | 15 |

Embora a diferença entre as quantidades experimentadas não seja muito significativa, optou-se por utilizar uma quantidade de 0,25%.

Com esta quantidade, foi possível atingir os 30 minutos com um poder molhante de 70% e uma transferência da cola de 20%, aproximadamente.

É de notar que, ao ser adicionado o citrato de zinco à formulação em estudo, não se verifica a libertação de cheiro que acontece aquando da adição dos ácidos anteriores.

Na figura 17 estão representados os resultados de resistência mecânica obtidos utilizando como retardador o citrato de zinco.

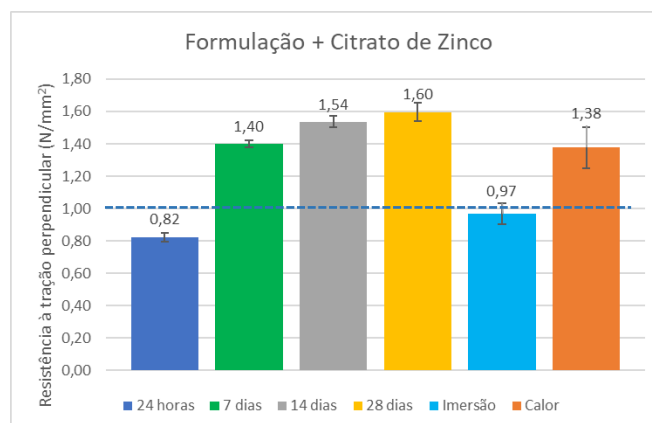


Figura 17 - Resistência mecânica da formulação AC2 + Cal + Citrato de Zinco

Segundo os resultados obtidos, a utilização do citrato de zinco não só aumenta significativamente o tempo de vida da pasta, como também confere à argamassa valores de resistência mecânica próxima dos níveis estabelecidos, embora às 24 horas ainda esteja um pouco longe de 1 N/mm²; por outro lado, quando submetida a cura em imersão, obtém-se um valor satisfatório de 0,97 N/mm² (note-se que a determinação da resistência mecânica às 6 horas ainda não foi realizada nesta etapa).

Avaliando a argamassa com o teste de Vicat, foi obtido um tempo de presa entre 1 hora e 45 minutos e 2 horas e 45 minutos.

Considerando, em particular, esta versão com o citrato de zinco e, numa tentativa de melhorar um pouco mais o tempo de vida da pasta, e também a sua trabalhabilidade, decidiu-se trocar o éter de celulose utilizado (aproximadamente 15000 mPa·s) por outro de viscosidade e massa molecular superior (aproximadamente 40000 mPa·s). Segundo a bibliografia [10], a viscosidade e massa molecular do éter de celulose está diretamente relacionada com a retenção de água, assim influenciando o tempo aberto da pasta.

Efetuada a substituição parcial do éter de celulose inicial por 0,3% do novo éter de celulose, foi efetuado um novo estudo de poder molhante, transferência e a resistência à tração perpendicular.

Com esta alteração foi possível obter um poder molhante de 90% e transferência da cola de 80% aos 30 minutos, tratando-se de uma melhoria bastante significativa. Passando ao ensaio de aderência, os resultados obtidos encontram-se na figura 18, desta vez realizado também às 6 horas.

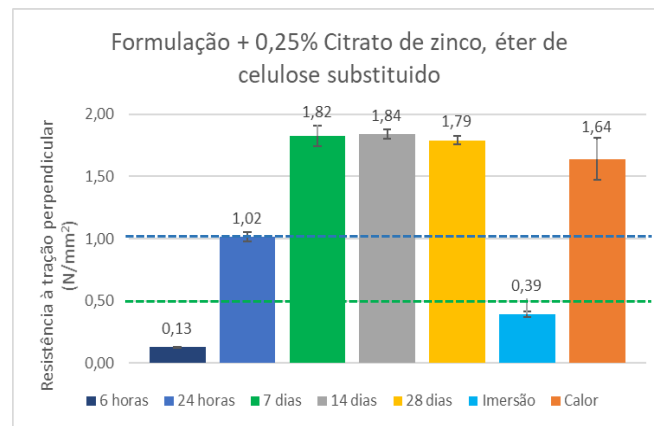


Figura 18 - Resistência mecânica da formulação AC2 + Cal + 0,25% Citrato de Zinco, com o éter de celulose substituído.

Como se pode verificar, a substituição do éter de celulose, para além da melhoria no tempo de vida da pasta, conferiu uma resistência mecânica bastante elevada à argamassa em estudo, em condições de cura normal.

Porém, analisando a cura após imersão em água, a substituição efetuada teve como consequência negativa valores de aderência muito baixos, voltando a ser verificado o desafio 2. Adicionalmente, também os resultados de aderência às 6 horas apresentam valores abaixo do pretendido (0,5 N/mm²).

Assim, utilizando 0,25% de citrato de zinco com éter de celulose de viscosidade 40000 mPa·s, embora tenha um tempo de presa compreendido entre 2 horas e 5 minutos e 3 horas e 5 minutos, demonstra ter alguma dificuldade em endurecer, visto ainda se encontrar húmido em profundidade, o que condiciona também o resultado ao nível dos valores de aderência obtidos em condições específicas.

De modo a melhorar a resistência mecânica inicial da argamassa e a resistência após cura em imersão, tentou-se otimizar a quantidade de citrato de zinco na formulação. Assim, procedeu-se a uma comparação sobre o poder molhante, transferência e aderências iniciais para 0.15%, 0.20% e 0.25% de citrato de zinco. Em termos de poder molhante e transferência, utilizando uma quantidade de 0,20% de citrato de zinco, obteve-se aproximadamente o mesmo que utilizando 0,25%.

No entanto, ao utilizar 0,15%, obteve-se um poder molhante de 85% e transferência da cola de 50%, aos 30 minutos. Embora seja inferior, quando comparado com as outras percentagens, considera-se ainda um tempo de vida da pasta aceitável.

A comparação dos resultados obtidos para a resistência mecânica inicial das várias amostras encontra-se na figura 19.

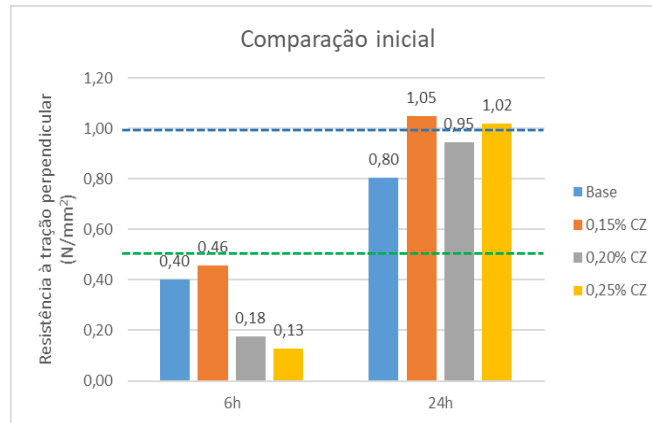


Figura 19 - Comparação da resistência mecânica inicial entre as várias composições de citrato de zinco

Analisando os resultados obtidos verifica-se que, utilizando 0,20% e 0,25% de citrato de zinco, é possível obter bons valores de aderência às 24 horas. No entanto, tal não é verificado às 6 horas, conforme os resultados anteriores. Por outro lado, quando se utiliza uma quantidade de 0,15% de citrato de zinco, apesar de menor tempo de vida da pasta, é possível atingir bons valores de aderência, tanto às 6 como às 24 horas, e ainda assim, ter tempos acessíveis de 30 minutos ao nível de poder molhante e transferência.

Assim, procedeu-se novamente ao ensaio completo de aderência à formulação, com a substituição do éter de celulose, utilizando 0,15% do adjuvante.

Os resultados obtidos, utilizando 0,15% de citrato de zinco, encontram-se na figura 20.

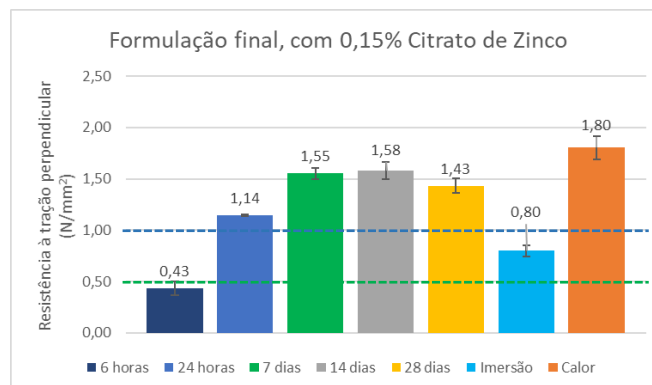


Figura 20 - Resistência mecânica da formulação final

Comparando com a formulação contendo 0,25% de citrato de zinco, nota-se uma diminuição nos valores de resistência mecânica da argamassa, entre os 7 e os 28 dias em cura normal. No entanto, comparando os valores de aderência iniciais e

em condições de cura após imersão e após tratamento com calor, observa-se uma melhoria bastante significativa, quando utilizando 0,15% de citrato de zinco.

Embora o valor de resistência mecânica às 6 horas esteja um pouco abaixo dos 0,5 N/mm², trata-se de um valor bastante aceitável e que pode estar dentro da própria variação associada ao método de ensaio. No futuro, recomenda-se efetuar mais ensaios para se poder concluir, com maior precisão, o valor mais provável.

Esta mesma lógica também se aplica aos resultados obtidos para os valores de aderência obtidos após cura em imersão. Porém, apesar de estar ainda um pouco longe do valor recomendado pela Norma de 1 N/mm², e dado o erro associado, os 0,8 N/mm² não deixa de ser um valor aceitável. Neste caso, efetuar mais ensaios experimentais é da maior importância, dada a sensibilidade destas argamassas após imersão em água.

Por fim, a formulação com base na combinação dos ligantes minerais de escória de alto forno e cimento de aluminato de cálcio encontra-se na tabela 12.

