



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2018

Milene Ferreira Tomás **Caracterização da hidratação de fases cimentícias em argamassas**



Milene Ferreira Tomás **Caracterização da hidratação de fases cimentícias em argamassas**

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 Professora 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

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira Costa

Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Engenheiro Luís Miguel Cardoso da Silva

Especialista na área das argamassas e Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber

agradecimentos

No final deste longo percurso, gostaria de agradecer a todos aqueles que têm sido o meu porto de abrigo e fonte de inspiração.

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Barros Timmons, a minha sincera gratidão pelo seu estímulo, pela transmissão de conhecimento, pelo facto de nunca ter desistido de mim e por todo o ânimo, apoio e paciência demonstrados ao longo deste ano.

Ao meu co-orientador, Eng.^o Luís Silva, o meu agradecimento pela disponibilidade, acompanhamento, pela orientação e conhecimentos transmitidos.

À empresa Saint-Gobain Weber agradeço o acolhimento, a oportunidade e a garantia das condições necessárias para realizar a minha dissertação em ambiente empresarial. Um obrigada aos colegas de laboratório da SGW, com o qual tive o gosto de trabalhar e conviver, pela ajuda e ensinamentos. Em particular, à Ana Lourenço, ao António Cardoso, ao António Sousa, à D.^a Glória, ao Eduardo Costa, à Marie Blier, ao Pedro Sequeira, ao Rui Reis e à Vera Fernandes.

À Eng.^a Ana Caço e à Dr.^a Maria do Rosário pela disponibilidade e ajuda na realização dos ensaios de DSC e XRD.

Quero agradecer também aos meus amigos e colegas por toda a amizade, apoio durante o meu percurso académico, pelos jantares, pelas grandes festas, pelas noites de cartas e por nunca deixarem de acreditar em todo o meu potencial. Em especial, ao João, à Jéssica, ao Marco, à Margarida, ao Pedro, à Rute, ao São, ao Sebastião, à Sónia, ao Tomás e a todos os outros aqui não mencionados.

Aos meus pais, irmão e restante família, um especial obrigado por todo o amor, carinho e incentivo para seguir em frente.

palavras-chave

Caracterização química e estrutural; Cimento de aluminato de cálcio; Escória granulada de alto forno; Ligantes minerais; Técnicas de caracterização.

resumo

Tendo em conta que a produção de cimento Portland está associada a uma pegada ecológica significativa, a Saint-Gobain Weber tem vindo a explorar diversas estratégias com vista à sua substituição parcial ou total nas formulações de argamassas. A substituição do cimento Portland tradicional em argamassas por alternativas como escórias, cinzas volantes, ou cimento de aluminato de cálcio é uma tendência crescente. Porém, este processo exige um conhecimento mais profundo das reações que lhes estão associadas, por forma a garantir toda a potencialidade destes sistemas. Assim, no sentido de desenvolver processos ambientalmente mais sustentáveis, têm sido realizados diversos estudos, em colaboração com a Universidade de Aveiro, nos quais se visa a avaliação das fases formadas no processo de hidratação, e a respetiva cinética.

Considerando a relevância do assunto acima exposto e a dificuldade em selecionar as técnicas de caracterização mais expeditas, esta dissertação visou essencialmente um estudo sistemático da literatura acerca das técnicas de caracterização química e estrutural mais utilizadas pela comunidade científica. Uma vez que se verificou que a difração de Raios X (XRD), a termogravimetria (TG), a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), e a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) correspondem às análises mais frequentes para a caracterização de sistemas de ligantes minerais e materiais cimentícios, nos diferentes capítulos são descritos os princípios de funcionamento de cada uma dessas técnicas. Posteriormente, foi realizada uma revisão da literatura tendo como base a aplicação de cada uma dessas técnicas na análise de dois casos particulares: sistemas constituídos por escórias de alto-forno e sistemas à base de cimento de aluminato de cálcio. Adicionalmente, é ainda apresentada uma breve referência a outras técnicas cuja utilização tem sido menos frequente como por exemplo a liofilização, a porosimetria, a espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP) e a ressonância magnética nuclear (NMR).

Por fim são apresentados os resultados obtidos para um caso prático com base num sistema de ligantes minerais composto por cimento de aluminato de cálcio e escória de alto forno, sendo que as fases de hidratação formadas foram caracterizadas por DSC e XRD.

keywords

Calcium aluminate cement; Characterization techniques; Chemical and structural characterization; Granulated blast furnace slag; Mineral binders.

abstract

Given that the production of Portland cement is associated with a significant ecological footprint, Saint-Gobain Weber has been developing several ways to partially or totally replace it in mortars. The replacement of Ordinary Portland Cement by granulated blastfurnace slags, fly ashes or calcium aluminate cement as alternatives is a current growing trend. However, this requires a deep understanding of the reactions involved, to take full advantage of the potential of these alternative mineral ligands. Thus, to develop environmentally more sustainable processes, various studies have been developed in collaboration with the University of Aveiro, aiming at the chemical and structural characterization of the phases formed during the hydration process and corresponding kinetics.

Considering the relevance of the challenge described above and the difficulty in selecting the most useful characterization techniques, this dissertation consists essentially in a systematic literature review of the techniques of chemical and structural characterization that have been most frequently used by the scientific community. It has been found that X-Ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM) have been the most used techniques for the characterization of mineral binders and cementitious materials. Therefore, after a brief introduction to the topic, in the following different chapters, the fundamentals of each of these techniques are described, which is followed by a review of works reported in the literature for two specific systems: blast furnace slag based and calcium aluminate cement. Additionally, other less frequently used techniques are also discussed such as lyophilization, porosimetry, inductively coupled plasma (ICP) and nuclear magnetic resonance (NMR).

As final step of this dissertation, DSC and XRD have been used to characterize the hydration phases formed using a mineral binder system composed of calcium aluminate cement and blast furnace slag, which basically consists in a study case.

ÍNDICE

| | |
|----------------------------------------------------|-----------|
| Índice de Figuras | iii |
| Índice de Tabelas | v |
| Nomenclatura..... | vii |
| 1 Contextualização..... | 1 |
| 2 Argamassas..... | 3 |
| 2.1 Constituintes de uma Argamassa..... | 3 |
| 2.2 Ligantes Minerais..... | 3 |
| 2.2.1 Cal | 5 |
| 2.2.2 Cimento | 5 |
| 2.2.2.1 Cimento Portland..... | 6 |
| 2.2.2.2 Cimento de Aluminato de Cálcio | 9 |
| 2.2.2.3 Cimentos Compostos | 11 |
| 2.2.3 Escórias Granuladas de Alto Forno | 12 |
| 2.2.4 Sulfato de Cálcio | 13 |
| 3 Técnicas de Caracterização..... | 15 |
| 3.1 Difração de Raios X..... | 15 |
| 3.1.1 Escórias..... | 16 |
| 3.1.2 Cimento de Aluminato de Cálcio | 19 |
| 3.2 Análises Térmicas..... | 22 |
| 3.2.1 Análise Térmica Diferencial..... | 22 |
| 3.2.2 Termogravimetria | 22 |
| 3.2.2.1 Escórias..... | 23 |
| 3.2.2.2 Cimento de Aluminato de Cálcio | 27 |
| 3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento | 29 |
| 3.2.3.1 Escórias..... | 30 |
| 3.2.3.2 Cimento de Aluminato de Cálcio | 30 |
| 3.2.4 Acoplamento de técnicas | 32 |
| 3.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento..... | 33 |
| 3.3.1 Escórias..... | 35 |
| 3.3.2 Cimento de Aluminato de Cálcio | 37 |
| 3.3.3 Acoplamento SEM/EDX | 40 |
| 3.4 Outras Técnicas..... | 41 |
| 3.4.1 Porosimetria | 41 |
| 3.4.2 Liofilização..... | 42 |

| | | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.3 | Análise Química por ICP | 43 |
| 3.4.4 | Ressonância Magnética Nuclear | 44 |
| 3.5 | Correlação entre técnicas de caracterização e variáveis a estudar | 45 |
| 4 | Estudo de Caso | 47 |
| 4.1.1 | Caracterização Mecânica | 47 |
| 4.1.2 | Caracterização Química e Estrutural | 50 |
| 4.2.2.1 | Difração de Raios X..... | 51 |
| 4.2.2.2 | Calorimetria Diferencial de Varrimento | 52 |
| 5 | Considerações Finais | 55 |
| 5.1 | Conclusões Gerais..... | 55 |
| 5.2 | Trabalho Futuro..... | 56 |
| | Referências Bibliográficas | 57 |
| | Anexos..... | 61 |
| | Anexo A..... | 61 |
| | Anexo B..... | 63 |
| | B.1 Difração de Raios X..... | 63 |
| | B.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento..... | 64 |
| | B.3 Termogravimetria acoplada com Calorimetria Diferencial de Varrimento..... | 64 |
| | B.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento | 66 |
| | Anexo C | 67 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.1 - Classificação dos ligantes [8]. | 4 |
| Figura 2.2 - Composição dos ligantes hidráulicos estudados no diagrama de fases CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (adaptado de [12]). | 4 |
| Figura 2.3 – Calor de hidratação do cimento em função do tempo (adaptado de [16]). | 7 |
| Figura 2.4 - Evolução da hidratação de uma partícula de cimento (adaptado de [16]). | 9 |
| Figura 3.1 - Processos de absorção de raios X (adaptado de [20]). | 15 |
| Figura 3.2 - Representação de interferências (a) construtivas e (b) destrutivas [21]. | 15 |
| Figura 3.3 - Diferentes tratamentos de resultados de análises XRD. (a) - Digrama Circular para sistema de CAC [3]; (b)- Picos de fases específicos para diferentes tempos para sistema de escórias:OPC [23]; (c) - Evolução de picos de fase específica para diferentes temperaturas de escórias:OPC [23]. | 17 |
| Figura 3.4 - Difratogramas para (a) amostra de CAC não modificada e (b) amostra modificada com fosfatos (adaptado de [29]). | 19 |
| Figura 3.5 - Diagrama de uma balança térmica (adaptado de [38]). | 23 |
| Figura 3.6 - Tratamento de dados TG relativos ao teor portlandite dependendo dos parâmetros alterados, dispostos em forma de representação gráfica [24]. | 24 |
| Figura 3.7 - Curvas (a) TG e (b) DTG para sistema constituído por escórias, OPC e sulfatos [27]. | 25 |
| Figura 3.8 - Curvas (a) TG e (b) derivada DTG para o sistema constituído por CAC e modificado com fosfatos [29]. | 27 |
| Figura 3.9 - Curvas DSC obtidas para o sistema CAC/OPC e diferentes quantidades de alumina para (a) 4 h de hidratação e (b) 8 h (adaptado de [32]). | 31 |
| Figura 3.10 - Curvas TG/DSC de (a) um sistema contendo CAC e escórias [4] e (b) um sistema contendo escórias ativado com OPC [5]. | 33 |
| Figura 3.11 - Imagens SEM para amostra de sistema de GBFS:OPC com tempo de hidratação de 1 dia do tipo (a) BSE e (b) SE [26]. | 35 |
| Figura 3.12 - Imagens SEM para sistema constituído (a) por CAC e (b) por CAC com escória [36]. | 37 |
| Figura 3.13 - Espectro EDX de um sistema com base em escórias de alto forno (a) ativado com OPC e (b) ativado com cal [5]. | 40 |
| Figura 3.14 - Valores experimentais (pontos) e preditivos (tracejado) de água combinada do sistema de GFBS:OPC para temperaturas de (a) 20 °C e (b) 40 °C [46]. | 42 |
| Figura 3.15 - Espectro NMR (a) de ²⁷ Al e (b) de ³¹ P para sistemas de CAC modificados com fosfatos a diferentes tempos de hidratação (adaptado de [29]). | 44 |
| Figura 4.1 - Difractogramas obtidos para o sistema de ligantes após (a) 24 h; (b) 7 dias; (c) 7 dias + 11 dias de H ₂ O; (d) 7 dias + 11 dias sob calor. | 52 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.2 - Diagrama circular da composição mássica para amostra (a) com 7 dias e (b) com 7 dias + 11 dias sob calor..... | 52 |
| Figura 4.3 - Curvas DSC para sistema de ligantes de VR_04 às diferentes condições..... | 53 |
| Figura B.1 - Difractogramas para as amostras (a) Base química; (b) Base química + cal; (c) Base química + OPC; (d) Base química + cal + OPC a tempos de hidratação de (A) 24h e (B) 21 dias [5]..... | 63 |
| Figura B.2 - Termogramas de DSC para as amostras a tempos de hidratação (a) de 24 h e (b) de 21 dias. | 64 |
| Figura B.3 - Análise TG/DSC para a amostra ativada (a) com OPC e (b) ativada com cal + OPC aos tempos de cura de 24 horas e 21 dias [5]. | 65 |
| Figura B.4 - Imagens de SEM com resolução x10000 da amostra (A) Base Química; (B) Base Química + cal; (C) Base Química + OPC e (D) Base Química + cal + OPC, com 27 dias de cura. | 66 |
| Figura C.1 - Classificação das roturas [7]..... | 67 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1 - Classificação dos cimentos correntes de acordo com a norma NP EN 197-1:2001 (adaptado de [14]). | 6 |
| Tabela 2.2 - Tabela resumo da hidratação de OPC (adaptado de [17]). | 8 |
| Tabela 2.3 - Tipos de cimentos de aluminato de cálcio (adaptado de [16]). | 10 |
| Tabela 2.4 - Tempos de presa de vários tipos de cimento, dependendo da quantidade do teor de escória [17]. | 12 |
| Tabela 3.1 - Tabela resumo com resultados de XRD para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de escórias. | 18 |
| Tabela 3.2 – Tabela resumo com resultados XRD para diferentes trabalhos reportados a literatura para sistemas de CAC. | 20 |
| Tabela 3.3 - Tratamento de dados de TG relativos ao teor de água ligada dependendo dos parâmetros alterados, dispostos em forma de tabela (adaptado de [24]). | 24 |
| Tabela 3.4 - Valores característicos de temperatura para decomposição de fases em sistemas de escórias. | 25 |
| Tabela 3.5 - Tabela resumo com resultados de TG para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de escórias. | 26 |
| Tabela 3.6 - Valores característicos de temperatura para decomposição de fases em sistemas com CAC. | 27 |
| Tabela 3.7 - Tabela resumo com resultados TG para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de CAC. | 28 |
| Tabela 3.8 - Tabela resumo com resultados DSC para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas com base em escórias. | 30 |
| Tabela 3.9 - Tabela resumo com resultados obtidos por DSC para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de CAC. | 31 |
| Tabela 3.10 – Tabela resumos dos resultados TG/DSC obtidos em trabalhos anteriores. | 33 |
| Tabela 3.11 - Tabela resumo com resultados de SEM para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas com base em escórias. | 36 |
| Tabela 3.12 - Tabela resumo com resultados SEM para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas com base em CAC. | 38 |
| Tabela 3.13 -Tabela resumo com correlação entre técnicas de caracterização e variáveis a estudar, em sistemas constituídos por ligantes minerais. | 45 |
| Tabela 4.1 - Requisitos para uma argamassa de presa rápida do tipo C2 F. | 47 |
| Tabela 4.2 - Formulação em estudo, VR_04. | 48 |
| Tabela 4.3 - Resultados para a avaliação do poder molhante e transferência na VR_04. | 48 |
| Tabela 4.4 - Condições de ensaios de resistência à tração perpendicular para argamassas-cola [7]. | 49 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 4.5 - Resultados para o ensaio de resistência à tração perpendicular para VR_04..... | 49 |
| Tabela 4.6 - Valores dos ensaios à flexão e compressão para VR_04..... | 50 |
| Tabela 4.7 - Composição do sistema de ligantes e ativadores da formulação VR_04. | 50 |
| Tabela 4.8 - Valores relativos às análises DSC..... | 53 |
| Tabela A.1 - Nomenclatura dos óxidos mais comuns da química do cimento. | 61 |
| Tabela A.2 – Nomenclatura dos compostos presentes e/ou formados nas reações de hidratação dos materiais cimentícios. | 62 |
| Tabela B.1 - Composição do sistema de ligantes, Base Química [5]. | 63 |