Tabela 12 - Formulação final

| Formulação AC2 final | Quantidade (%) | Classificação |
|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Escória de alto forno | 40 | Ligante mineral |
| Cimento de aluminato de cálcio | 15 | Ligante mineral |
| Areia siliciosa | Acerto | Agregado |
| Gesso | 3 | - |
| Acelerador de presa | 0,1 | Adjuvante |
| Retardador de presa | 0,15 | Adjuvante |
| Éter de celulose B | 0,3 | Adjuvante |
| Cal | 0,9 | Ligante mineral |
| Resina | 3,5 | Ligante orgânico |

Embora tenham sido obtidos alguns valores de resistência mecânica abaixo da meta estabelecida (0,43 N/mm² às 6 horas e 0,80 N/mm² às 24 horas), admitem-se, na prática, como razoáveis para aplicações reais, uma vez que apresentam comportamentos e variações similares a argamassas com base em ligantes

correntes. Neste domínio, também se recomenda a análise da argamassa resultante ao nível de resistência ao gelo-degelo. Embora se admita que os resultados são, por norma, similares aos resultados após imersão, é conveniente a sua realização para aferição final.

4.2 Caracterização das fases formadas após hidratação dos ligantes minerais

Devido ao fenómeno de conversão associado ao cimento de aluminato de cálcio, o estudo da caracterização de fases formadas após a hidratação dos ligantes minerais teve como objetivo a análise de estabilidade das fases, dada a sua influência na resistência mecânica das argamassas. Assim, analisou-se em primeiro lugar os ligantes minerais isolados, e de seguida a sua combinação.

4.2.1 Cimento de aluminato de cálcio, CAC

Utilizando a TG/DSC, foram analisadas as fases formadas pela hidratação do ligante mineral de cimento de aluminato de cálcio, para respetiva comparação com as fases formadas pela combinação deste cimento com a escória de alto forno. Esta análise é relevante para a verificação da possibilidade de formação da fase C_2ASH_8 , típica da combinação entre o CAC e a escória. A provar-se também significa uma estabilidade maior de origem essa (provável) como resultado de menor tendência à potencial conversão típica das fases metaestáveis do cimento de aluminato de cálcio.

A análise foi realizada para vários tempos de cura, nomeadamente 14 dias, 3 meses e 1 ano, aproximadamente. Na figura 21 são apresentados os resultados obtidos da análise térmica efetuada ao CAC.

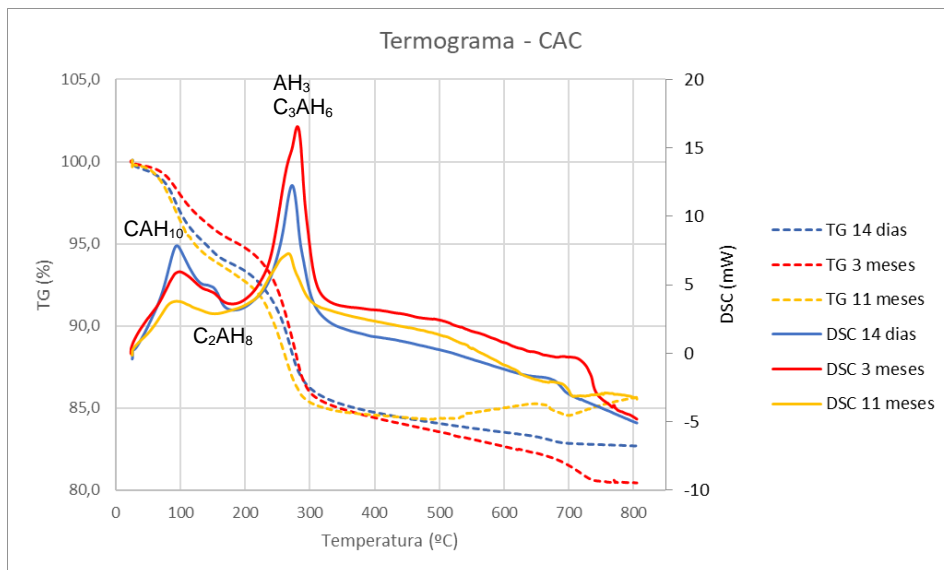


Figura 21 - Análise TG/DSC do ligante mineral cimento de aluminato de cálcio (CAC)

Analisando o gráfico anterior é possível identificar 3 fases, associadas aos 3 picos endotérmicos. A primeira fase é observável a aproximadamente 100°C e corresponde à perda de massa devida à desidratação dos compostos hidratados da fase CAH_{10} . A segunda fase, C_2AH_8 , é observada por volta dos 150°C. [29] Na gama de temperaturas entre 250-280°C, embora se note apenas a existência de um pico endotérmico, seria expectável a existência de duas fases, já que nesta gama de temperaturas, ocorre a desidratação dos compostos hidratados mais estáveis, a gibsite, AH_3 , e a fase C_3AH_6 . [29] O facto de se observar apenas um pico, poderá estar relacionado com a baixa resolução da técnica associada à velocidade de aquecimento utilizada na análise calorimétrica e/ou à reduzida quantidade de uma das fases.

Comparando a evolução no tempo, é observável a diminuição dos picos endotérmicos correspondentes às fases metaestáveis que se formam em primeiro lugar, CAH_{10} e C_2AH_8 , e o aumento das fases AH_3 e da fase mais estável, C_3AH_6 . É de notar que, na amostra com 11 meses de cura, não se observa a fase C_2AH_{10} , tendo esta, provavelmente, sido convertida na totalidade na fase mais estável, C_3AH_6 , expectável pela natureza do ligante mineral, como explicado na introdução teórica.

Na tabela 13 encontram-se as perdas de massa, em percentagem, ocorridas na zona do pico 1+2 e na zona do pico 3, para o caso do CAC.

Tabela 13 - Perdas de massa (%) associadas à zona do pico 1+2 e à zona pico 3, para o caso do CAC

| CAC | 14 dias | 3 meses | 11 meses |
|----------|---------|---------|----------|
| Pico 1+2 | 5,39 | 4,86 | 5,59 |
| Pico 3 | 8,50 | 10,05 | 9,36 |

Em relação às perdas de massa associadas à desidratação das fases formadas, embora não seja possível retirar uma conclusão para o pico 1+2, no caso do pico 3 é possível afirmar que a massa perdida tende a aumentar com o tempo, sugerindo, novamente, o aumento da fase mais estável C_3AH_6 .

4.2.2 Escórias de alto-forno + Ativador

Relativamente às fases formadas pela hidratação do ligante mineral de escórias de alto forno, para respetiva comparação com as fases formadas pela combinação deste com o cimento de aluminato de cálcio, também foram efetuadas análises do ligante hidratado com vários tempos de cura, nomeadamente 14 dias, 3 meses e 11 meses, aproximadamente. Na figura 22 são apresentados os resultados obtidos para a escórias de alto forno, juntamente com uma percentagem significativa de partículas de silicato de cálcio hidratado para servir de ativador à escória e às partículas de CSH, promovendo a nucleação dos cristais.

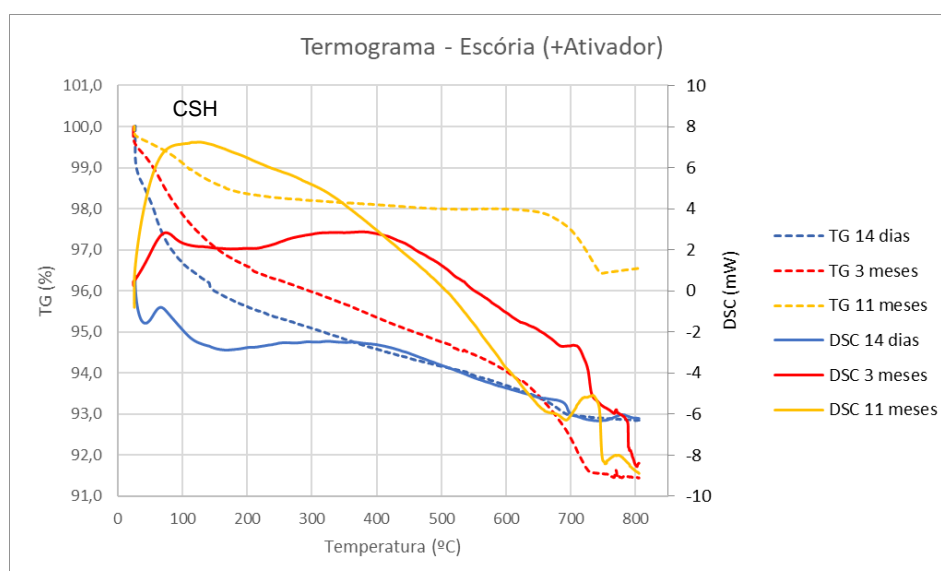


Figura 22 - Análise TG/DSC do ligante mineral de escória de alto-forno (Slag)

Analisando os resultados obtidos, é possível verificar uma clara evolução, no tempo, das fases formadas pela hidratação da escória de alto-forno: a fase

maioritariamente formada encontra-se, aproximadamente, entre os 60-100°C, acabando por se estender largamente aos 11 meses de cura. De acordo com a literatura, esta fase consiste em silicato de cálcio hidratado, CSH. Tal como no cimento Portland, esta é a fase responsável pela resistência mecânica atingida no cimento endurecido. [47]

A partir dos 3 meses, começa a ser detetável um evento endotérmico acima de 200°C que é acompanhado por uma contínua perda de massa, tal como na amostra que foi curada durante 14 dias, ainda que menos pronunciada. No caso da amostra submetida a 11 meses de cura, a partir de 200°C deixa de se registar a ocorrência da perda de massa, observa-se um pico endotérmico significativamente mais largo e que começa mais cedo.

4.2.3 Escória de alto forno + Cimento de aluminato de cálcio

Tal como foi efetuado, separadamente, para o cimento de aluminato de cálcio e para a escória de alto-forno, fez-se uma análise TG/DSC à combinação destes dois ligantes. Os resultados obtidos, para os mesmos tempos de cura considerados, encontram-se na figura 23.