NOMENCLATURA

Símbolo

| | | |
|------------|--------------------------------------------|-----------------------|
| A | Área da peça cerâmica | (m ²) |
| b | Largura do provete | (m) |
| d | Distância entre os planos cristalográficos | (m) |
| d_p | Profundidade do provete | (m) |
| F | Força aplicada | (N) |
| F_c | Força aplicada no ensaio de compressão | (N) |
| F_f | Força aplicada no ensaio de flexão | (N) |
| l | Distância entre eixos | (m) |
| R_c | Resistência à compressão | (Pa) |
| R_f | Resistência à flexão | (Pa) |
| S | Área de contacto | (m ²) |
| T | Temperatura | (K) |
| T_s | Temperatura da amostra | (K) |
| T_t | Temperatura de referência | (K) |
| t | Tempo de hidratação | (s) |
| x | Composição química | (%) |
| w/b | Razão água/ligantes | (adimensional) |
| w/c | Razão água/cimento | (adimensional) |
| w/s | Razão água/sólidos | (adimensional) |
| $\% wt$ | Composição Mássica | (%) |
| ΔH | Entalpia de hidratação | (J kg ⁻¹) |
| θ | Ângulo de incidência | (°) |
| λ | Comprimento de onda | (m) |
| σ | Resistência à tração perpendicular | (Pa) |

Abreviaturas

| | |
|------|----------------------------------------|
| BSE | Elétrões Retrodifundidos |
| CAC | Cimento de Aluminato de Cálcio |
| CSA | Cimento de Sulfoaluminato de Cálcio |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varrimento |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| EDX | Espectroscopia de Difração Raios X |
| GBFS | Escórias Granuladas de Alto Forno |
| ICP | Plasma Indutivamente Acochado |
| MIP | Porosimetria de Intrusão de Mercúrio |
| NMR | Ressonância Nuclear Magnética |
| OPC | Cimento Portland |
| PM | Poder Molhante |
| SE | Elétrões Secundários |
| SEM | Microscopia Eletrônica de Varrimento |
| TG | Termogravimetria |
| TO | Tempo Aberto |
| TR | Poder de Transferência |
| XRD | Difração de Raios X |

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Enquadramento e Objetivos

O desenvolvimento do presente trabalho resulta da longa colaboração entre a Universidade de Aveiro e a Empresa Saint-Gobain Weber, S.A.

Pertencente ao grupo internacional Saint-Gobain, o qual conta com mais de 179 000 colaboradores e está presente em 67 países, a Weber é líder no desenvolvimento de argamassas industriais para o mercado da construção a nível mundial. Em Portugal, encontra-se presente desde 1990, com atividade em duas fábricas localizadas em Aveiro e no Carregado [1,2].

Os principais objetivos da empresa passam pela contínua inovação tendo em consideração um desenvolvimento sustentável dos produtos, além de criar uma rede de proximidade com os clientes e com as universidades [1,2].

A realização deste trabalho surge da necessidade sentida em trabalhos anteriores [3–6] de uma revisão e sistematização da informação existente na literatura acerca das técnicas e métodos, mais relevantes para caracterizar química e estruturalmente as reações de hidratação e as fases formadas na argamassa. Deve no entanto salientar-se que os testes mecânicos, rotineiramente realizados no laboratório da Weber de acordo com a norma EN 12004 [7], não são objeto de estudo desta dissertação, exceto no estudo de caso. A escolha das técnicas abordadas nesta dissertação baseou-se na frequência da sua utilização relativamente à caracterização de fases formadas no processo de hidratação de argamassas, na relevância das conclusões retiradas e na semelhança entre os sistemas estudados na literatura e os sistemas utilizados na empresa.

Posteriormente, foram aplicadas duas dessas técnicas em estudo a um caso prático, especificamente o DSC e a XRD. A formulação considerada consistiu numa argamassa-cola de presa rápida em que os ligantes principais foram as escórias de alto forno e o cimento de aluminato de cálcio.

2 ARGAMASSAS

Uma argamassa define-se como uma mistura de água, ligantes minerais (que são dos principais responsáveis pelas diferentes fases formadas durante o processo de hidratação associado à cura das argamassas), agregados finos (cuja dimensão máxima é igual ou inferior a 4 mm) e/ou aditivos [8]. Esta mistura, usada na construção, é classificada em cinco grupos consoante a aplicação, sendo que as principais aplicações são a união de materiais, o revestimento, o isolamento térmico, o assentamento de tijolos, blocos, azulejos, cerâmica e tacos de madeira, contra piso ou a impermeabilização de superfícies, a reparação e a renovação de construções [9,10].

2.1 CONSTITUINTES DE UMA ARGAMASSA

A água representa um componente imprescindível para que ocorram as reações de hidratação com os ligantes minerais. O seu papel é determinante para a consistência da mistura, pois uma maior quantidade de água livre significa uma maior porosidade, o que se traduz em menores resistências mecânicas. Por outro lado, um défice de água traduz-se num menor tempo de vida devido à pouca fluidez da mistura [4,9].

Tal como já foi referido acima, os ligantes minerais são dos principais responsáveis pelas diferentes fases formadas durante o processo de hidratação, pelo que serão abordados com maior detalhe nos subcapítulos seguintes.

Os agregados consistem em materiais inertes cujo principal objetivo é fornecer consistência e volume à mistura. Frequentemente também servem para o acerto da formulação química e são um dos constituintes maioritários [4,9].

Os aditivos são produtos adicionados em pequenas quantidades cujo principal objetivo é modificar o comportamento geral da mistura. Podem ser classificados em diferentes tipos, sendo apresentados os mais comuns, assim como a sua principal função: plastificantes ou fluidificantes, para aumentar a fluidez da mistura; retardadores de presa cujo objetivo é aumentar o tempo de vida da argamassa já que estendem a reação de hidratação e, conseqüentemente, aumentam o tempo necessário para que esta endureça; aceleradores de presa cujo objetivo é diminuir o tempo de endurecimento; e impermeabilizantes que detêm a água e estão presentes em produtos para revestimento de superfícies [4,9].

2.2 LIGANTES MINERAIS

Os ligantes consistem em materiais finamente moídos, cuja principal função é promover a ligação entre as partículas sólidas presentes no sistema, desse modo, eles são os responsáveis por conferir coesão e resistência ao material. Tal como se verifica pela Figura 2.1 [8], os ligantes minerais podem ser classificados em dois grupos: hidrofílicos ou hidrofóbicos, dependendo da sua afinidade com a água. Os ligantes hidrofílicos podem ainda ser classificados em dois tipos: aéreos,

quando endurecem ao ar mas não se tornam estáveis em água; ou hidráulicos, se o material tem a capacidade de aglomerar sólidos quando misturado com a água. Neste caso, são formadas fases de hidratação responsáveis pelo endurecimento da pasta cuja estabilidade é mantida tanto ao ar como em água [8,11].

Os ligantes estudados neste trabalho classificam-se como hidráulicos, uma vez que é através da interação química com a água que a pasta endurece, podendo estes ter uma subclassificação dependendo da sua reatividade. Caso haja a necessidade de adicionar um ativador alcalino para reagir com a água, o ligante é classificado como um ligante hidráulico latente. Se, por outro lado, o ligante reage sem a necessidade de nenhuma adição, designa-se por ligante hidráulico ativo [8,11].

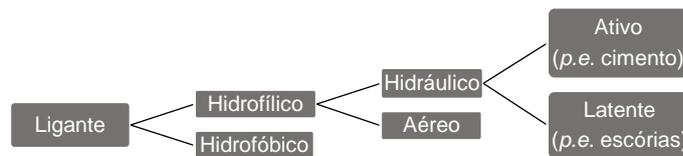


Figura 2.1 - Classificação dos ligantes [8].

Os principais constituintes dos ligantes hidráulicos são a sílica (SiO_2), a cal (CaO) e a alumina (Al_2O_3). Na Figura 2.2 [12] são ainda apresentados os ligantes minerais hidráulicos abordados nas secções seguintes. É a composição química de cada um destes que define as propriedades ligantes de cada material, sendo que estas dependem da respetiva reatividade com a água [8].

O cimento é o ligante mineral mais utilizado pela indústria, sendo que dependendo da sua composição química pode ser classificado em diferentes tipos, tais como o cimento Portland ou o cimento de aluminato de cálcio. A produção de cimento Portland envolve a libertação de gases com efeito de estufa para a atmosfera, pelo que tem sido importante a integração de outros materiais na constituição das formulações das argamassas, visando a sua substituição. O cimento de aluminato de cálcio, que apresenta um comportamento diferente com algumas vantagens, e as escórias de alto forno, um subproduto da indústria metalúrgica que apresenta características hidráulicas semelhantes ao cimento Portland, têm sido alvo de investigação.

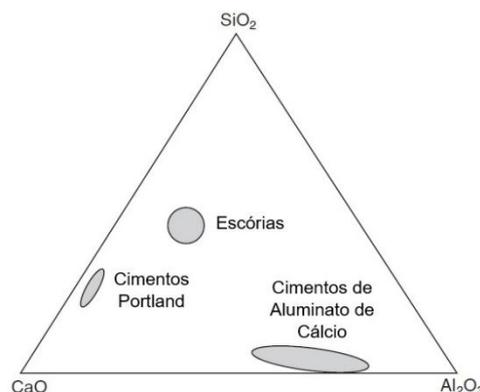


Figura 2.2 - Composição dos ligantes hidráulicos estudados no diagrama de fases $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado de [12]).