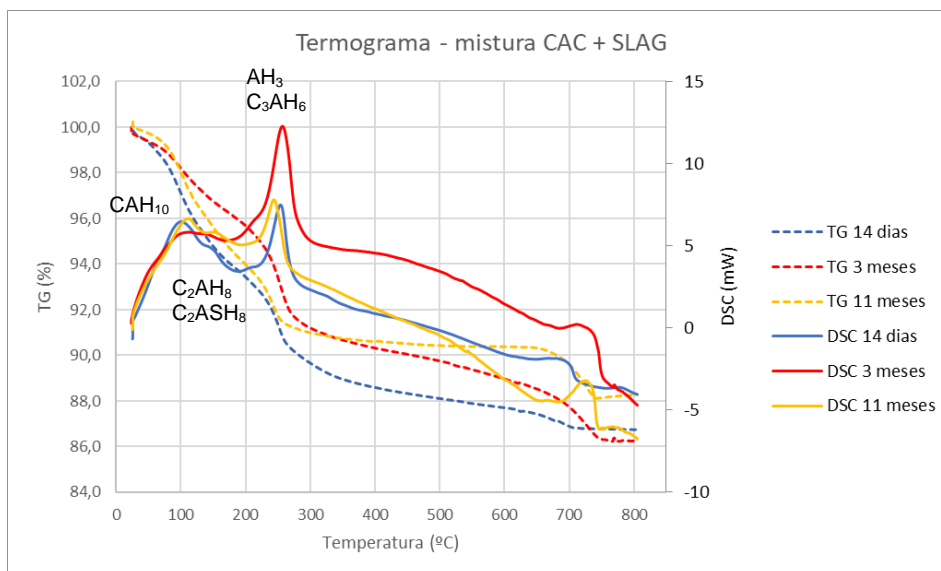


Figura 23 - Análise TG/DSC da combinação dos ligantes minerais em estudo

Tal como observado no termograma do cimento de aluminato de cálcio, é possível verificar a existência de 3 picos endotérmicos. Novamente, a aproximadamente

100°C observa-se a existência de um pico endotérmico, associado à perda de massa devida à desidratação dos compostos hidratados metaestáveis, CAH_{10} .

A segunda fase metaestável, C_2AH_8 , é possível de se identificar devido ao seu pico endotérmico, aproximadamente aos 150°C. No entanto, é também nesta gama de temperaturas que ocorre a desidratação da fase C_2ASH_8 , que é acompanhada pela respetiva perda de massa. [29]

Embora haja um pequeno desvio de temperaturas, regista-se novamente um pico endotérmico entre os 250-280°C. Como explicado para o TG/DSC do CAC, nesta gama de temperaturas ocorre a desidratação dos compostos hidratados mais estáveis AH_3 e C_3AH_6 . [29] Uma vez que a fase C_2AH_8 e a fase C_2ASH_8 sofrem desidratação em gamas de temperaturas muito próximas, não se consegue afirmar com certeza qual das fases é, efetivamente, observada.

Quando se tem unicamente o ligante mineral CAC nota-se, aparentemente, o desaparecimento da fase metaestável C_2AH_8 após 11 meses. No entanto, na combinação com a escória, tal parece não se verificar.

Face aos resultados obtidos, não se pode concluir se as escórias de alto forno estão a dificultar/atrasar a conversão do cimento de aluminato de cálcio, se o pico endotérmico aos 150°C corresponde à fase C_2ASH_8 ou se corresponde às duas fases. De modo a retirar conclusões adicionais, calculou-se a área dos picos endotérmicos e o calor de desidratação associado. É de salientar que o cálculo das áreas tem associada uma elevada incerteza, especialmente na zona do pico 1+2, uma vez que a linha de base não estabilizou antes do evento endotérmico. Porém, uma vez que o objetivo é a comparação entre valores, esta incerteza pode ser considerada razoável. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 14.

Tabela 14 - Área dos picos endotérmicos e calor de desidratação

| Área dos picos endotérmicos e calor de desidratação | | 14 dias | | 3 meses | | 11 meses | |
|---|---------------------------|----------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | | Pico 1+2 | Pico 3 | Pico 1+2 | Pico 3 | Pico 1+2 | Pico 3 |
| CAC | Área (mW) | 414,7 | 427,9 | 329,2 | 622,2 | 133,6 | 317,7 |
| | ΔH_d (J/(g · °C)) | 220,7 | 227,7 | 153,6 | 290,3 | 182,4 | 433,9 |
| CAC + Slag | Área (mW) | 358,2 | 134,0 | 225,9 | 298,4 | 244,3 | 133,7 |
| | ΔH_d (J/(g · °C)) | 176,7 | 66,1 | 95,1 | 125,6 | 137,4 | 75,2 |
| CAC + Slag (Normalizado m = % CAC) | ΔH_d (J/(g · °C)) | 647,3 | 242,1 | 348,2 | 193,6 | 503,2 | 275,4 |

Para o caso do ligante de cimento de aluminato de cálcio, embora haja algumas oscilações, é possível verificar uma diminuição no calor de desidratação nos picos 1+2 e um aumento no pico 3, com o tempo de hidratação. De notar que as oscilações presentes poderão estar associadas às amostras utilizadas, dado que a amostra de 11 meses não foi preparada juntamente com as outras duas, podendo ter sido utilizada uma percentagem de água diferente.

Analisando agora os resultados para a combinação de ligantes, verifica-se a diminuição do calor de desidratação no pico 1+2, dos 14 dias para os 3 meses, havendo um ligeiro aumento nos 11 meses. No caso do pico 3, existe um aumento do calor de desidratação dos 14 dias para os 3 meses e uma diminuição aos 11 meses. Novamente, as oscilações verificadas poderão estar relacionadas com a amostra utilizada. De um modo geral, os calores de desidratação na combinação de ligantes é inferior ao calor libertado no caso do ligante de cimento isolado. Esta diminuição poderá estar associada ao fator de diluição do cimento na escória de alto forno. Assim, foi efetuada uma normalização no cálculo do calor de desidratação, no pico 3, de modo a estimar o valor considerando apenas a percentagem de cimento de aluminato de cálcio na amostra.

Analisando a tabela 14, embora aos 14 dias o calor de desidratação na amostra CAC + SLAG normalizado seja superior ao valor obtido para a amostra de CAC, verifica-se uma diminuição para os 3 e 11 meses, podendo significar que a junção do cimento com a escória de alto forno diminuiu a conversão do cimento de aluminato de cálcio nas fases AH_3 e C_3AH_6 , associadas ao pico 3.

Em relação ao pico 1+2, não foram discutidos os valores obtidos pela normalização, dado que na gama de temperaturas em que se observa os picos endotérmicos, existem fases que não estão associadas ao CAC, sendo elas o CSH e o C_2ASH_8 . A tabela 15 representa a relação entre i) rácio Pico 3 / Pico 1+2, e ii) rácio Pico 3 CAC+Slag normalizado / CAC.

Tabela 15 - Relação entre i) rácio Pico 3 / Pico 1+2, ii) rácio Pico 3 do CAC+Slag normalizado / CAC

| Ligantes | 14 dias | | 3 meses | | 11 meses | |
|-----------------------|---------|------|---------|------|----------|------|
| | i) | ii) | i) | ii) | i) | ii) |
| CAC | 1,03 | | 1,89 | | 2,38 | |
| CAC + Slag | 0,37 | 1,06 | 1,32 | 0,67 | 0,55 | 0,63 |
| CAC + Slag, m = % CAC | 0,37 | | 0,56 | | 0,55 | |

Como se pode observar pela tabela 15, no caso do CAC a relação entre o pico 3 e os picos 1+2 tende a aumentar ao longo do tempo, sugerindo a conversão das fases formadas.

Relativamente à versão CAC + Slag, especialmente a normalizada, o rácio tende a apresentar uma estabilização dos valores, podendo indicar estabilidade dos ligantes minerais. O mesmo se observa quando se compara o pico 3 do CAC normalizado com o CAC apenas.

Na tabela 16 encontram-se as perdas de massa, em percentagem, na zona associada ao pico 1+2 e na zona do pico 3, para o caso da mistura de CAC com escória.

Tabela 16 - Perdas de massa (%) associadas à zona do pico 1+2 e à zona pico 3, para a mistura de ligantes

| CAC+Slag | 14 dias | 3 meses | 11 meses |
|----------|---------|---------|----------|
| Pico 1+2 | 5,63 | 3,44 | 5,18 |
| Pico 3 | 3,43 | 4,94 | 3,30 |

Comparando a tabela 13 com a tabela 16, as perdas de massa relativas à zona do pico 1+2 apresentam valores muito próximos. Mas quando se compara os picos 3, existe uma clara diminuição na perda de massa associada a esta zona, sugerindo a existência de uma menor quantidade da fase estável associada ao CAC, C_3AH_6 , tendo a adição da escória contribuído para diminuir o fenómeno de conversão.

De modo comprovar resultados anteriormente obtidos ao nível de caracterização da argamassa, procedeu-se adicionalmente a uma análise DSC, por ter maior sensibilidade que o sistema TG/DSC, com amostras da formulação em estudo. Prepararam-se amostras da formulação com uma quantidade de 0,15% citrato de zinco, outra com 0,15% ácido cítrico e uma amostra sem retardador, tendo por

objetivo verificar a diferença nas fases formadas e no retardamento da conversão do cimento. Os termogramas correspondentes encontram-se no anexo C.

Foi ainda efetuada análise de microscopia de varrimento SEM/EDX, de forma a observar a morfologia dos ligantes minerais em estudo e obter a sua análise elementar. Quanto à morfologia, não foi possível retirar conclusões devido a uma granulometria demasiado pequena da amostra preparada. Também seria necessário proceder a uma análise de DRX com vista à determinação rigorosa da composição química das fases cristalinas formadas pela hidratação dos ligantes minerais. Os resultados do SEM/EDX encontram-se no anexo B.

4.3 Avaliação da sustentabilidade ambiental resultante da combinação dos ligantes minerais

Como explicado na introdução teórica, foi necessário avaliar a contribuição a nível de impacto ambiental e consumo energético, para a formulação em estudo.

A tabela 17 mostra a comparação entre a combinação dos ligantes minerais de uma formulação de presa rápida geral (35% de CAC e 3% de cimento Portland) e uma formulação sustentável (40% de escória e 15% de CAC).