2.2.1 Cal

A cal é um material obtido a partir de uma mistura de calcário com baixo teor de argila (6,5 – 20,0 %) [8,13]. Dependendo da composição e do comportamento deste material, a cal pode ser classificada como cal aérea ou cal hidráulica. É um material constituído por óxido de cálcio e de magnésio ou pelos seus hidróxidos (CaO , MgO , Ca(OH)_2 e Mg(OH)_2 , respetivamente).

- A Cal Aérea [8,13] é obtida a partir de carbonato de cálcio com menos de 5 % de impurezas ou a partir de carbonato de cálcio e magnésio. A sua constituição tem como base principal o hidróxido de cálcio que, ao reagir com o dióxido de carbono existente na atmosfera, provoca o endurecimento ao ar. Uma vez que não possui propriedades hidráulicas, a cal não ganha presa¹ em água.
- A Cal Hidráulica [8,13] é constituída não só por hidróxido de cálcio, mas também por silicatos e aluminatos de cálcio, que lhe conferem propriedades hidráulicas, tendo assim a capacidade de ganhar presa tanto ao ar como em água, tendo sido o primeiro ligante hidráulico reconhecido.

2.2.2 Cimento

O cimento natural é uma mistura obtida a partir de calcário e quantidades significativas de argila (20 – 40 %), que identificado como ligante depois da cal hidráulica [8]. Verificou-se que a sua utilização nas argamassas resulta em propriedades mecânicas melhoradas [8]. Cimento foi um termo introduzido para designar ligantes hidráulicos cuja presença na formulação de argamassas confere melhores propriedades relativamente à utilização da cal [8].

Tendo existido uma melhoria ao nível da produção e do conhecimento dos materiais, presentemente são fabricados vários tipos de cimento, designados por cimentos correntes, que constituem os ligantes hidráulicos mais utilizados na indústria [8]. Na Tabela 2.1, encontra-se a sua classificação, de acordo com a norma NP EN 197-1:2001 [8,14]. Os cimentos são classificados pelas quantidades de clínquer (mistura rica em silicatos e aluminatos de cálcio) e de outro material substituto (*p.e.* escórias).

Tendo em conta de que o cimento é o ligante mineral mais utilizado pela indústria e que as indústrias cimenteiras têm um grande impacto na produção e investigação destes materiais, foi desenvolvida uma nomenclatura específica para a área, apresentada no Anexo A. É importante referir que a nomenclatura segue regras estabelecidas [8,11] e, uma vez que não representa a ligação entre os átomos, não tem qualquer significado químico [8].

¹ Entende-se por ganhar presa a capacidade de endurecer totalmente.

Tabela 2.1 - Classificação dos cimentos correntes de acordo com a norma NP EN 197-1:2001 (adaptado de [14]).

| Tipos | Notação | Composição mássica (%) | |
|--------------------------------|---------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | | Clínquer | Outro constituinte |
| Cimento Portland | CEM I | 95 - 100 | - |
| Cimento Portland Composto | CEM II | 65 - 94 | Até 35 |
| Cimento de Alto-Forno | CEM III | 5 - 64 | 36 - 95 (escória de alto forno) |
| Cimento Pozolânico | CEM IV | 45 - 89 | 11 - 65 (materiais pozolânicos) |
| Cimento Composto | CEM V | 20 - 64 | 18 - 50 (mistura de escória de alto forno) 18 - 50 (mistura de cinzas volantes e/ou pozolanas) |
| Cimento de Aluminato de Cálcio | CAC | - | - |

2.2.2.1 Cimento Portland

O cimento Portland (OPC do inglês *Ordinary Portland Cement*) é o ligante mineral hidráulico mais utilizado comum na constituição das argamassas. É produzido a partir de uma mistura homogênea de calcário e de argila, a qual é posteriormente submetida a temperaturas da ordem dos 1500 °C. Verifica-se a sua fusão parcial ou total, sendo formada uma mistura rica em silicatos e aluminatos de cálcio (clínquer). A sua composição química consiste, maioritariamente, em quatro óxidos: óxido de cálcio (proveniente do calcário), óxido de silício (proveniente da argila), óxido de alumínio e óxido de ferro nas percentagens de 67 % CaO, 22 % SiO₂, 5 % Al₂O₃ e 3 % Fe₂O₃, respetivamente. Os restantes 3 % correspondem a outros componentes minoritários [15].

Para formar o cimento Portland é adicionado sulfato de cálcio ao clínquer, com o objetivo de atrasar as reações de hidratação regulando o tempo de presa e a resistência mecânica do material endurecido [11,15]. O OPC é composto, em percentagem mássica, por 50 - 70 % de alite (C₃S), 15 - 30% de belite (C₂S), 5 - 10 % de aluminatos e 5 - 15 % de ferrites. Entende-se por tempo de presa o intervalo de tempo necessário para o endurecimento do material, sendo para isso considerado um tempo inicial (tempo em que a mistura começa a oferecer resistência) e um tempo final (tempo ao fim do qual o material está completamente endurecido) [16].

A hidratação do cimento envolve várias reações químicas entre as suas partículas e a água. Estas ocorrem em simultâneo e a velocidades diferentes, às quais está associada libertação de calor [11,17]. O progresso da hidratação pode ser influenciado por alguns fatores, nomeadamente a temperatura de cura, a razão água/cimento (*w/c*) usada, a presença de aditivos, a composição química do cimento, assim como pelo produto de solubilidade das fases envolvidas, como já foi referido [11]. Às reações de hidratação que ocorrem está associada uma libertação de calor, pelo que a hidratação do cimento pode ser dividida em cinco períodos: pré-indução (I), indução (II), aceleração (III), pós-aceleração (IV) e difusional (V), como se pode verificar na Figura 2.3 [16].

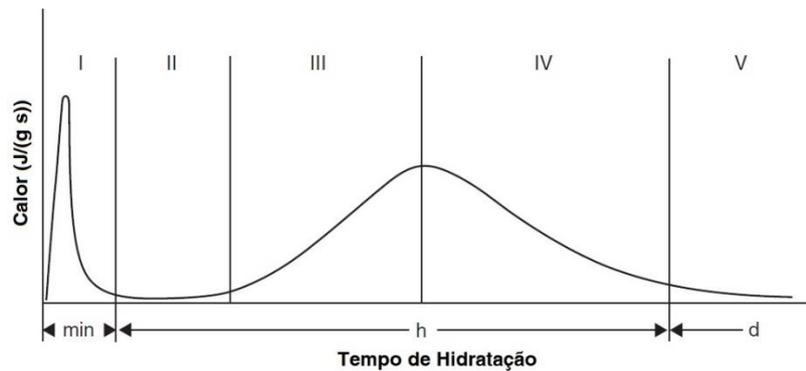


Figura 2.3 – Calor de hidratação do cimento em função do tempo (adaptado de [16]).

O período de pré-indução (I) ocorre durante os primeiros minutos da reação e caracteriza-se pela formação rápida de hidratos a partir das espécies iónicas que se dissolvem no primeiro contacto com a água, verificando-se uma grande libertação de calor. A alite (C_3S) dissolve-se e, ao reagir com a água, forma-se uma camada de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que precipita. Verifica-se também a reação de aluminato tricálcico (C_3A) e de aluminoferrato tetracálcico (C_4AF) com os iões Ca^{2+} e SO_4^{2-} provenientes do sulfato de cálcio, levando à formação de trissulfoaluminato de cálcio hidratado, ou etringite, (AFt) que precipita na superfície das partículas [11,17].

Segue-se o período de indução (II), que tem lugar durante as primeiras 10 horas e que se caracteriza por uma baixa e pouco significativa libertação de calor. Este facto justifica-se pela dormência das reações químicas, isto é, devido à deposição dos produtos hidratados formados nas partículas, existe a criação de uma barreira entre o material não reagido e os iões dissolvidos, o que leva à diminuição do progresso de hidratação [11,17].

No período de aceleração (III), que ocorre entre as 3 - 18 horas após a mistura, a hidratação das reações sofre uma aceleração e ocorre, de novo, uma significativa libertação de calor. Em resultado da dissolução total do sulfato de cálcio ($C\bar{S}$), há a formação de mais etringite (AFt). A hidratação de alite (C_3S) aumenta, atingindo o máximo e levando à formação e posterior precipitação de C-S-H e portlandite (CH). Neste período, o C-S-H formado denomina-se por C-S-H exterior ou por primeiro estágio de C-S-H, uma vez que se forma em volta do cimento. É neste período que se verifica o endurecimento e solidificação da pasta, fenómeno designado por tempo de presa [11,17]. Entende-se por tempo de presa, o intervalo de tempo necessário para o endurecimento do material, sendo para isso considerado um tempo inicial (tempo em que começa a oferecer resistência) e um tempo final (tempo ao qual esta completamente endurecido).

No período pós-aceleração (IV), verifica-se uma diminuição do calor de hidratação uma vez que a velocidade das reações diminui, levando a uma menor formação de produtos de hidratação. No entanto, a fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) continua a ser formada pela hidratação de alite (C_3S) e de belite (C_2S), sendo designada por C-S-H interior ou segundo estágio de C-S-H. Em simultâneo, é iniciada uma reação secundária com aluminato tricálcico (C_3A) e aluminoferrato tetracálcico (C_4AF), que reagem com a etringite (AFt) formada inicialmente, produzindo monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) [11,17].

O período (V) denomina-se por período difusional e tem duração de até 14 dias. Neste intervalo de tempo, a formação de C-S-H e de AFm mantêm-se [11,17].

A sequência de reações de hidratação descrita acima encontra-se resumida na Tabela 2.2 [17].

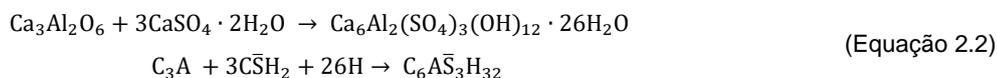
Tabela 2.2 - Tabela resumo da hidratação de OPC (adaptado de [17]).

| Período | Características |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I: Pré-indução (minutos iniciais) | <ul style="list-style-type: none"> • Pico de libertação de calor; • Formação da fase C-S-H superficial; • Formação de AFt pela reação de SO_4^{2-} e Ca^{2+} com as fases aluminato. |
| II: Indução (10 h) | <ul style="list-style-type: none"> • Libertação de calor insignificante; • Formação lenta de produtos de hidratação (C-S-H e AFt). |
| III: Aceleração (18 h) | <ul style="list-style-type: none"> • Aumento da taxa de calor libertado devido à dissolução total de sulfato de cálcio; • Endurecimento da pasta. • Aumento da formação de C-S-H exterior e de CH. |
| IV: Pós-aceleração (1-3 dias) | <ul style="list-style-type: none"> • Diminuição da libertação de calor; • Formação de C-S-H interior; • Evolução de AFt em AFm. |
| V: Difusional (14 dias) | <ul style="list-style-type: none"> • Formação de C-S-H interior e evolução de AFt em AFm. (continuação de IV). |

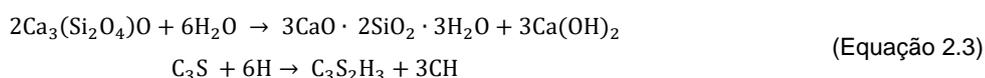
De entre as fases constituintes do cimento, alite (C_3S) e aluminato tricálcico (C_3A) apresentam-se como as que reagem mais rapidamente. Quanto mais rápida for a reação de aluminato de cálcio tricálcico (C_3A) com o sulfato de cálcio em solução, mais acelerada é a hidratação de C_3S . Por outro lado, quando os iões sulfato presentes na fase líquida estão em defeito (os iões aluminato estão em excesso) a hidratação de C_3S é mais difícil. Sem a adição de gesso, a hidratação de C_3A em C_3AH_6 (descrita na Equação 2.1) é espontânea e resulta num endurecimento muito rápido da pasta [11,15,16].



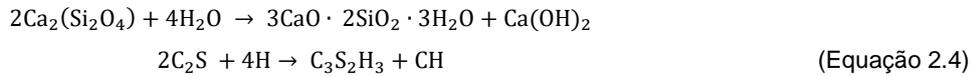
Ao adicionar uma fonte de sulfato de cálcio, $\bar{C}\bar{S}H_2$, essa reação é retardada e é formada etringite, como descrito na Equação 2.2 [11,15,16].



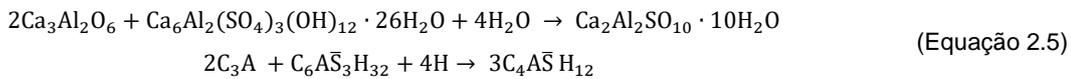
A fase alite (C_3S), ao hidratar, forma os produtos hidróxido de cálcio (portlandite) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H), como demonstrado na Equação 2.3. Esta última é a fase responsável pela resistência que o material endurecido oferece, uma vez que constitui a maioria da sua composição [11,15,16].



Há ainda formação de C-S-H e de portlandite pela hidratação de C₂S, como descrito na Equação 2.4, ainda que em menor quantidade.



Depois de formados os principais produtos de hidratação, ocorre uma reação secundária, descrita pela Equação 2.5. Uma vez todo o sulfato de cálcio existente consumido, surge a necessidade de fazer reagir a etringite (AFt), uma vez que é a única espécie presente capaz de fornecer iões sulfato. Esta fase é consumida num período mais tardio, sendo hidratada para formar monossulfato de cálcio hidratado (AFm), como descrito pela Equação (2.5) [11,15,16].



A Figura 2.4 [16], ilustra a hidratação de uma partícula de cimento, estando representadas as diferentes fases formadas a partir das reações descritas, assim como são identificados os períodos de hidratação mencionados anteriormente.

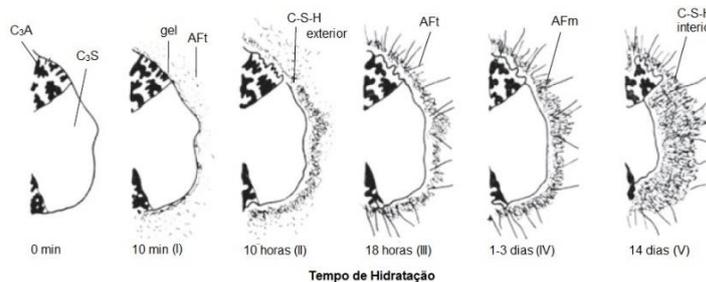


Figura 2.4 - Evolução da hidratação de uma partícula de cimento (adaptado de [16]).

2.2.2.2 Cimento de Aluminato de Cálcio

O cimento de aluminato de cálcio (CAC), designado por cimento de elevado teor em alumina no passado [17], é formado a partir de uma mistura de materiais aluminosos (com baixo teor em SiO₂) e materiais calcários com bauxite² que, depois de submetida ao processo de sinterização, origina um material rico em Al₂O₃, que pode chegar a teores de 80 % [12,16]. A sua composição química situa-se dentro do sistema ternário da maioria dos ligantes, CaO-Al₂O₃-SiO₂, sendo que apresenta um teor mais rico em CaO e Al₂O₃, como se verifica pela Figura 2.2.

Dependendo ainda do tipo de bauxite utilizado, os componentes minoritários do cimento, assim como a sua cor, mudam, podendo dividir-se o CAC em diferentes tipos (Tabela 2.3) [16].

O CAC é um ligante mineral hidráulico que, quando misturado com água, apresenta características singulares, nomeadamente: tempo de presa reduzido, resistência a ambientes

² Mistura natural de óxidos de alumínio.

quimicamente agressivos (como na presença de sulfatos) e alta resistência a altas temperaturas [11].

Apesar de apresentar características importantes que o tornam adequado a aplicações diferentes das do OPC, o facto da produção anual do CAC ser economicamente mais cara não permite a competição dos dois cimentos no mercado [11].

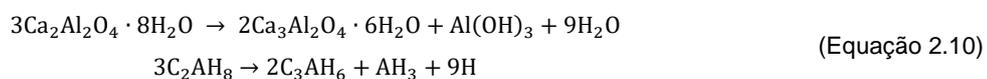
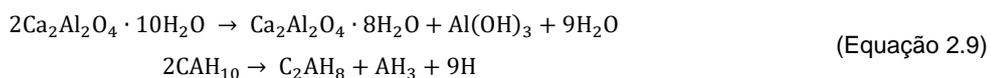
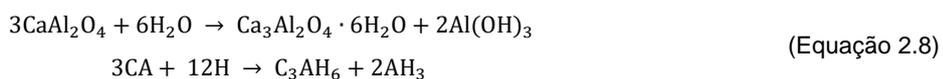
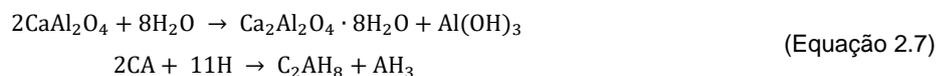
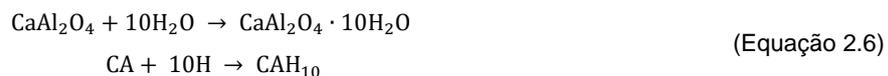
Tabela 2.3 - Tipos de cimentos de aluminato de cálcio (adaptado de [16]).

| Tipo | Composição Química (%) | | | | Tipo de Bauxite/Alumina | Cor do material |
|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------------------------|-----------------------|
| | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | | |
| 1 | 37-40 | 11-17 | 3-8 | 26-40 | Vermelha | Cinzento escuro/Preto |
| 2 | 48-51 | 1-1,5 | 5-8 | 39-40 | | |
| 3 | 51-60 | 1-2,5 | 3-6 | 30-40 | Branca | Cinzento claro/Branco |
| 4 | 78-80 | 0-0,5 | 0-0,5 | 17-27 | Alumina | |

Além do custo de produção, outra desvantagem da utilização do CAC relaciona-se com a sua hidratação. Este processo é dependente da temperatura e caracteriza-se pelo fenómeno da conversão, que consiste na conversão das fases metaestáveis em fases estáveis, ao longo do tempo [11].

Quando dissolvido em água, a principal fase do CAC (aluminato monocálcico, CaAl₂O₄) dissolve-se e os iões Ca²⁺ reagem com os iões Al(OH)₄⁻ podendo rearranjar-se de diferentes formas [12]. Desses possíveis arranjos, formam-se duas fases metaestáveis, representadas pelas Equações 2.6 e 2.7.

A fase CAH₁₀ forma-se a temperaturas inferiores a 20 °C, enquanto a quantidade de C₂AH₈ formada aumenta com a temperatura. Estas fases podem durar muitos anos; no entanto, em algum instante, podem ser convertidas em fases mais estáveis, em resultado da exposição de temperatura. A evolução dessas fases encontra-se nas Equações 2.9 e 2.10 [8,11,16]. A formação de fases estáveis, representada pela Equação 2.8, ocorre a temperaturas mais elevadas, especialmente acima de 45 °C [16].



Os primeiros produtos formados (CAH_{10} e C_2AH_8) apresentam uma estrutura cristalina hexagonal que, ao ser convertida para estruturas cúbicas e monocíclicas, tornam-se fases mais estáveis (C_3AH_6 e AH_3) [11,16]. Durante a modificação da estrutura ocorre também a “libertação” de águas combinadas, fazendo com que o volume e a densidade das fases diminuam, o que leva ao aumento da porosidade, afetando, posteriormente, as propriedades mecânicas do material [12].

Verificam-se diferentes impactos do fenómeno da conversão, dependendo das razões água/cimento utilizadas. Razões maiores ($> 0,7$) implicam a existência de maior quantidade de água que pode reagir com o cimento, levando à formação de maiores quantidades de fases metaestáveis. Uma vez que, durante o fenómeno de conversão, as fases metaestáveis se rearranjam estruturalmente e “libertam” água, traduzindo-se numa deterioração mais acentuada das propriedades mecânicas, quanto maior for a presença destas fases maior será o impacto na resistência mecânica [12]. Por outro lado, caso a razão utilizada seja mais baixa ($< 0,4$), não há disponibilidade para que todo o cimento reaja, não sendo formadas grandes quantidades de fases metaestáveis [12]. Assim, quando as fases metaestáveis convertam, a água disponível reage com o cimento ainda por reagir, produzindo mais hidratos metaestáveis. Estes irão converter-se a algum ponto, tendo um impacto na resistência mecânica do material. No entanto, a redução de volume (pela menor presença das fases metaestáveis) e o aumento da porosidade (pela menor libertação de água na conversão) são menores, pelo que, a diferença de resistência mecânica que o material apresenta é menos significativa para razões w/c baixas [12].

2.2.2.3 Cimentos Compostos

Designam-se por cimentos compostos aqueles que apresentam na sua constituição materiais cimentícios (*i.e.*, materiais com propriedades hidráulicas, com silicatos e aluminatos na sua constituição) ou minerais (*i.e.*, materiais sem propriedades hidráulicas, como o calcário). Caso o clínquer seja parcialmente substituído por estes materiais durante o processo de produção de cimento, estes designam-se por constituintes principais. No entanto, os materiais cimentícios ou minerais podem ser adicionados durante a formação da argamassa, sendo nesse caso designados por produtos de adição [8].

Os materiais cimentícios utilizados podem ser divididos em dois grupos: as pozolanas e os ligantes hidráulicos latentes. A principal diferença entre os dois grupos baseia-se na composição química, sendo que as pozolanas têm maior quantidade de sílica e alumina enquanto os ligantes hidráulicos são constituídos por uma maior quantidade de sílica e de cal [8]. As pozolanas naturais, as cinzas volantes e a sílica de fumo constituem alguns exemplos dos materiais pozolânicos. Relativamente ao grupo dos ligantes hidráulicos latentes, encontram-se as escórias de alto forno, abordadas na secção seguinte. A utilização de cimentos compostos pode ser por aquisição de um material pré-preparado ou pode-se incluir na própria formulação.

2.2.3 Escórias Granuladas de Alto Forno

As escórias granuladas de alto forno (GBFS do inglês *Granulated Blast Furnace Slag*) constituem um subproduto proveniente da indústria metalúrgica e são recolhidas no estado líquido a altas temperaturas [8]. A sua composição química depende da composição da matéria prima que lhes dá origem, no entanto, apresentam como principais constituintes cal, sílica, alumina e magnésio [8]. As suas propriedades mineralógicas são condicionadas pela velocidade de arrefecimento: se esta for rápida, formam-se aluminossilicatos amorfos que são ligantes hidráulicos latentes (uma vez que necessitam da presença de um ativador alcalino adequado); se, por outro lado, a velocidade de arrefecimento for lenta, forma-se um sólido policristalino sem propriedades hidráulicas, podendo o cimento Portland ser parcialmente substituído. Neste caso, as escórias são adicionadas como agregados finos [4,8].

A reatividade da escória depende de pelo menos três fatores: (i) da granulometria – quanto mais fino o grão, maior será a área superficial e, conseqüentemente, maior a reatividade; (ii) da composição química – quanto maior o teor de compostos alcalis (CaO especialmente), maior a reatividade; e (iii) do teor da fase amorfa – quanto maior for, mais reatividade o sistema apresentará [8]. Ao longo dos anos, têm sido estudadas formas de prever a reatividade da escória através de índices, que resultam da análise química do material. Os índices funcionam para prever a qualidade das escórias, mas não para comparar produtos de diferentes locais, uma vez que podem ter propriedades diferentes. O índice presente na norma NP EN 197-1:2001 [14], intitula-se como índice de basicidade e deve apresentar relações superiores a 1,0, tal como apresentado na Equação 2.11 [14,17].

$$((\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2) = 1 \quad (\text{Equação 2.11})$$

Dado que a escória é geralmente um material mais fino do que o clínquer de cimento Portland, é necessária uma maior quantidade de água para atingir a trabalhabilidade ideal da argamassa [17]. Espera-se que, à medida que o teor de escória aumente, também o tempo de presa aumente, como se pode verificar pela Tabela 2.4 [17]. Tal facto justifica-se pela diferença da cinética entre a escória e o cimento, pois a escória é menos reativa.

Tabela 2.4 - Tempos de presa de vários tipos de cimento, dependendo da quantidade do teor de escória [17].

| Tipo de Cimento | Teor de Escória (% wt) | Tempo de Presa (h:min) | |
|-----------------|------------------------|------------------------|----------------|
| | | Início de Presa | Final de Presa |
| CEM I | 0 | 2:10 | 2:30 |
| CEM III/A 42,5 | 45 | 3:15 | 3:50 |
| CEM III/A 32,5 | 62 | 3:45 | 4:30 |
| CEM III/B 32,5 | 73 | 4:30 | 5:20 |

Apesar da hidratação da escória ter sido bastante estudada, uma vez que o sistema GBFS:OPC é um sistema complexo e dado que a composição química da escória é variável, ainda não existe um esclarecimento completo relativamente às fases formadas.