Tabela 17 - Comparação do impacto ambiental e consumo energético entre uma formulação de presa rápida genérica e a formulação em estudo

| Impacto Ambiental (por tonelada de cimento) | Unidade | Geral | AC2 |
|---|------------------------|--------------|------------|
| Potencial para o aquecimento global (GWP) | kg CO ₂ .eq | 471,4 | 207,1 |
| Uso total de energia primária renovável (PERT) | MJ | 110,6 | 162,6 |
| Uso total de recursos energéticos primários não-renováveis (PENRT) | MJ | 5046 | 2397 |
| Uso de recursos secundários renováveis (RSF) | MJ | 16,8 | 0 |
| Uso de recursos secundários não-renováveis (NRSF) | MJ | 426 | 177 |
| Consumo de água fresca (FW) | m ³ | 1,14 | 0,37 |

Do ponto de vista de um desenvolvimento sustentável, é possível afirmar que a formulação em estudo resulta numa argamassa de colagem rápida mais sustentável que a argamassa de colagem rápida típica à base de Portland e CAC.

5. Conclusões

5.1 Conclusões gerais

A produção do cimento Portland, ligante mineral mais utilizado na formulação de argamassas, é responsável por uma elevada emissão de gases com efeito de estufa e por um elevado consumo de energia na sua produção.

Neste trabalho procedeu-se à substituição total do cimento Portland pela combinação de dois ligantes minerais, uma escória de alto forno e cimento de aluminato de cálcio. A junção destes dois ligantes minerais resultou numa argamassa de colagem rápida, pelo que foi necessário proceder à sua correção ao nível de propriedades no estado fresco da argamassa.

Para solucionar o problema associado à baixa resistência mecânica após cura de imersão em água, foi adicionada 0,9% de cal à formulação em estudo, tendo como objetivo a ativação da escória e consequente melhoria na resistência mecânica da argamassa, promovendo a ligação das partículas.

Foi realizado o estudo em relação ao tempo aberto da argamassa e, das várias opções testadas, concluiu-se que o citrato de zinco é o melhor adjuvante para retardar a presa e aumentar o tempo de vida da pasta.

Das restantes opções analisadas, sobressai o EDTA pela elevada resistência mecânica que proporcionou à argamassa, embora não atinja o mesmo tempo aberto e trabalhabilidade que o citrato de zinco.

No caso do ácido cítrico e do ácido tartárico, para além de não retardarem tanto a presa da argamassa, as resistências mecânicas também ficam abaixo dos dois adjuvantes mencionados anteriormente.

A utilização de um éter de celulose com maior viscosidade trouxe melhorias ao nível do tempo aberto, da trabalhabilidade da argamassa e das resistências mecânicas iniciais. No entanto, parece influenciar negativamente as aderências após cura em imersão em água.

Tendo-se chegado a uma formulação final, com 0,15% de citrato de zinco, obtiveram-se valores de aderência de 0,43 às 6 horas, 1,15 às 24 horas e 0,8 N/mm² após cura em imersão. Embora às 6 horas e após cura em imersão esteja

um pouco abaixo dos valores requeridos pela Norma, tratam-se de valores bastante razoáveis.

Através da análise térmica foi possível estudar a formação de fases após a hidratação dos ligantes minerais em estudo.

No caso do cimento de aluminato de cálcio, observou-se ao longo do tempo a conversão das fases metaestáveis CAH_{10} e C_2AH_8 para a fase estável C_3AH_6 , pela relação entre os calores de desidratação de cada fase.

Para o caso da escória de alto forno, apenas se consegue concluir que houve a formação da fase CSH, que aparenta aumentar ao longo do tempo, explicando assim a lenta reação característica desta escória.

No caso da combinação destes ligantes minerais, observa-se as mesmas fases formadas que no CAC, embora um pouco deslocadas para baixo na temperatura, causada pela adição das escórias de alto forno. No entanto, após 11 meses de cura, ainda é observável um pico endotérmico aos $150^{\circ}C$ (aproximadamente) não sendo possível concluir se corresponde à fase metaestável do CAC, C_2AH_8 , ou à fase formada pela combinação destes ligantes, C_2ASH_8 . Pela análise das áreas dos picos endotérmicos e do calor de hidratação calculado, a combinação dos dois ligantes minerais aparenta reduzir a conversão do cimento de aluminato de cálcio, sendo que após 3 meses e 11 meses de cura normal a relação entre os picos 1+2 e picos 3 mantem-se constante, indicando um sinal de estabilidade nas fases formadas pela hidratação dos ligantes minerais combinados e sugerindo a formação da fase C_2ASH_8 .

Da análise de microscopia de varrimento SEM/EDX efetuada, não foi possível retirar conclusões em relação à morfologia, devido a uma granulometria demasiado pequena da amostra preparada. Seria desejável o estudo por SEM em modo de elétrons retrodifundidos a partir de uma superfície plana polida. Quanto à análise elementar, seria necessário complementar com uma análise de difração de raios X, com vista à determinação rigorosa da composição química das fases cristalinas formadas pela hidratação dos ligantes minerais. Adicionalmente, deve ser realizada a normalização os valores da intensidade dos picos dos espectros de EDX para o cálcio.

5.2 Trabalhos futuros

Embora se tenha obtido uma formulação final, à base da combinação de cimento de aluminato de cálcio e escórias de alto forno, trata-se de um assunto com potencialidade para contínua exploração, devendo ser efetuado todo o estudo anterior, mas variando outros parâmetros, nomeadamente a quantidade de ligantes diferente ou escórias provenientes de outros fornecedores/indústrias. Também se recomenda a avaliação da argamassa quando sujeita a condições de gelo-degelo.

Assim, como trabalhos futuros, deixam-se algumas recomendações sobre o que pode ser efetuado:

- i) em relação às análises calorimétricas, seria interessante fazer a comparação, ao longo do tempo, de amostras de escória de alto forno, com e sem a presença do ativador químico, para melhor compreensão dos termogramas TG/DSC obtidos;
- ii) sugere-se também avaliar com maior foco e detalhe a formação real da fase C_2ASH_8 , eventualmente, por recurso a técnicas alternativas, de forma a confirmar a estabilização das fases hidratadas do CAC, pela adição da escória. Este trabalho pode inclusive ser complementado pela sujeição das amostras a $70^\circ C$, de forma a potenciar as condições para possível conversão destas fases.
- iii) seria interessante efetuar a comparação entre a quantidade de citrato de zinco utilizada e o seu impacto na formação e conversão das fases. As amostras chegaram a ser preparadas, mas a análise não foi realizada devido a algumas limitações técnicas e prioridades;
- iv) no ensaio de poder molhante e transferência, sugere-se a troca do vidro utilizado por um que tenha quadriculado, de modo a facilitar e diminuir a subjetividade da medição;
- v) por fim, de modo a inovar a metodologia na formulação e otimização de argamassas, recomenda-se a adoção e utilização de programas de estatística de modo a otimizar as formulações, em alternativa ao método típico de tentativa e erro.

6. Referências bibliográficas

- [1] B. Hopwood, M. Mellor e G. O'Brien, "Sustainable development: mapping different approaches," *Sustainable Development* 13.1, 2005.
- [2] A. Bernardes, "Identificação e caracterização de fases formadas pela combinação de ligantes minerais," Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2017.
- [3] A. Ferreira, "Estudo da aderência de argamassas-cola em laminas cerâmicas," Dissertação de Mestrado Universidade de Aveiro, Aveiro, 2014.
- [4] J. Vieira, M. Silva, J. Donatoni e B. Toralles, "Argamassas colantes - Características, propriedades e cuidados na aplicação," IV Encontro Tecnológico da Eng. Civil e Arquitetura, Brasil, 2003.
- [5] European Standard EN 12004-1, "Adhesives for ceramic tiles - Part 1: Requirements, assessment and verification of constancy of performance, classification and marking," 2017.
- [6] H. Paiva, "Caracterização reológica de argamassas," Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2005.
- [7] J. Lanas e J. Galindo, "Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behavior," *Cement and Concrete Research*, 2003.
- [8] R. Paulo, "Caracterização de argamassas industriais," Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2006.
- [9] J. Garcia, I. Oliveira e V. Pandolfelli, "Processo de hidratação e mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio," *Cerâmica* 53, Universidade Federal de S. Carlos, 2007, 42-56.
- [10] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot e O. Deves, "Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars," *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 2011.
- [11] P. Linhares, "Avaliação de ligantes minerais em argamassas-cola," Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2011.
- [12] P. Hewlett, "Lea's Chemistry of cement and concrete," Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, 2003.
- [13] A. Gomes, A. Pinto e J. Pinho, "Gesso e cal de construção," *Materiais de Construção I*, Instituto Superior Técnico de Lisboa, Lisboa, pp 5-31, 2013.
- [14] A. Coelho, F. Torgal e S. Jaladi, "A cal na construção," *TecMinho*, Universidade do Minho, pp 24-34, 2009.
- [15] J. Vanderley, "Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio," Dissertação de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1995.
- [16] H. Taylor, "Cement Chemistry," Thomas Telford, University of Aberdeen, London, 1997.
- [17] G. Habert, "Environmental impact of Portland cement production," Woodhead Publishing, Switzerland, 2013.