Comparando a hidratação dos dois materiais, GBFS e OPC, a maior diferença que se verifica é no calor de hidratação. Uma vez que a cinética da escória é mais lenta, o calor libertado é menor [17]. Para aumentar a velocidade das reações, são utilizados ativadores químicos que potenciam a hidraulicidade da escória, uma vez que levam à formação das fases silicatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio hidratados (C-S-H e C-A-H), fases responsáveis pelas propriedades mecânicas do material já endurecido [8,18]. Além destas fases, é ainda formada uma fase geralmente designada por etringite (AFt) a partir da reação subsequente da escória com os aluminatos [8].

Os ativadores mais comuns são os ativadores alcalinos (*p.e.*: hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio), ou ativadores sulfatados, como os sulfatos de cálcio hidratados ou uma mistura destes [18].

Entre os fatores que afetam a velocidade de reação da escória e, conseqüentemente, o seu tempo de endurecimento, estão o pH, a temperatura, o teor em alcalis e a granulometria das partículas. Quanto menor a granulometria das partículas, maior será a sua área específica e a sua dissolução e, logo, mais reativa se torna a escória. Quanto mais altos o pH e a temperatura, mais reativa é a escória, visto que o aumento do pH favorece a sua solubilidade e conseqüentemente, a formação de fases mais estáveis. O aumento da temperatura favorece a libertação de calor no processo, uma vez que este é exotérmico. O teor de alcalis influencia o pH, portanto, quanto maior for a quantidade presente, mais favorecida é a reatividade da escória [18].

2.2.4 Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio é um composto inorgânico que se encontra na natureza próximo de zonas com atividade vulcânica. Este pode ser encontrado na forma de dois minerais: gipsite, quando se está perante sulfato de cálcio di-hidratado, também designado por gesso, ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou anidrite, quando se trata de sulfato de cálcio anidro (CaSO_4) [17]. A sua utilização em pastas e argamassas remete há algum tempo por ser um material que apresenta como vantagens a fácil obtenção e o rápido endurecimento. No entanto, existem desvantagens associadas, como a baixa resistência mecânica [19].

O gesso é pouco resistente pois quando submetido a altas temperaturas (acima de 97 °C tende a desidratar), formando o sulfato de cálcio hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$). Pode ainda perder a restante água completando a desidratação (a temperaturas superiores a 350 °C), formando a designada anidrite insolúvel, sendo que esta apresenta propriedades diferentes daquela que é encontrada na natureza [17].

A principal diferença entre as fontes de sulfato de cálcio, além da quantidade de água presente na sua fórmula, reside na capacidade de dissolução. A anidrite é a forma que se dissolve mais lentamente uma vez que, antes de se dissolver, é hidratada, sendo assim menos reativa do que o gesso que se dissolve mais depressa.

A presença de gesso faz com que a hidratação da fase aluminato tricálcico (C_3A) não ocorra tão rapidamente, sendo assim adicionado como regulador de presa do cimento Portland (OPC). Por outro lado, a hidratação dos silicatos de cálcio é acelerada, o que irá conferir ao material endurecido uma maior capacidade de resistência mecânica [8].

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de caracterização química e estrutural mais aplicadas nos estudos de caracterização de hidratação de fases cimentícias em argamassas. Após uma breve descrição acerca do funcionamento da técnica (equipamento, condições) e do que é esperado obter, apresenta-se uma compilação dos principais resultados reportados na literatura e respectiva análise.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de Raios X (XRD do inglês *X-Ray diffraction*) é uma técnica aplicada a uma variada gama de materiais de forma a obter informações acerca da presença de fases cristalinas e de fases amorfas nas amostras [20,21]. É uma das principais técnicas aplicadas no estudo da hidratação das argamassas, uma vez que permite a confirmação da formação de alguns produtos através da presença de picos correspondentes a essas fases, apesar de serem amostras bastante amorfas.

Quando um feixe de Raios X atinge a matéria, podem ocorrer diversos fenômenos como a sua dispersão ou transmissão, tal como representado na Figura 3.1 [20].

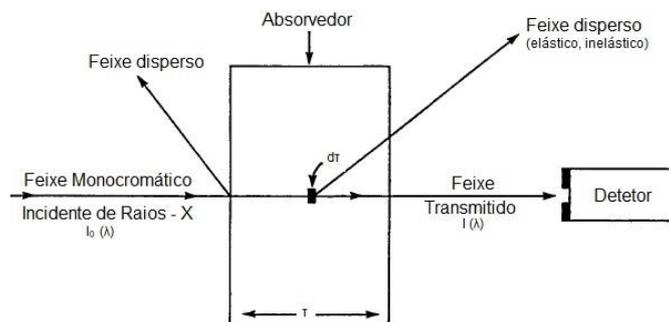


Figura 3.1 - Processos de absorção de raios X (adaptado de [20]).

Entende-se por difração a dispersão coerente da radiação pelas amostras, formando interferências construtivas, representadas na Figura 3.2, em ângulos específicos de forma conciliada. A difração de um feixe monocromático causado por um cristal pode resultar em diferentes formas e em diferentes planos cristalográficos, uma vez que átomos constituintes do mesmo cristal têm diferentes relações devido à configuração tridimensional [20].

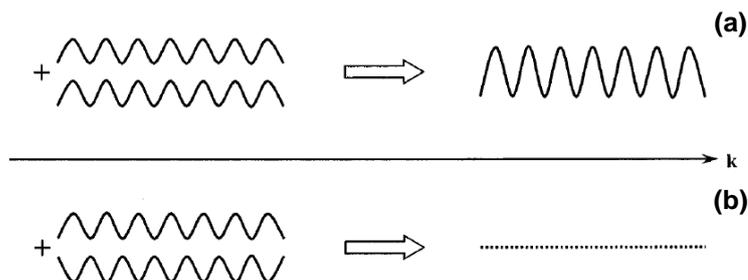


Figura 3.2 - Representação de interferências (a) construtivas e (b) destrutivas [21].

A relação de Bragg descreve que os raios incidente e o refletido pertencem ao mesmo plano e que, por isso, a distância entre os vários planos cristalográficos (d) é dada pela relação do comprimento de onda dos Raios X (λ) e o ângulo de incidência (θ) [20], apresentada na Equação 3.1.

$$\lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (\text{Equação 3.1})$$

A maior parte dos materiais existentes são constituídos por mais do que um cristal, sendo designados por agregados policristalinos, com diversas orientações possíveis. Quando um material deste tipo é atingido por um feixe de Raios X, a difração que ocorre para cada plano tem um ângulo θ característico, gerando um padrão específico [20].

A identificação dos picos de difração depende da distância dos planos cristalográficos, que é função do tamanho e forma da célula. Uma vez identificados e localizados os picos, a sua intensidade também é analisada. Este fator depende da capacidade de difração dos elétrons, assim como dos efeitos de interação que ocorrem a partir da distribuição dos elétrons na nuvem [20]. Os resultados são obtidos na forma de um difratograma, que corresponde à representação da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência do feixe de Raios X. A informação retirada da análise é do tipo qualitativo uma vez que permite inferir sobre as fases presentes na amostra. Porém, efetuando um tratamento dos dados recolhidos, é possível determinar de forma quantitativa a composição da amostra [20,21].

A utilização desta técnica está associada a vantagens, como a rapidez da análise, e desvantagens como a dependência da sua eficácia com o teor de cristalinidade da amostra. O maior custo está associado à energia necessária para gerar a radiação ($\approx 2,0$ kW/h) e ao custo dos consumíveis, nomeadamente o tubo de Raios X (≈ 8000 €/6000 h). O preço de cada análise ronda os 55€(+IVA)/hora [22].

Nos subcapítulos seguintes é feito um resumo do que tem sido reportado na literatura relativamente a diferentes amostras, com o intuito de compreender qual a influência dos ligantes e ativadores ou compostos adicionados (*Lig*), assim como a influência de outras variáveis (quantidade presente de ligante no sistema de GBFS/CAC (% *wt*), razão de água/ligantes (*w/b*), temperatura (*T*), composição química de GBFS/CAC (*x*), tempo de cura (*t*)) através das fases encontradas em sistemas constituídos com os dois principais tipos de ligantes considerados neste estudo: as escórias e o CAC.

3.1.1 Escórias

Especialmente na área dos materiais cimentícios, como as argamassas, a técnica XRD é extremamente útil uma vez que permite determinar qual a quantidade e constituição da parte cristalina dos sistemas em estudo. A presença de determinadas fases depende das reações de hidratação, um processo determinante para as características que o material irá apresentar.

Os difratogramas obtidos nas análises XRD são constituídos por diversos picos, de diferentes intensidades de forma que, dependendo do seu tratamento, a sua leitura e análise pode ser significativamente facilitada. Uma forma de avaliar quantitativamente a composição da amostra

analisada pode passar pela apresentação dos resultados em diagramas circulares. Caso o interesse passe pela monitorização e análise de fases específicas, as opções de tratamento de dados podem ser a eliminação do ruído (isolando os picos desejados) e o estreitamento da gama de leitura. Exemplos dessas metodologias estão representadas na Figura 3.3.

Porém, é de salientar que o tratamento de dados requer a consulta de bases de dados específicas e de acesso limitado, assim como de especialistas.

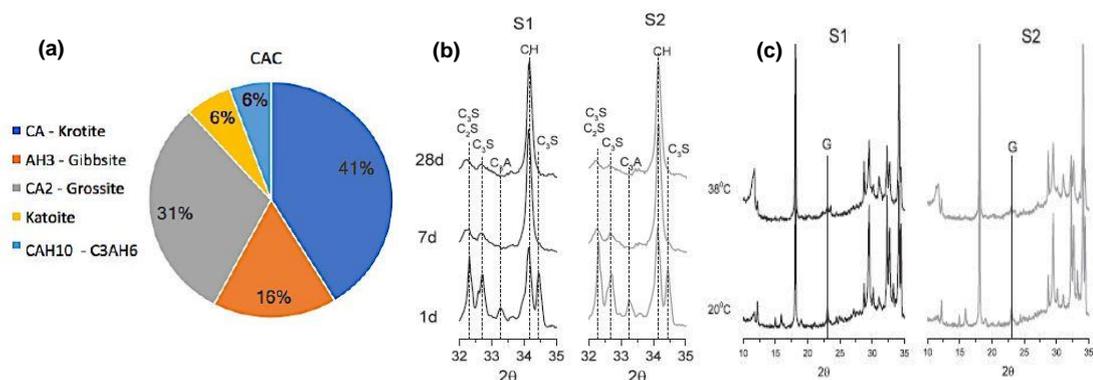


Figura 3.3 - Diferentes tratamentos de resultados de análises XRD. (a) - Digrama Circular para sistema de CAC [3]; (b)- Picos de fases específicos para diferentes tempos para sistema de escórias:OPC [23]; (c) - Evolução de picos de fase específica para diferentes temperaturas de escórias:OPC [23].

Apresenta-se na Tabela 3.1 um resumo dos resultados obtidos pelos difratogramas XRD relativamente à influência das variáveis referidas acima na hidratação de sistemas maioritariamente constituídos por escórias de alto forno e cimento Portland.

Os trabalhos mencionados na Tabela 3.1 evidenciam a utilidade desta técnica, já que mostram ser concordantes entre si e também conclusivos no que diz respeito à composição do sistema base (GFBS e OPC), uma vez que revelaram a presença das mesmas fases: portlandite (CH), etringite (AFt), monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), gehlenite, calcite (Cc), belite (C₂A) e alite (C₃A).