- [18] J. Coutinho, "Ciência de materiais - Presa, endurecimento e hidratação," Porto, pp 65-69, 2002, 65-88.
- [19] A. Gruskovnjak, "Hydration mechanisms of activated blast furnace slag," Dissertação de Doutorado, Faculty of Science - University of Bern, Switzerland, 2006.
- [20] J. Junior, "Adição de escória de alto forno em argamassa colante tipo AC-I," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2009.
- [21] M. Belato, "Análise da geração de poluentes na produção de cimento Portland com coprocessamento de resíduos industriais," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Itajubá, 2013.
- [22] S. Kouronis, S. Tsivilis, G. Papadimitriou e Z. Tsibouki, "Properties and hydration of blended cements with steelmaking slag," vol. 37, Cem. Concr. Res., 2007.
- [23] I. Stinnessen, A. Buhr, R. Lorenz e R. Racher, "High purity calcium aluminate cements, production and properties," Conference on Mineral Dalian, Alcoa World Chemicals, 2002.
- [24] S. C. a. O. R. P. SCORE, "Fact sheet for protective coating used to control concrete corrosion - CAC," 2012.
- [25] G. e. C. A. Oliveira, "Cimento aluminoso: características, propriedades e aplicações," REGRASP Revista para graduandos/IFSP, São Paulo, Brasil, 2016.
- [26] K. Quillin, G. Osborne, A. Majumdar e B. Singh, "Effects of w/c ratio and curing conditions on strength development in BRECEM concretes," Cement and Concrete Research 31(4), Garston, Watford, England, 2001, 627-632.
- [27] P. a. P. B. Moses, "Latest advances in cementations binders than Portland cement," IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering, vol. 13(5), Chennai, 2016.
- [28] F. H. M. e. K. M. Benali, "Effect of a carboxylic acid on rheological properties of a high alumina cement mortar," Iranian Journal of Chemistry Engineering, Algeria, 2013, 49-57.
- [29] J. Bizzozero, "Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems," Dissertação de Doutorado, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, 2014.
- [30] C. Gosselin, "Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement based systems with and without supplementary cementitious materials," École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland, 2009.
- [31] M. Heikal, M. Radwan e M. Morsy, "Influence of curing temperature on the physico-mechanical, characteristics of calcium aluminate cement with air-cooled slag or water-cooled slag," Ceramics-Silikáty, vol. 48(4) Egypt, 2004, 185-196.
- [32] CEMBUREAU, "Environmental product declaration - Portland cement produced in Europe," ECRA, 2015.
- [33] Kerneos, "Environmental product declaration - Calcium aluminate binders, high alumina cement," 2017.

- [34] Ecocem, "Environmental product declaration for Ecocem GGBS cement," MRPI, 2013.
- [35] E. Costa, E. Nobre, A. Guerreiro, M. Mancio e A. Kircheim, "Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental," Ambiente Construído, vol. 13(2), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- [36] M. e. E. A. Stajanca, "Environmental impacts of cement production," Technical University of Kosice, Eslováquia, 2012, 296-302.
- [37] P. Cavalcanti, "Gestão ambiental na indústria siderúrgica - Aspectos relacionados às emissões atmosféricas," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [38] J. Reschke, "Escória granulada de fundição utilizada como substituição ao cimento em concretos: avaliação de propriedades relacionadas com a durabilidade," Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2003.
- [39] Ecocem, "Technical data sheet", Ireland, 2012
- [40] Kerneos, "Product data sheet"
- [41] Dow, "Product data sheet", (A), 2010.
- [42] Dow, "Product data sheet", (B), 2010.
- [43] Wacker, "Product data sheet", 2014.
- [44] F. Hesselbarth e U. Dudda, "Binder made of blast furnace slag - US 9266775 B2," França, 2016.
- [45] F. Recena, "Conhecendo Argamassa," EDIPUCRS, vol. 2, 2017.
- [46] P. Bastos, "Retração e desenvolvimento de propriedades mecânicas de argamassas mistas de revestimento," Dissertação de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2001.
- [47] R. Gabrovsek, T. Vuk e V. Kaucie, "Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis," Acta Chimica Slovenica, vol.53 2006, 159-165.

**ANEXO A – Registo de trabalho das formulações testadas e dos respectivos
valores de resistência mecânica**

- AC2 Base

Tabela A.1 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - AC2 Base

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|----------|
| 24 horas | 0,28 | 0,32 | 0,38 | 0,36 | 0,44 | 0,36 | 0,05 | 0,02 | 5% CFA | 95% AFT |
| 7 dias | 0,42 | 0,40 | 0,52 | 0,56 | 0,44 | 0,47 | 0,06 | 0,03 | 5% CFA | 95% AFT |
| 14 dias | 0,32 | 0,62 | 0,40 | 0,22 | 0,32 | 0,38 | 0,13 | 0,06 | 5% CFA | 95% AFT |
| 28 dias | 0,34 | 0,56 | 0,48 | 0,18 | 0,40 | 0,39 | 0,13 | 0,06 | 5% CFA | 95% AFT |
| Imersão | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | - | 100% AFT |
| Calor | 0,00 | 0,00 | 0,08 | 0,12 | 0,08 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | - | 100% AFT |

Tabela A.2 - Caracterização da formulação AC2 Base

| | |
|--|-------------|
| Água de amassadura (%) | 27 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 10 min |
| | 30 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,52 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 2min: 90/75 |
| | 5min: 60/60 |
| | 10min: 30/0 |
| | 20min: 0 |
| | 30min: 0 |

- AC2 + 0,9% cal

Tabela A 3 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - AC2 + cal

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|---------|
| 24 horas | 0,74 | 0,58 | 0,64 | 0,60 | 0,80 | 0,67 | 0,08 | 0,04 | 70% CFA | 30% AFT |
| 7 dias | 1,16 | 1,14 | 1,04 | 1,12 | 1,18 | 1,13 | 0,05 | 0,02 | 75% CFA | 25% AFT |
| 14 dias | 0,60 | 0,76 | 0,28 | 0,62 | 0,42 | 0,54 | 0,17 | 0,07 | 20% CFA | 80% AFT |
| 28 dias | 1,28 | 1,60 | 1,52 | 1,34 | 1,50 | 1,45 | 0,12 | 0,05 | 85% CFA | 15% AFT |
| Imersão | 0,48 | 0,74 | 0,62 | 0,76 | 0,56 | 0,63 | 0,11 | 0,05 | 70% CFA | 30% AFT |
| Calor | 1,08 | 0,68 | 0,78 | 0,94 | 0,30 | 0,76 | 0,27 | 0,12 | 55% CFA | 45% AFT |

Tabela A 4 - Caracterização da formulação AC2 + cal

| | |
|--|--------------|
| Água de amassadura (%) | 30 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 15 min |
| | 45 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,55 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 95/70 |
| | 10min: 90/50 |
| | 20min: 60/0 |
| | 30min: 0 |

- AC2 + cal + 0,15% Ácido Cítrico

Tabela A 5 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - 0,15% ácido cítrico

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|------------|
| 24 horas | 0,70 | 0,48 | 0,72 | 0,80 | 0,64 | 0,67 | 0,11 | 0,05 | 10% CFA | 90% AFT |
| 7 dias | 1,40 | 1,20 | 1,20 | 1,48 | 1,42 | 1,34 | 0,12 | 0,05 | 50% CFA | 50% AFT |
| 14 dias | 1,08 | 1,04 | 1,16 | 1,48 | 1,42 | 1,24 | 0,18 | 0,08 | 50% CFA | 50% AFT |
| 28 dias | 1,02 | 1,10 | 1,26 | 1,24 | 1,14 | 1,15 | 0,09 | 0,04 | 50% CFA | 50% AFT |
| Imersão | 0,88 | 0,96 | 0,86 | 0,90 | 0,88 | 0,90 | 0,03 | 0,02 | 20% CFA | 80% AFT |
| Calor | 1,16 | 1,82 | 0,98 | 1,64 | 1,70 | 1,46 | 0,33 | 0,15 | 65% CFA | 35% AFT |

Tabela A 6 - Caracterização da formulação com ácido cítrico

| | |
|--|---------------|
| Água de amassadura (%) | 27,5 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 1h e 15 min |
| | 2 h e 45 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,53 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 80/70 |
| | 20min: 60/15 |
| | 30min: 0 |

- AC2 + cal + 1% EDTA

Tabela A 7 - Resistência à tração perpendicular (N/mm^2) – 1% EDTA

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|---------|
| 24 horas | 0,70 | 0,90 | 0,94 | 1,04 | 0,86 | 0,89 | 0,11 | 0,05 | 75% CFA | 25% AFT |
| 7 dias | 1,82 | 1,78 | 1,84 | 1,56 | 1,62 | 1,72 | 0,11 | 0,05 | 90% CFA | 10% AFT |
| 14 dias | 1,96 | 2,08 | 1,98 | 1,88 | 1,94 | 1,97 | 0,07 | 0,03 | 90% CFA | 10% AFT |
| 28 dias | 1,58 | 1,60 | 1,58 | 1,78 | 1,72 | 1,65 | 0,08 | 0,04 | 90% CFA | 10% AFT |
| Imersão | 1,18 | 1,14 | 1,10 | 1,10 | 1,00 | 1,10 | 0,06 | 0,03 | 75% CFA | 25% AFT |
| Calor | 2,22 | 2,28 | 2,08 | 2,12 | 2,24 | 2,19 | 0,08 | 0,03 | 90% CFA | 10% AFT |

Tabela A 8 - Caracterização da formulação com EDTA

| | |
|---|---------------|
| Água de amassadura (%) | 27 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 1h e 20 min |
| | 2 h e 35 min |
| Densidade da pasta (g/cm^3) | 1,52 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 85/85 |
| | 20min: 60/30 |
| | 30min: 0 |

- AC2 + cal + 0,25% ácido tartárico

Tabela A 9 - Resistência à tração perpendicular (N/mm^2) - 0,25% ácido tartárico

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|---------|
| 24 horas | 0,94 | 0,92 | 0,84 | 0,90 | 0,92 | 0,90 | 0,03 | 0,02 | 80% CFA | 20% AFT |
| 7 dias | 1,40 | 1,32 | 1,48 | 1,38 | 1,32 | 1,38 | 0,06 | 0,03 | 85% CFA | 15% AFT |
| 14 dias | 1,24 | 1,32 | 1,24 | 1,28 | 1,28 | 1,27 | 0,03 | 0,01 | 60% CFA | 40% AFT |
| 28 dias | 1,40 | 1,48 | 1,34 | 1,36 | 1,30 | 1,38 | 0,06 | 0,03 | 70% CFA | 30% AFT |
| Imersão | 0,90 | 0,86 | 1,04 | 0,88 | 1,00 | 0,94 | 0,07 | 0,03 | 5% CFA | 95% AFT |
| Calor | 1,56 | 1,42 | 1,38 | 1,34 | 1,54 | 1,45 | 0,09 | 0,04 | 40% CFA | 60% AFT |

Tabela A 10 - Caracterização da formulação com ácido tartárico

| | |
|--|---------------|
| Água de amassadura (%) | 28,5 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 1h e 15 min |
| | 2 h e 15 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,52 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 80/60 |
| | 20min: 55/5 |
| | 30min: 0 |

- AC2 + cal + 0,25% citrato de zinco

Tabela A 11 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - 0,25% citrato de zinco

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|------------|
| 24 horas | 0,86 | 0,86 | 0,76 | 0,74 | 0,90 | 0,82 | 0,06 | 0,03 | 40% CFA | 60% AFT |
| 7 dias | 1,38 | 1,42 | 1,40 | 1,32 | 1,48 | 1,40 | 0,05 | 0,02 | 85% CFA | 15% AFT |
| 14 dias | 1,50 | 1,58 | 1,50 | 1,44 | 1,66 | 1,54 | 0,08 | 0,03 | 80% CFA | 20% AFT |
| 28 dias | 1,40 | 1,78 | 1,62 | 1,66 | 1,52 | 1,60 | 0,13 | 0,06 | 85% CFA | 15% AFT |
| Imersão | 0,76 | 0,94 | 0,96 | 0,98 | 1,20 | 0,97 | 0,14 | 0,06 | 15% CFA | 85% AFT |
| Calor | 1,12 | 1,60 | 0,96 | 1,52 | 1,68 | 1,38 | 0,28 | 0,13 | 50% CFA | 50% AFT |

Tabela A 12 - Caracterização da formulação com citrato de zinco

| | |
|--|---------------|
| Água de amassadura (%) | 28 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 1h e 45 min |
| | 2 h e 45 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,52 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 95/90 |
| | 20min: 85/80 |
| | 30min: 60/15 |

- AC2 + cal + 0,25% citrato de zinco, com troca de éter de celulose

Tabela A 13 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - 0,25% citrato de zinco com éter de celulose substituído

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|----------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|---------|
| 6 horas | 0,12 | 0,14 | 0,14 | 0,12 | 0,12 | 0,13 | 0,01 | 0,00 | 10% CFA | 90% AFT |
| 24 horas | 0,88 | 0,98 | 1,00 | 1,14 | 1,08 | 1,02 | 0,09 | 0,04 | 25% CFA | 75% AFT |
| 7 dias | 1,80 | 2,06 | 1,52 | 1,94 | 1,80 | 1,82 | 0,18 | 0,08 | 50% CFA | 50% AFT |
| 14 dias | 1,94 | 1,74 | 1,92 | 1,84 | 1,76 | 1,84 | 0,08 | 0,04 | 65% CFA | 35% AFT |
| 28 dias | 1,72 | 1,80 | 1,78 | 1,94 | 1,72 | 1,79 | 0,08 | 0,04 | 65% CFA | 35% AFT |
| Imersão | 0,48 | 0,38 | 0,40 | 0,38 | 0,32 | 0,39 | 0,05 | 0,02 | 25% CFA | 75% AFT |
| Calor | 1,38 | 1,32 | 2,18 | 1,68 | - | 1,64 | 0,34 | 0,17 | 50% CFA | 50% AFT |
| TO 30' | 0,46 | 0,74 | 0,56 | 0,66 | 0,58 | 0,60 | 0,09 | 0,04 | 5% CFA | 95% AFT |

Tabela A 14 - Caracterização da formulação com 0,25% citrato de zinco e troca de éter de celulose

| | |
|---|----------------|
| Água de amassadura (%) | 27 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 2h e 05 min |
| | 3 h e 05 min |
| Densidade da pasta (g/cm ³) | 1,49 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 100/100 |
| | 20min: 95+/90+ |
| | 30min: 90+/80+ |

- AC2 + cal + 0,15% citrato de zinco, com troca de éter de celulose

Tabela A 15 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - 0,15% citrato de zinco com éter de celulose substituído

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|----------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|---------|
| 6 horas | 0,62 | 0,30 | 0,60 | 0,38 | 0,26 | 0,43 | 0,15 | 0,07 | 70% CFA | 30% AFT |
| 24 horas | 1,18 | 1,14 | 1,14 | 1,10 | 1,16 | 1,14 | 0,03 | 0,01 | 90% CFA | 10% AFT |
| 7 dias | 1,38 | 1,46 | 1,58 | 1,72 | 1,62 | 1,55 | 0,12 | 0,05 | 85% CFA | 15% AFT |
| 14 dias | 1,50 | 1,82 | 1,62 | 1,38 | - | 1,58 | 0,16 | 0,08 | 85% CFA | 15% AFT |
| 28 dias | 1,24 | 1,42 | 1,64 | 1,42 | - | 1,43 | 0,14 | 0,07 | 85% CFA | 15% AFT |
| Imersão | 0,64 | 1,00 | 0,72 | 0,86 | 0,78 | 0,80 | 0,12 | 0,06 | 70% CFA | 30% AFT |
| Calor | 1,48 | 1,70 | 1,64 | 2,10 | 2,10 | 1,80 | 0,25 | 0,11 | 80% CFA | 20% AFT |
| TO 30' | 0,52 | 0,40 | 0,50 | 0,38 | 0,48 | 0,46 | 0,06 | 0,02 | 5% CFA | 95% AFT |

Tabela A 16 - Caracterização da formulação com 0,15% e éter de celulose substituído

| | |
|--|----------------|
| Água de amassadura (%) | 28 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 1h e 30 min |
| | 2 h e 30 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,48 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 100/100 |
| | 20min: 95/90 |
| | 30min: 85/50 |

- AC2 + cal + 0,20% citrato de zinco, com troca de éter de celulose

Tabela A 17 - Resistência à tração perpendicular (N/mm²) - 0,20% citrato de zinco com éter de celulose substituído

| Ensaio | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|-----------------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|------------|
| 6 horas | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,12 | 0,14 | 0,12 | 0,01 | 0,00 | 20% CFA | 80% AFT |
| 24 horas | 1,06 | 0,92 | 1,02 | 0,98 | 0,96 | 0,99 | 0,05 | 0,02 | 60% CFA | 40% AFT |

Tabela A 18 - Caracterização da formulação com 0,20% citrato de zinco e éter de celulose substituído

| | |
|--|----------------|
| Água de amassadura (%) | 28 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 1h e 45 min |
| | 2 h e 45 min |
| Densidade da pasta (g/cm³) | 1,48 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 100/100 |
| | 20min: 100/95 |
| | 30min: 95/90 |

- AC2 + cal, com troca de éter de celulose

Tabela A 19 - Resistência à tração perpendicular (N/mm^2) - AC2 + cal com éter de celulose substituído

| Medição | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | média | desvio p | erro p | Tipo de rutura | |
|----------|------|------|------|------|------|-------|----------|--------|----------------|------------|
| 6 horas | 0,28 | 0,44 | 0,42 | 0,44 | 0,42 | 0,40 | 0,06 | 0,03 | 70% CFA | 30% AFT |
| 24 horas | 0,88 | 0,62 | 0,86 | 0,88 | 0,78 | 0,80 | 0,10 | 0,04 | 75% CFA | 25% AFT |
| 7 dias | 1,62 | 1,72 | 1,48 | 1,74 | 1,68 | 1,65 | 0,09 | 0,04 | 75% CFA | 25% AFT |
| 14 dias | 1,30 | 0,76 | 1,34 | 1,64 | 0,72 | 1,15 | 0,36 | 0,16 | 65% CFA | 35% AFT |
| 28 dias | 1,44 | 0,86 | 1,18 | 1,44 | 1,52 | 1,29 | 0,24 | 0,11 | 75% CFA | 25% AFT |
| Imersão | 0,24 | 0,48 | 0,62 | 0,62 | 0,68 | 0,53 | 0,16 | 0,07 | 70% CFA | 30% AFT |
| Calor | 0,84 | 0,88 | 1,28 | 1,76 | 0,84 | 1,12 | 0,36 | 0,16 | 50% CFA | 50% AFT |

Tabela A 20 - Caracterização da formulação AC2 + cal e éter de celulose substituído

| | |
|------------------------------------|---------------|
| Água de amassadura (%) | 27,5 |
| Tempo de presa (Início e fim) | 20 min |
| | 50 min |
| Densidade da pasta (g/cm^3) | 1,48 |
| Poder Molhante e Transferência (%) | 5min: 100/100 |
| | 10min: 90/60 |
| | 20min: 65/5 |
| | 30min: 0/0 |

**ANEXO B – Resultados Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) /
Espectroscopia de raios X (EDX)**

Para a análise de SEM, foi utilizado um microscópio SEM, de marca HITACHI SU-70, acoplado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS), Bruker Quantax 400.

- **Cimento de aluminato de cálcio**

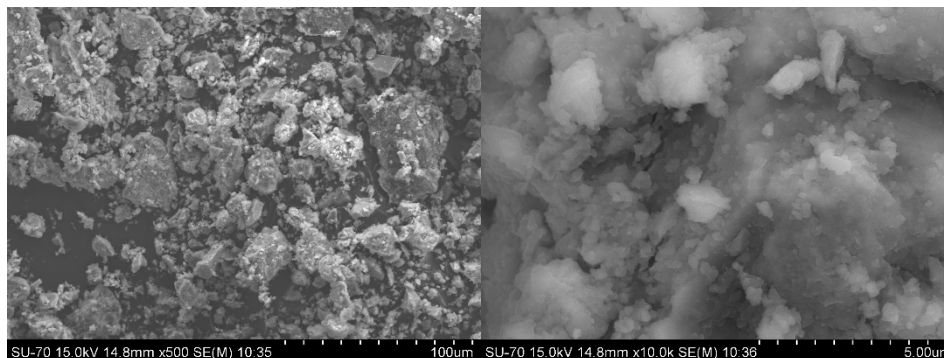


Figura B 1 - Imagem de SEM do CAC, com resolução de x500 e x10000, para aproximadamente 16 meses de cura normal