Tabela 3.1 - Tabela resumo com resultados de XRD para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de escórias.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|--------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| GBFS + OPC (<i>T</i> ; <i>x</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Maior teor em alumina traduz-se numa presença menor de portlandite (CH), (escória mais reativa); • A <i>T</i> mais elevadas, os picos de etringite (AFt) são menores para ambos os sistemas, isto é, são independentes de <i>x</i>. De notar que a temperatura favorece a evolução de etringite (AFt) para monossulfatoaluminato de cálcio hidratado (AFm). | [23] |
| GBFS + OPC (<i>T</i> ; <i>x</i> ; % <i>wt</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Foram identificadas as fases de portlandite (CH), etringite (AFt) e aluminato de ferro não reagido em todos os sistemas, independentemente de <i>T</i> ou <i>t</i>. Na presença de escórias foi ainda detetada a fase hidrotalcite (Ht); • A fase AFm não foi identificada (pelo baixo teor de alumina na escória); • Para <i>T</i> mais elevados, verifica-se um aumento dos picos de Ht e uma diminuição dos picos de CH; • Os resultados revelaram-se semelhantes para as duas quantidades de escória substituídas. | [24] |
| GBFS + OPC+ (Anidrite) (% <i>wt</i> , <i>x</i> ; <i>t</i> ; <i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • A presença de escória acelera a reatividade da alite (C₃S), e inibe a reatividade de belite (C₂S) e reduz o teor de AFt; • Composições mais ricas em alumina aceleram reação da alite; • A presença de sulfato traduz-se num teor de etringite maior, que não evoluiu para AFm, e atrasa reação da alite. | [25] |
| GBFS + OPC (anidrite/KOH) (<i>x</i> ; <i>t</i> ; <i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Foram identificadas as mesmas fases para ambas as escórias: etringite (AFt), hidrotalcite (Ht), gesso (C\$), monossulfatoaluminato de cálcio hidratado (AFm); • Maior teor em alumina forma mais etringite e menos gesso secundário; • A adição de sulfato de cálcio (anidrite) e KOH ao sistema menos reativo revelou um aumento do teor de etringite. | [26] |
| GBFS + OPC + (Sulfato de cálcio/sódio) (<i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Para todos os sistemas (sulfato de cálcio como anidrite/gesso e sulfato de sódio): Identificaram-se as fases gehlenite, portlandite (CH), calcite (Cc) e etringite (AFt); A formação de AFt verifica-se com picos de mais intensidade para amostras ativadas com sulfato de cálcio (anidrite/gesso) do que com sulfato de sódio; • Influência do sulfato de cálcio: com anidrite, o teor de etringite (AFt) aumenta; com gesso, o teor de AFt diminui, sugerindo a sua reação. | [27] |
| GBFS + OPC (Sulfato de cálcio) (<i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Com gesso hemi-hidratado, verifica-se que este é totalmente hidratado nas primeiras 24 horas (são visíveis picos de gesso), com anidrite, existem picos de gesso após 24 h e picos de anidrite aos 7 dias, sugerindo que a hidratação da mesma é mais lenta do que a do gesso hemi-hidratado; • A formação de AFt é observável nos dois sistemas, sendo que no caso da anidrite, a intensidade dos picos é maior. | [28] |
| GBFS+(OPC+Cal) (<i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Em todas as amostras a fase principal identificada é etringite (AFt), tendo-se verificado a presença de anidrite livre no sistema em todas a mostras também; • Com a adição de OPC identificou-se a formação de CH e, mais tarde também com a adição de Cal. • As fases formadas evoluem ao longo do tempo, sendo a etringite a principal fase presente. | [5] |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; *x* – Composição química do ligante principal; % *wt* – Quantidade de ligante principal no sistema; *Lig* - Presença e/ou variação de ativadores.

3.1.2 Cimento de Aluminato de Cálcio

Nos sistemas compostos por cimento de aluminato de cálcio (CAC), a maioria dos trabalhos reportados na literatura têm como principal objetivo o estudo e a tentativa de evitar o fenômeno da conversão, uma vez que este influencia as propriedades do material ao longo do tempo.

De modo a compreender qual o comportamento do CAC na presença de diferentes compostos (por exemplo: fosfatos, ácido láctico e ácido cítrico, crômio hexavalente ou ainda o efeito da alumina) e em várias condições, diferentes autores usaram a XRD como uma das técnicas de análise. De realçar, que alguns destes sistemas não são constituídos apenas por CAC, mas também por OPC.

Tal como para as escórias, verifica-se que a utilização desta técnica é extremamente útil para a compreensão dos fenômenos de hidratação nos sistemas constituídos por CAC, uma vez que a partir da mesma, é possível identificar as fases cristalinas presentes e, portanto, identificar os produtos de reação formados, assim como os que não reagiram.

Para o caso particular do sistema de CAC e fosfatos [29], os difratogramas obtidos encontram-se representados na Figura 3.4 [29], cujo tratamento de dados consiste no isolamento dos picos das fases mais presentes, ao longo do tempo. Para este caso, ao contrário do que se verifica na amostra não modificada, o tempo de cura não afeta o comportamento do sistema, uma vez que, ao longo do tempo, os picos identificados são os mesmos e de mesma intensidade, evidenciando que o sistema não sofreu o fenômeno de conversão [29].

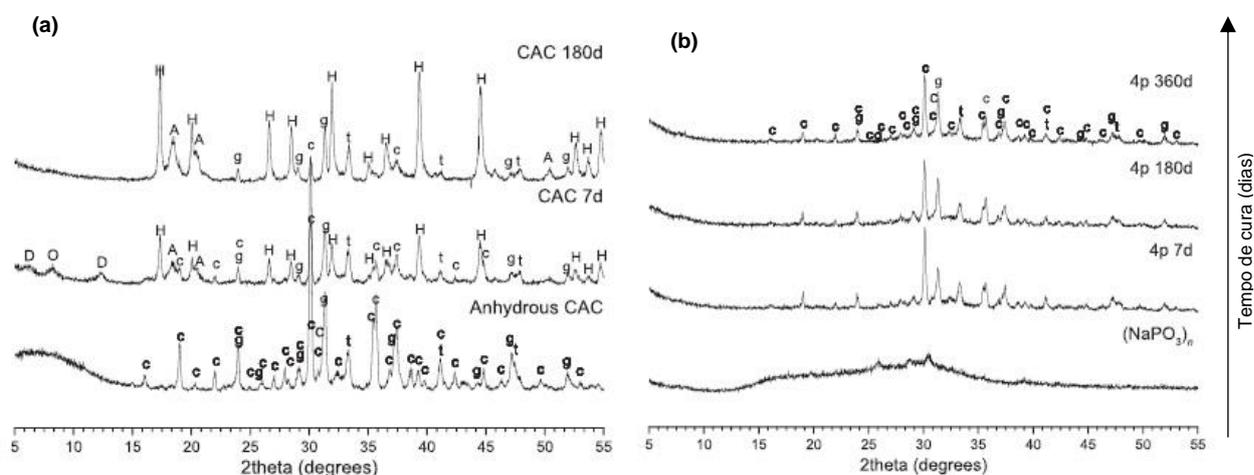


Figura 3.4 - Difratogramas para (a) amostra de CAC não modificada e (b) amostra modificada com fosfatos (adaptado de [29]).

Legenda: c – monoaluminato de cálcio; g – gehlenite; t – titanato de cálcio; D – CAH_{10} ; O – C_2AH_6 ; H – C_3AH_6 e A/AH₃ – gibbsite.

Apresenta-se na Tabela 3.2, um resumo das variáveis avaliadas e da respetiva influência na hidratação do sistema, através dos resultados obtidos por XRD.

Depois de analisados os diferentes difratogramas dos vários sistemas, conclui-se que não é possível fazer uma comparação entre os mesmos devido à sua variedade. No entanto, para todos eles, a técnica XRD é importante para a compreensão do sistema em estudo, através da identificação de fases, tal como se verifica nos sistemas com base em escórias.

Tabela 3.2 – Tabela resumo com resultados XRD para diferentes trabalhos reportados a literatura para sistemas de CAC.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CAC + Fosfatos (t) | <ul style="list-style-type: none"> • Não se verifica a existência de picos de fases metaestáveis nem de quaisquer produtos convencionais; • A formação de polifosfato, devido à adição de fosfatos ao sistema, evita a precipitação dos produtos convencionais. | [29] |
| CAC + Ácido láctico (t) | <ul style="list-style-type: none"> • Adição de ácido láctico leva a um aumento de portlandite (CH) e diminuição de etringite (AFt), as fases principais; com o aumento do tempo de cura, os picos de AFt diminuem. | [30] |
| CAC + Ácido cítrico (t) | <ul style="list-style-type: none"> • O aumento da concentração de ácido cítrico, aumenta a formação de etringite (AFt) e diminui a formação de portlandite (CH). | [30] |
| CAC + Crómio hexavalente (x; t) | <ul style="list-style-type: none"> • Para ambos os sistemas (CAC com maior teor em hematite (Fe₂O₃) ou com maior teor em sílica): <ul style="list-style-type: none"> - As fases identificadas foram aluminato de cálcio (CA), C₁₂A₇, CAH₁₀, C₂AH₆, AH₃ e C₃AH₆; - A presença de crómio diminui o consumo de CA, diminui a formação de C₃AH₆ e aumenta a de AH₃; - O aumento do tempo de cura aumenta a formação de AH₃; - Os picos das fases metaestáveis são mais intensos para maiores quantidades de crómio. | [31] |
| CAC + Alumina (x) | <ul style="list-style-type: none"> • Maior quantidade de alumina: Formação de maiores quantidades de C₃AH₆ e diminuição de C-S-H. | [32] |
| CSA + OPC/ CSA + CAC (t; Lig) | <ul style="list-style-type: none"> • Fases não hidratadas características dos cimentos de sulfoaluminato de cálcio (ye'lemite, belite, calcite, anidrite e dolomite) também se verificam presentes quando CAC ou OPC são adicionados. • Os picos de anidrite e de ye'lemite diminuem ao longo do tempo, enquanto o pico de etringite aumenta em todos os sistemas. • Presença de CAC: - Aumenta o pico de etringite às 2 horas mas após 7 dias é menor. • Presença de OPC: - O pico de etringite é significativamente maior, para todos os tempos de hidratação. | [33] |

Legenda: t – Tempo de cura; x – Composição química do ligante principal; Lig - Presença e/ou variação de ativadores.

(continuação da Tabela 3.2)

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| CAC + Escórias / CAC + diatomite; (Lig: Na ₂ SO ₄ ou NaOH)) | <ul style="list-style-type: none"> No sistema com escória: com sulfato de sódio, identificaram-se bayerite, AFt e a fase U³; com hidróxido de sódio, observou-se katoite (forma-se em concentrações mais alcalinas). No sistema com diatomite: com sulfato de sódio, observaram-se as mesmas fases que no sistema com escória; com hidróxido de sódio: não se formou katoite, apesar da alcalinidade ser semelhante. | [34] |
| CAC+OPC+CSA. (T; Lig: anidrite ou gesso hemi-hidratado)) | <ul style="list-style-type: none"> Ativação com anidrite: <ul style="list-style-type: none"> - Identificou-se alite, belite, gibsite, fases C-A-H e stratlingite. - A fase CA foi completamente consumida a todas as T; - AFt é a fase cristalina predominante a T baixas, sendo parcialmente substituída por AFm. Ativação com gesso hemi-hidratado: <ul style="list-style-type: none"> - Identificou-se a fase etringite, a ambas as temperaturas. O pico de AFm é mais baixo. - A presença de CA é detetada, e não são detetados picos de AH₃ e de stratlingite. | [35] |
| CAC + Escória (% wt; T) | <ul style="list-style-type: none"> Aumento de escória leva a uma diminuição de C₃AH₆ e de AH₃ (forma-se stratlingite); Aumento da temperatura aumenta o teor das fases mencionadas acima; Identificação de picos com pouca intensidade de C-S-H, que aumentam com a temperatura; Identificação de CaCO₃ e de hidrotalcite na presença de escória. | [36] [37] |
| CAC+OPC+Gesso (T, t) | <ul style="list-style-type: none"> Identificaram-se fases não hidratadas características tanto do CAC como de OPC; Verificou-se a formação de AFt (fase principal), de CH, gibsite e de AFm. Estes picos diminuem (ou mantêm-se constantes) com o tempo de hidratação e aumentam com a temperatura. A presença de outros minerais como a calcite e gehlenite também foi identificada para os dois tempos de hidratação. | [6] |

Legenda: T – Temperatura; t – Tempo de cura; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema; Lig- Presença e/ou variação de ativadores.

³ Fase U (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·0,5NaSO₄·15H₂O) é um tipo de estrutura AFm, tendo sido primeiro mencionada por Dosch et al. e depois por Li et al. [34]

3.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Entende-se por análise térmica o estudo do efeito da temperatura no comportamento de uma amostra. A técnica a utilizar varia caso se queira caracterizar a amostra quantitativa ou qualitativamente, sendo que as medições são geralmente contínuas [38]. O resultado obtido pode ser apresentado na forma de curvas com picos, mudanças de declive e/ou descontinuidades, sendo que estão relacionados com os eventos térmicos ocorridos na amostra estudada. A variedade das técnicas abordadas reside essencialmente nas propriedades físicas medidas [39].

A análise térmica e, conseqüentemente, as técnicas abordadas de seguida, têm uma aplicação variada nas mais diversas áreas, nomeadamente: polímeros, farmácia, química (orgânica e inorgânica), alimentar e compósitos [40]. Contudo, como referido anteriormente, o foco principal neste trabalho consiste nos dois ligantes, as escórias e o cimento de aluminato de cálcio.

3.2.1 Análise Térmica Diferencial

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica qualitativa de aplicação mais simples, na qual é medida uma diferença de temperaturas, ΔT , entre a amostra e o material de referência, enquanto ambos são sujeitos a uma taxa de aquecimento [39]. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos diferentes, cada um na respetiva cavidade do suporte que é aquecido no forno. É de realçar que a escolha do material que constitui o cadinho tem que respeitar determinados requisitos, tais como: deve ser inerte (como por exemplo a alumina ou a platina) e deve ter em conta que a sua principal função é dissipar o calor. O suporte, que se encontra entre a amostra e o bloco, é um material com uma condutividade térmica baixa para assegurar um sinal de temperatura adequado durante a medição [39].