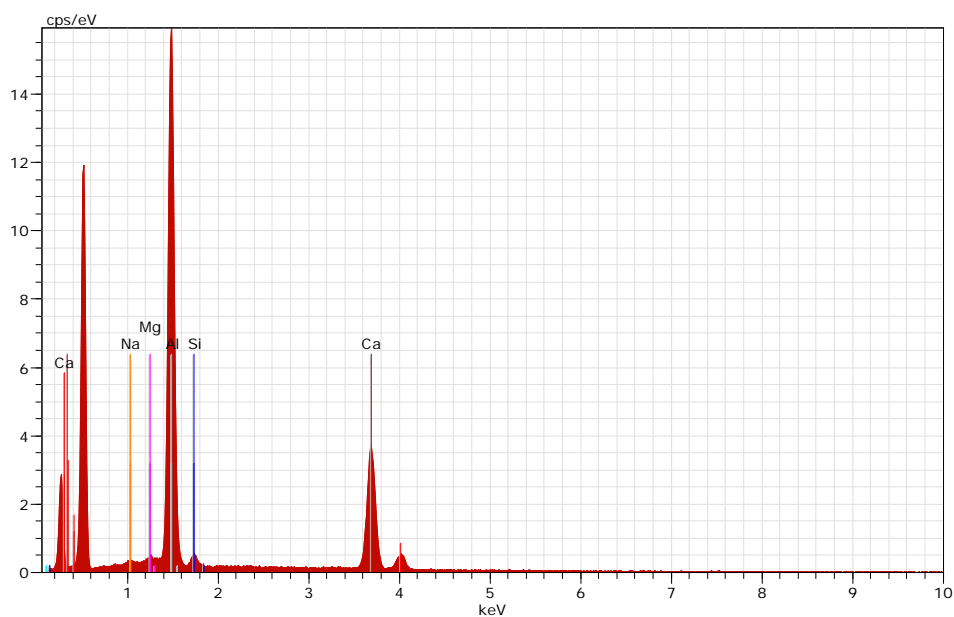


Figura B 2 - Espectro EDS para a amostra de CAC com 16 meses de cura normal

Spectrum: CAC

| Element | Series | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (3 Sigma) [wt.%] |
|-----------|----------|---------------|----------------|----------------|------------------------|
| Calcium | K-series | 21.38 | 39.11 | 30.15 | 2.04 |
| Silicon | K-series | 1.14 | 2.08 | 2.29 | 0.25 |
| Aluminium | K-series | 31.33 | 57.33 | 65.64 | 4.45 |
| Magnesium | K-series | 0.47 | 0.85 | 1.09 | 0.17 |
| Sodium | K-series | 0.34 | 0.62 | 0.84 | 0.17 |
| Total: | | 54.66 | 100.00 | 100.00 | |



Figura B 3 - Imagem de SEM do CAC, com o mapeamento dos respectivos elementos químicos detetados em EDS, para um tempo de cura de 16 meses

- Escória de Alto forno

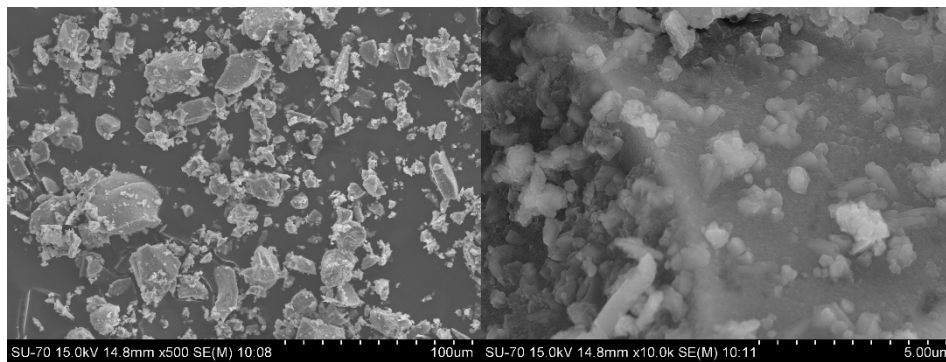


Figura B 4 - Imagem SEM da escória, com resolução de x500 e x10000, para aproximadamente 16 meses de cura normal

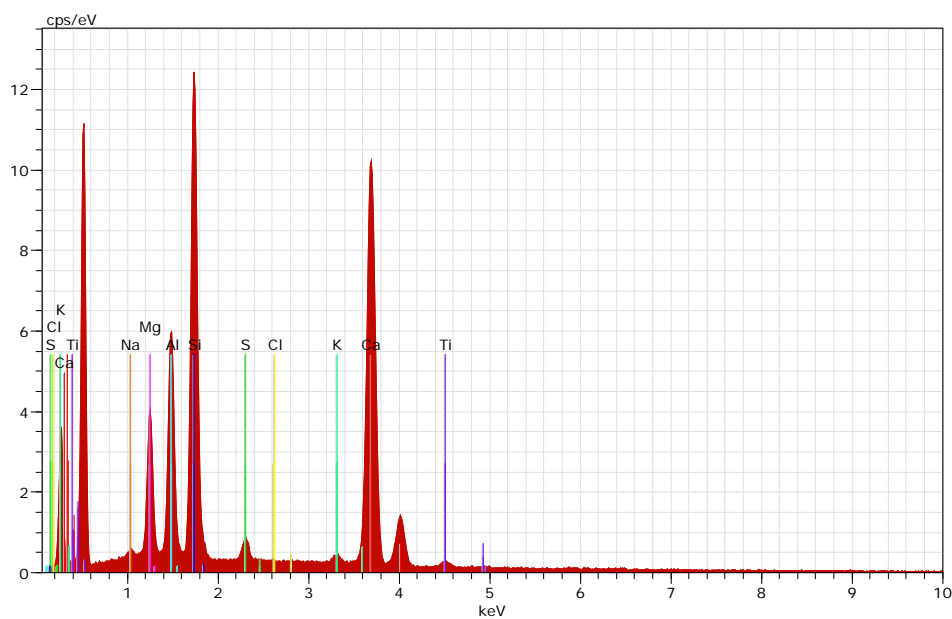


Figura B 5 - Espectro EDS para a amostra de escória com 16 meses de cura normal

Spectrum: Slag

| Element | Series | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (3 Sigma) [wt.%] |
|-----------|----------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Calcium | K-series | 33.36 | 51.50 | 42.27 | 3.06 |
| Sulfur | K-series | 1.03 | 1.59 | 1.63 | 0.20 |
| Silicon | K-series | 17.00 | 26.24 | 30.73 | 2.20 |
| Aluminium | K-series | 7.22 | 11.14 | 13.58 | 1.09 |
| Magnesium | K-series | 4.62 | 7.14 | 9.66 | 0.82 |
| Chlorine | K-series | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.08 |
| Sodium | K-series | 0.33 | 0.51 | 0.73 | 0.15 |
| Potassium | K-series | 0.40 | 0.61 | 0.51 | 0.12 |
| Titanium | K-series | 0.80 | 1.24 | 0.85 | 0.17 |
| Total: | | 64.77 | 100.00 | 100.00 | |

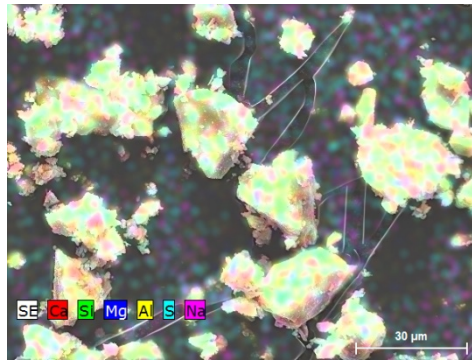


Figura B 6 - Imagem de SEM da escória, com o mapeamento dos respectivos elementos químicos detetados em EDS, para um tempo de cura de 16 meses

- **Cimento de aluminato + Escória de alto forno**

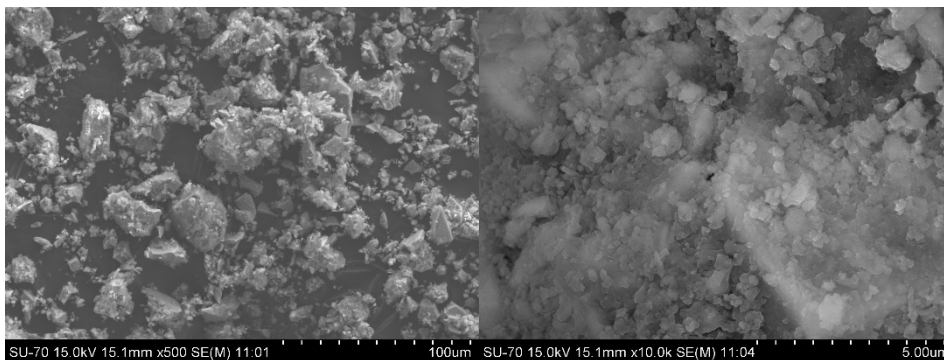


Figura B 7 - Imagem SEM da mistura CAC+Escória, com resolução de x500 e x10000, para aproximadamente 6 meses de cura normal

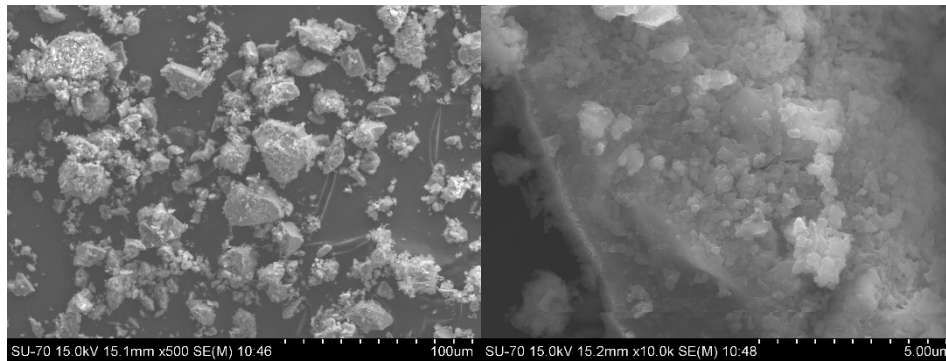


Figura B 8 - Imagem SEM da mistura CAC+Escória, com resolução de x500 e x10000, para aproximadamente 16 meses de cura normal

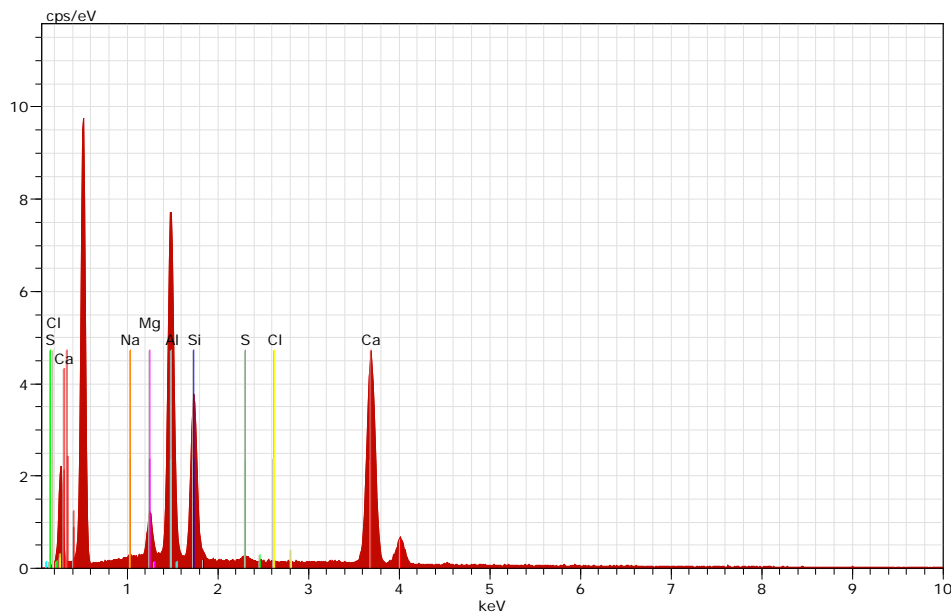


Figura B 9 - Espectro EDS para a mistura de CAC e escória, com 6 meses de cura normal

Spectrum: CAC+Slag_6meses

| Element | Series | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (3 Sigma) [wt.%] |
|-----------|----------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Calcium | K-series | 26.08 | 47.87 | 38.38 | 2.45 |
| Silicon | K-series | 9.65 | 17.71 | 20.26 | 1.31 |
| Aluminium | K-series | 16.14 | 29.63 | 35.28 | 2.35 |
| Magnesium | K-series | 2.01 | 3.68 | 4.87 | 0.42 |
| Sodium | K-series | 0.16 | 0.29 | 0.40 | 0.13 |
| Sulfur | K-series | 0.41 | 0.75 | 0.75 | 0.15 |
| Chlorine | K-series | 0.04 | 0.07 | 0.06 | 0.09 |
| Total: | | 54.49 | 100.00 | 100.00 | |

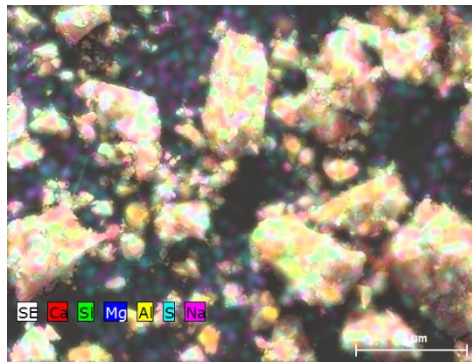


Figura B 10 - Imagem de SEM da mistura CAC e escória, com o mapeamento dos respectivos elementos químicos detetados em EDS, para um tempo de cura de 6 meses

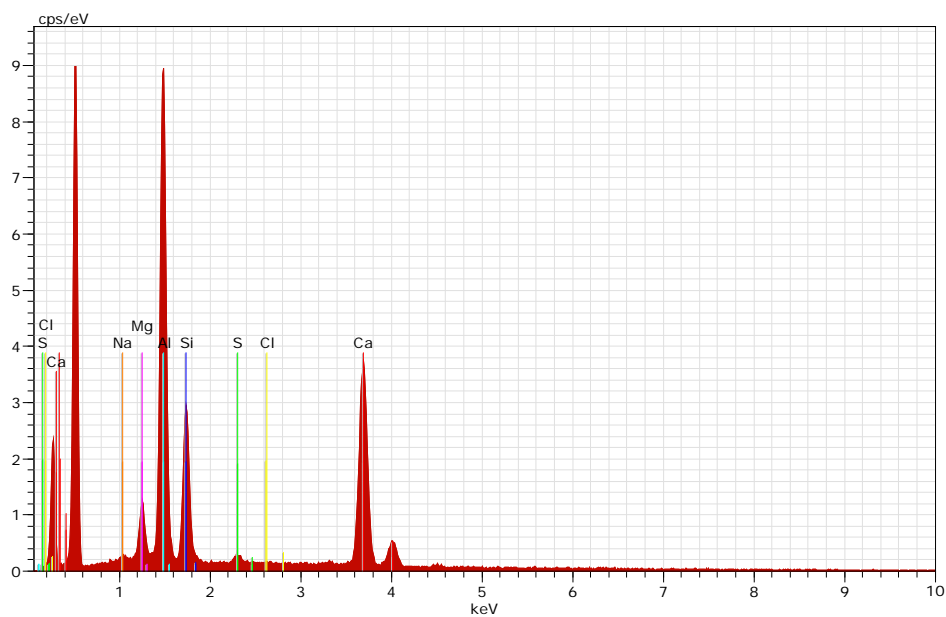


Figura B 11 - Espectro EDS para a mistura de CAC e escória, com 16 meses de cura normal

Spectrum: CAC+Slag

| Element | Series | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error (3 Sigma) [wt.%] |
|-----------|----------|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| Calcium | K-series | 20.01 | 37.72 | 29.03 | 1.91 |
| Silicon | K-series | 8.80 | 16.60 | 18.23 | 1.21 |
| Aluminium | K-series | 20.99 | 39.57 | 45.24 | 3.02 |
| Magnesium | K-series | 2.43 | 4.59 | 5.82 | 0.50 |
| Sodium | K-series | 0.28 | 0.53 | 0.72 | 0.16 |
| Sulfur | K-series | 0.49 | 0.92 | 0.88 | 0.16 |
| Chlorine | K-series | 0.04 | 0.08 | 0.07 | 0.09 |
| Total: | | 53.05 | 100.00 | 100.00 | |

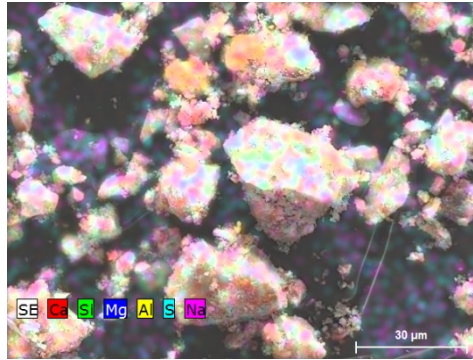


Figura B 12 - Imagem de SEM da mistura CAC e escória, com o mapeamento dos respectivos elementos químicos detetados em EDS, para um tempo de cura de 16 meses

Anexo C – Resultados DSC

Foi utilizado um equipamento de DSC da marca *PerkinElmer*, Pyris Diamond DSC. Após manter o sistema a 10°C durante 5 minutos, a amostra é aquecida a uma taxa de 10°C/min, desde os 10°C até aos 260°C.

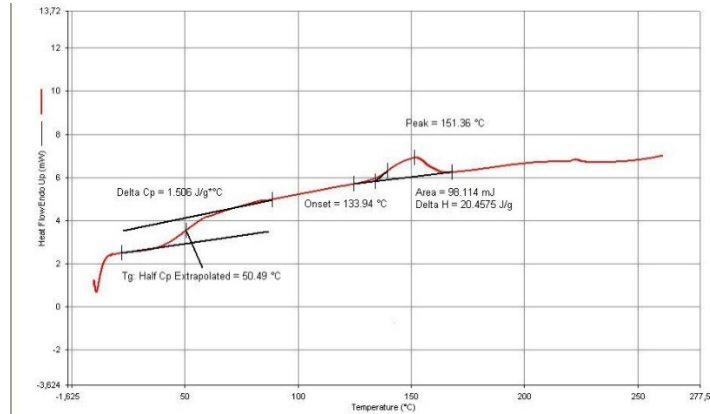


Figura C 1 - Termograma DSC para a formulação AC2 sem retardador, para 5 meses de cura aproximadamente

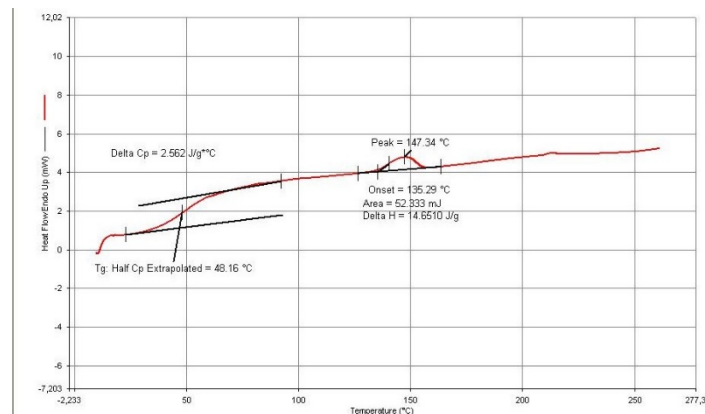


Figura C 2 - Termograma DSC para a formulação AC2 com ácido cítrico, para 5 meses de cura aproximadamente

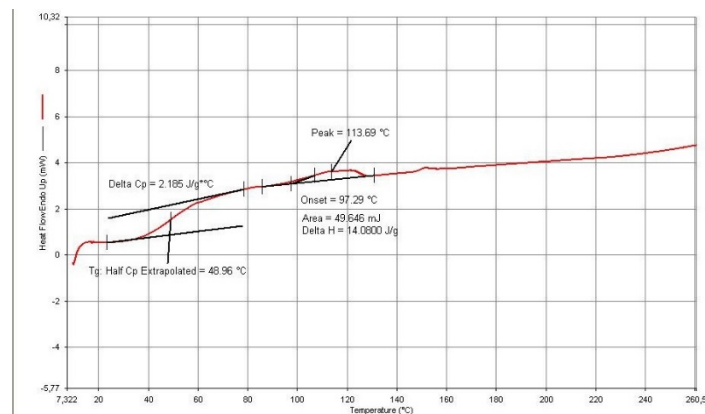


Figura C 3 - Termograma DSC para a formulação AC2 com citrato de zinco, para 5 meses de cura aproximadamente