Através destas análises é possível verificar se existiu uma libertação ou uma absorção de calor por parte da amostra. Para isso, analisam-se as curvas obtidas de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), sendo último aplicado nos casos em que a análise seja isotérmica. ΔT é definida como a diferença de temperatura da amostra, T_s , e a temperatura de referência, T_r . Assim, caso ΔT se verifique negativa, o evento ocorrido é endotérmico e, caso contrário, exotérmico.

3.2.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é a análise térmica através da qual se estuda a variação da perda de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo [38]. Nem todas as alterações térmicas implicam uma variação de massa da amostra, como por exemplo, a fusão ou cristalização. No entanto, a oxidação ou a redução, traduzem-se em alterações na massa da amostra [38]. A TG é principalmente aplicada para caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica de materiais sob determinadas condições, assim como para estudar a cinética de processos físico-químicos que ocorrem na amostra em estudo [38].

A Figura 3.5 [38] resume o sistema utilizado numa análise TG. É utilizada uma balança térmica que consiste na combinação de uma microbalança eletrónica com um forno, um programador de

temperatura e um computador para o controlo da mesma. Desta forma, este sistema permite que a amostra seja simultaneamente pesada e aquecida ou arrefecida de forma controlada, assim como que os dados da massa e temperatura sejam registados [39,41].

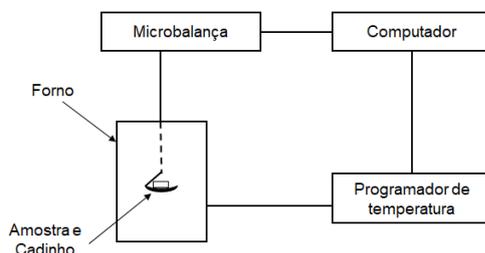


Figura 3.5 - Diagrama de uma balança térmica (adaptado de [38]).

A amostra é colocada num cadinho cujo ponto de fusão deve ser 173 °C superior ao da amostra, e não deve existir qualquer reação química entre os dois [38]. O forno deve conseguir atingir uma gama de temperaturas entre os 100-200 °C acima da temperatura pretendida, assim como atingir a temperatura de partida o rapidamente possível. Geralmente, os fornos atingem temperaturas até à ordem dos 1000 °C [39,41].

Depois de efetuada a análise, são obtidos termogramas que permitem relacionar a perda de massa com a temperatura ou o tempo de ensaio. A partir destas curvas é possível determinar um pico à qual a velocidade de decomposição é máxima, ao fazer a sua derivada. As curvas obtidas designam-se por curva diferencial termogravimétrica ou curva DTG [41].

Esta análise apresenta vantagens, como a capacidade de cobrir largas gamas de temperatura. Algumas desvantagens prendem-se com a necessidade de uma limpeza frequente do equipamento devido à libertação de resíduos para a balança e tubagens, assim como o grande consumo de gases [41]. No entanto, é uma técnica acessível e importante, uma vez que os dados obtidos permitem analisar diferentes parâmetros, como a quantidade de água ligada, através da perda de massa no geral, e a determinação de fases presentes, através da decomposição em regiões de temperatura específicas. Dependendo dos laboratórios e equipamento, o preço de cada análise pode variar, sendo que os valores encontrados rondam os 72 € (+IVA)/hora [42].

Nos subcapítulos seguintes apresenta-se uma compilação de resultados obtidos na literatura relativos a sistemas com base em escórias e com base em CAC, nos quais se estudou a influência de parâmetros, como a quantidade presente de ligante no sistema de GBFS/CAC (% wt), razão de água/ligantes (w/b), temperatura (T), composição química de GBFS/CAC (x), tempo de cura (t) assim como a presença de ativadores ou outros compostos (Lig).

3.2.2.1 Escórias

Nos sistemas constituídos por escórias, as técnicas de análise térmica (principalmente termogravimetria) são usadas para compreender qual a influência de diferentes parâmetros nas reações de hidratação. Nos trabalhos mencionados, a TG foi usada com dois objetivos: monitorizar a quantidade de portlandite e de água ligada, ou monitorizar a presença de outras fases dos sistemas. Este controlo foi conseguido a partir das perdas de massa em regiões características.

Dependendo do tratamento de dados, os resultados da monitorização da quantidade de portlandite e de água ligada face à alteração dos parâmetros em estudo, podem ser dispostos em tabela (Tabela 3.3) ou representados graficamente (Figura 3.6).

Tabela 3.3 - Tratamento de dados de TG relativos ao teor de água ligada dependendo dos parâmetros alterados, dispostos em forma de tabela (adaptado de [24]).

| Tempo de cura (dias) | OPC (Tal e qual) | OPC (Com GBFS (40 % wt)) | OPC (Com GBFS (80 % wt)) |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | <i>w/b = 0,30</i> | | |
| 2 | 9,8 | 6,6 | 4,4 |
| 7 | 11,3 | 8,9 | 7,5 |
| 28 | 12,6 | 11,7 | 9,1 |
| 90 | 14,3 | 12,5 | 9,4 |
| 360 | 16,2 | 14,9 | 10,7 |

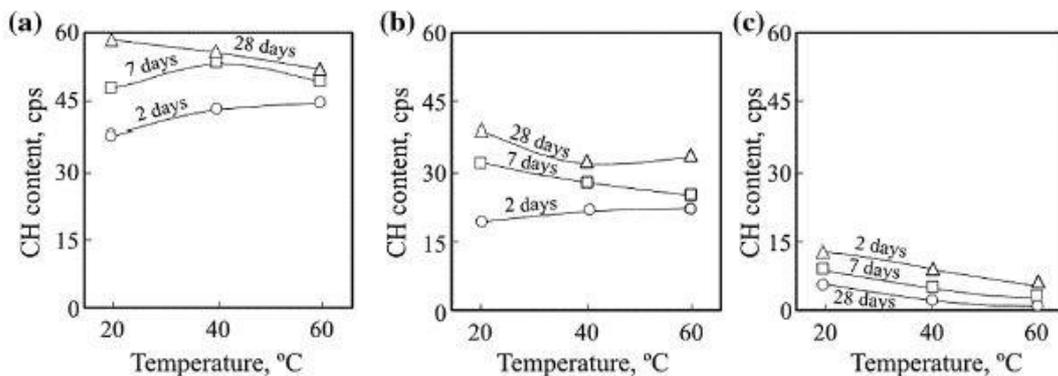


Figura 3.6 - Tratamento de dados TG relativos ao teor portlandite dependendo dos parâmetros alterados, dispostos em forma de representação gráfica [24].

Legenda: (a) Sistema de OPC tal e qual; (b) Sistema de OPC + 40 % wt GBFS; (c) Sistema de OPC + 80 % wt GBFS.

Os trabalhos mencionados com o objetivo da monitorização de água ligada, mostraram-se concordantes relativamente a algumas conclusões como o efeito da temperatura que aumenta o grau de hidratação e, conseqüentemente, aumenta o teor de água ligada, e o efeito da composição química da escória, pois quanto maior o teor em alumina, maior o teor de água ligada.

De acordo com a literatura [15], a decomposição das principais fases formadas ocorre em gamas de temperatura específicas, pelo que é possível identificar as mesmas através dos picos de perda de massa registados nos termogramas. Através da curva derivada é possível determinar a velocidade máxima de perda de massa, pelos picos obtidos. A Figura 3.7 serve como exemplo, sendo apresentada uma curva TG (a) e a sua derivada (b), para o sistema constituídos por escórias, OPC e sulfatos [27].

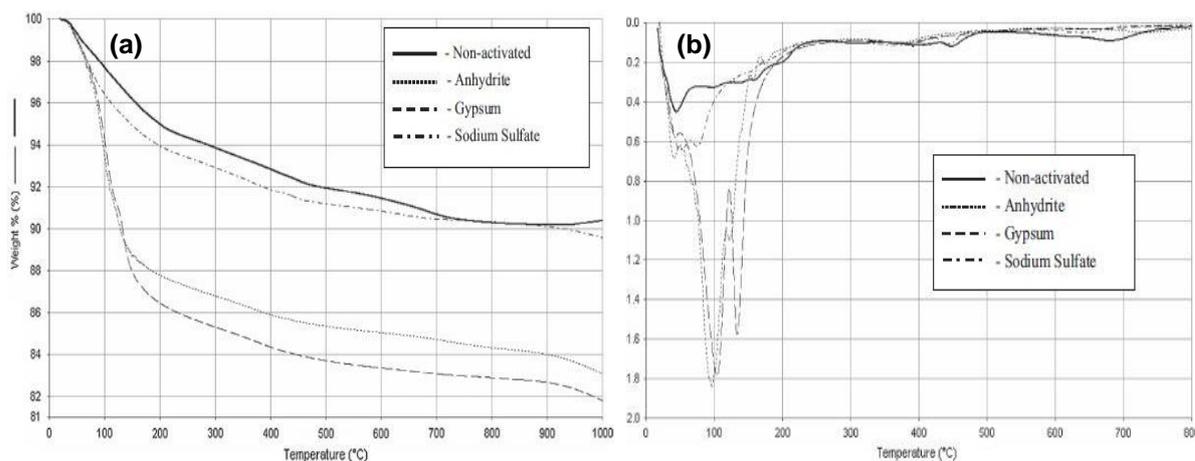


Figura 3.7 - Curvas (a) TG e (b) DTG para sistema constituído por escórias, OPC e sulfatos [27].

Na Tabela 3.4 são apresentados os valores característicos de temperatura relativos à decomposição das fases mais comuns presentes num sistema contendo escórias e OPC.

Tabela 3.4 - Valores característicos de temperatura para decomposição de fases em sistemas de escórias.

| Fases | Temperatura (°C) | Referência |
|----------------------|------------------|------------|
| AFt | 90-120 | [15] |
| C-S-H | 110-130 | [12,15] |
| CH | 450 | [15] |
| AFm; Hidrotalcite | 350 | [26] |
| Calcite | 600-700 | [15] |
| Gesso Hemi-hidratado | 140 | [27] |
| Dolomite | 530 | [26] |

Sendo a termogravimetria uma das técnicas mais utilizadas na área do cimento, encontra-se na Tabela 3.5, uma síntese dos resultados obtidos a partir de termogramas reportados na literatura. Estes ensaios foram realizados apenas tendo o sistema base como fator comum, isto é, sistemas constituídos por escórias e OPC. Algumas das condições foram alteradas de modo a compreender qual a influência das mesmas no processo de hidratação.

Verifica-se que as principais fases presentes nos sistemas referidos anteriormente correspondem a gesso, AFt, C-S-H, calcite e CH, o que está de acordo com os dados retirados das análises XRD, analisadas anteriormente. Uma vez que uma das principais fases formadas, C-S-H, não é cristalina, é difícil identificar a sua presença através de difração de Raios X. No entanto, uma vez que a sua presença é geralmente associada à presença de CH, e a sua decomposição ocorre a temperaturas características, a análise TG é útil para a identificação da mesma.

Tabela 3.5 - Tabela resumo com resultados de TG para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de escórias.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| GBFS + OPC (<i>T</i> ; <i>x</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Teor de CH: Aumenta com <i>T</i>, mas acaba por diminuir ao longo tempo (para <i>t</i> = 1 dia); Diminui com <i>T</i> (para <i>t</i> = 7 dias); É maior para escória mais pobre em alumina; Teor de água ligada: Aumenta com <i>T</i>; <i>t</i>, teor de alumina. | [23] |
| GBFS + OPC (<i>T</i> ; <i>t</i> ; % wt) | <ul style="list-style-type: none"> Teor de CH: Aumenta com <i>T</i>, sendo o teor máximo desta fase atingido aos 40 °C, diminuindo depois com <i>T</i> (para <i>t</i>=7 dias); Após 7 dias, depende de % wt.; Teor de água ligada: Aumenta com <i>w/b</i>; <i>T</i>; Para <i>t</i> = 7 dias, quanto maior <i>T</i> e % wt, maior o teor de água ligada; Após 7 dias, depende de % wt e de <i>T</i> em simultâneo. | [24] |
| GBFS + OPC (Ativador) (<i>x</i> ; <i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Teor de CH: Diminui com o teor de alumina da escória e com a adição de ligante (gesso); Teor de água ligada: Diminui com a presença de escória no sistema; Escória rica em alumina forma mais água combinada. | [25] |
| GBFS + OPC (<i>T</i> ; <i>w/s</i> ; <i>x</i> ; % wt) | <ul style="list-style-type: none"> Teor de CH: Diminui com % wt; Teor de água ligada: Diminui com % wt; Aumenta <i>T</i>, <i>t</i>, e <i>w/s</i> e <i>x</i>. | [43] [44] |
| GBFS + OPC (<i>x</i> ; <i>t</i> ; <i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Identificaram-se, em todos os sistemas, traços de:AFt, AFm, gesso e anidrite, calcite, dolomite, Ht e C-S-H; Teor de água ligada: Aumenta com teor de alumina (para <i>t</i> = 1 dia); Para <i>t</i> = 7 e 28 dias, valores são comparáveis para ambos os sistemas; A presença de ativador traduz-se numa perda maior de massa. | [26] |
| GBFS + OPC (Na ₂ SO ₄ ou NaOH) (<i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Teor de CH: Aumenta com <i>T</i>, mas acaba por diminuir ao longo tempo (para <i>t</i> = 1 dia); Diminui com <i>T</i> (para <i>t</i> = 7 dias); É maior para escória mais pobre em alumina; Teor de água ligada: Aumenta com <i>T</i>; <i>t</i>, teor de alumina. | [27] |
| GBFS + OPC (Anidrite ou gesso) (<i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Sem ativador: - Pequenas quantidades de CH e de calcite identificadas (valores semelhantes para amostras ativadas com sulfato de sódio); Com Anidrite ou gesso: Há decomposição de AFt; e o pico de gesso é maior quando o ativador é gesso, já que se encontra em excesso. | [45] |
| GBFS + OPC (<i>T</i> , % wt) | <ul style="list-style-type: none"> Teor de CH: - Aumenta para <i>t</i> = 2 dias, depois diminui; Teor de água ligada: Diminui com a % wt e aumenta com <i>t</i> e <i>x</i>. | [46] |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; *x* – Composição química do ligante principal; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema; *w/b* – Razão de água/ligantes; *Lig* - Presença e/ou variação de ativadores.

3.2.2.2 Cimento de Aluminato de Cálcio

Tal como referido no subcapítulo de difração de Raios X, nos sistemas de cimento aluminato de cálcio, os resultados obtidos para as análises térmicas não são comparáveis devido à variedade dos compostos presentes nos sistemas em estudo. No entanto, os resultados mostram-se concordantes com os difratogramas obtidos para cada amostra.

Tomando como caso particular o sistema com base em CAC e a adição de fosfatos ao mesmo [29], cujos termogramas estão representados na Figura 3.8, é visível que o comportamento do sistema apenas com CAC e do sistema modificado com fosfatos é bastante diferente, podendo inferir-se que o fenómeno da conversão foi inibido.

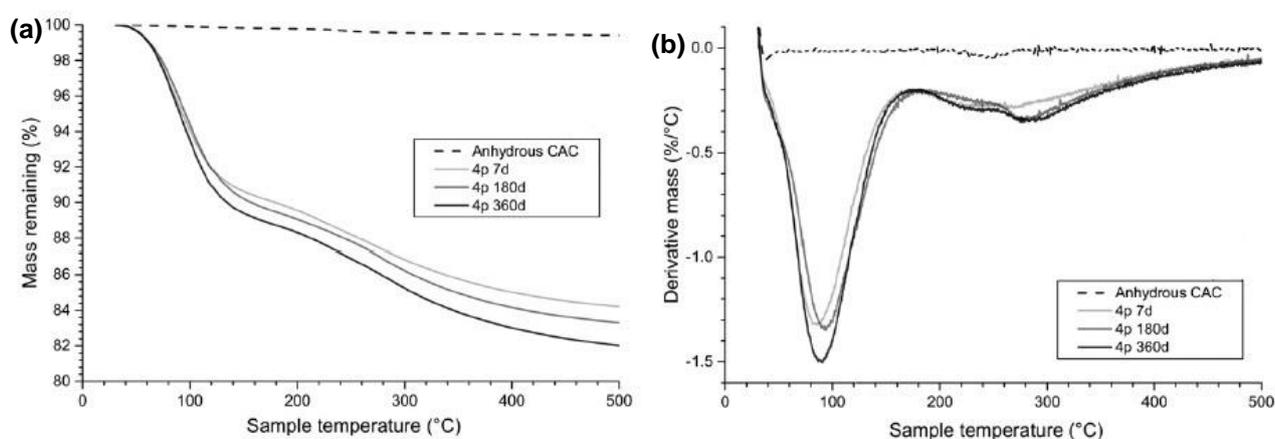


Figura 3.8 - Curvas (a) TG e (b) derivada DTG para o sistema constituído por CAC e modificado com fosfatos [29].

Na Tabela 3.6 são apresentados os valores característicos de temperatura relativos à decomposição das fases mais comuns presentes num sistema contendo CAC.

Tabela 3.6 - Valores característicos de temperatura para decomposição de fases em sistemas com CAC.

| Fases | Temperatura (°C) | Referência |
|--------------------------------|------------------|------------|
| CAH ₁₀ | 100-200 | [12] |
| C ₂ AH ₈ | 100-200 | [12] |
| C ₃ AH ₆ | 250-300 | [12] |
| AH ₃ | 250-330 | [12] |
| C ₁₂ A ₇ | 550 | [16] |

Nota: Algumas fases presentes na Tabela 3.4 também se formam em sistemas constituídos por CAC (nomeadamente C-S-H, AFt, Gesso hemi-hidratado).

Relativamente a sistemas com CAC na sua constituição, são apresentados de forma sucinta na Tabela 3.7 os resultados obtidos por termogravimetria recolhidos de alguns dos trabalhos reportados na literatura.

Tabela 3.7 - Tabela resumo com resultados TG para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de CAC.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CAC + Fosfatos (<i>t</i> ; % wt) | <ul style="list-style-type: none"> A amostra não modificada revela perdas de massa a temperaturas correspondentes às fases CAH₁₀, C₂AH₆, C₃AH₆ e AH₃. Para maiores tempos de hidratação, decomposição das fases metaestáveis não é identificada; Para a mostra modificada, o comportamento é diferente uma vez que as perdas de massa são correspondentes à água estrutural e/ou decomposição de fases amorfas presentes no sistema. A altas temperaturas, a perda de massa corresponde à decomposição de AH₃. A gama de temperaturas a que ocorre a perda de massa sugere baixa cristalinidade. O tempo de cura não afeta o comportamento do sistema, havendo apenas uma decomposição mais intensa de AH₃. | [29] |
| CAC + Crómio Hexavalente (<i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> O aumento do teor de crómio traduz-se numa diminuição do grau de hidratação uma vez que a perda de massa observada é menor, principalmente nas regiões de C₃AH₆ e AH₃. | [31] |
| CSA + OPC CSA + CAC (<i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> O teor de etringite aumenta ao longo do tempo, sendo maior para o sistema CAC-CSA nos estágios de hidratação iniciais. No sistema ternário (CSA+OPC+CAC), o teor de etringite é sempre maior; O teor de gibsite é maior para os sistemas com CAC e com CAC-OPC; A água ligada aumenta ao longo do tempo, diminuindo a porosidade, para todas os sistemas. | [33] |
| CAC + Escória (<i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Verificou-se perda de massa na região de temperaturas correspondente à fase stratlingite, nos dois sistemas. | [37] |

Legenda: *t* – Tempo de cura; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema.

3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria corresponde à medição de calor, ou seja, da quantidade de energia trocada entre dois meios, num determinado intervalo de tempo na forma de fluxo de calor. Essa medição pode ser efetuada em equipamentos diferentes, dependendo da área de estudo e da amostra [47].

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica quantitativa, ao contrário do DTA, na qual a amostra e referência são sujeitas a uma taxa de aquecimento, numa atmosfera específica. O fluxo de calor é registrado em função da temperatura ou do tempo, enquanto a temperatura da amostra está programada [41,48].

Existem dois tipos de DSC, que dependem na disposição dos elementos do equipamento. No DSC por fluxo de calor, tanto a amostra como a referência estão no mesmo forno que contém pelo menos um termopar para cada cadinho. Quando ocorrem transições de fase na amostra, é criada uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência; esta é medida e, posteriormente, convertida em fluxo de calor. Uma vez que a energia fornecida é a mesma para os dois cadinhos, a taxa de aquecimento de cada um será diferente devido às transições sofridas, pelo que essa diferença diminui com o aquecimento contínuo quando o sistema chegar a um equilíbrio [41,48].

Por outro lado, no DSC por compensação de energia, a amostra e a referência estão em dois fornos semelhantes independentes, com pelo menos um termopar por forno. Neste caso, quando a amostra sofre uma alteração de temperatura provocada por uma transição, a energia (calor) fornecida ao forno da referência é ajustada de modo a que ambos os cadinhos sofram aquecimento à taxa de aquecimento programada. Este tipo de medição é mais sensível, pelo que é mais vantajosa quando comparada com o DSC por fluxo de calor [41,48].

Apesar da configuração do equipamento ser diferente para cada tipo de análise, a unidade é composta pelos mesmos elementos nomeadamente o forno, elementos de medida e monitoração como termopares ou sondas. Além disso, a gama de temperaturas atingidas também é semelhante, atingindo os 700 °C [41,48]

Tal como a termogravimetria e a difração de Raios X, o DSC é uma técnica bastante aplicada na área dos materiais cimentícios uma vez que os resultados obtidos, nomeadamente fluxo de calor em função do tempo, são uma ferramenta útil para a compreensão do processo de hidratação.

A utilização desta técnica não é tão comum quando comparada com as outras análises térmicas, porque a gama de temperatura possível não é tão larga como na TG. Porém, tem-se revelado uma alternativa interessante para os estágios iniciais da hidratação, onde a gama de temperatura necessária é menor, permitindo uma melhor resolução de sinal e, portanto, resultados mais conclusivos.

No levantamento bibliográfico realizado, foram alteradas diferentes variáveis nos trabalhos realizados, nomeadamente, a quantidade presente de ligante no sistema de GBFS/CAC (% wt), a razão de água/ligantes (w/b), a temperatura (T), a composição química de GBFS/CAC (x), o tempo de cura (t) e a ativação com diferentes ativadores ligantes (Lig), de modo a compreender a sua influência.

3.2.3.1 Escórias

São apresentados na Tabela 3.8 alguns trabalhos reportados na literatura nos quais se verifica a utilização da técnica DSC para os sistemas compostos por escórias.

Tabela 3.8 - Tabela resumo com resultados DSC para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas com base em escórias.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| GBFS+OPC (<i>T</i>) | <ul style="list-style-type: none"> O aumento da temperatura resulta num maior grau de hidratação nos estágios iniciais de hidratação, uma vez que o calor de hidratação aumenta. No entanto, a entalpia para cada mistura mostrou-se semelhante, mostrando uma extensão de reação semelhante. Os picos correspondentes à formação de C-S-H e de AFt ocorrem a tempos de hidratação menores, para temperaturas mais elevadas; A formação de fases monossulfato verificou-se apenas a baixas temperaturas, o que significa que essa evolução ocorre mais cedo para altas temperaturas, não sendo possível detetar picos separados. Uma escória mais rica em alumina revela uma evolução do fluxo de calor maior para ambas as temperaturas, o que mostra o maior grau de reatividade da mesma. | [23] |
| GBFS+OPC (<i>x; t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> O sistema de maior reatividade caracteriza-se pela presença de um período de dormência curto, relativamente ao sistema menos reativo. | [26] |
| GBFS+OPC (<i>x</i>) | <ul style="list-style-type: none"> Confirma-se que a escória com menos alumina é menos reativa devido ao atraso do pico do calor de hidratação quando comparado com a outra amostra. | [49] |
| GBFS+OPC (% wt) | <ul style="list-style-type: none"> O calor de hidratação diminui com o aumento de substituição da escória. | [46] |
| GBFS+OPC (<i>t, Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> O calor de hidratação diminui com o aumento do tempo de cura; A presença de ativadores provoca a existência de mais picos de hidratação, sugerindo a existência de mais reações; A variação dos valores dos calores de hidratação com a adição de diferentes ativadores não é linear. | [5] |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; *x* – Composição química do ligante principal; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema; *Lig* - Presença e/ou variação de ativadores.

Os trabalhos mencionados acima revelam-se tanto concordantes entre si como com os resultados obtidos pelas técnicas anteriores. A influência dos diferentes parâmetros apresenta comportamentos semelhantes, nomeadamente: o deslocamento dos picos do calor de hidratação com a quantidade de alumina e a diminuição do calor de hidratação com o aumento de escória.

3.2.3.2 Cimento de Aluminato de Cálcio

Relativamente a sistemas com CAC na sua constituição, são apresentados na Tabela 3.9 os resultados obtidos por calorimetria para alguns dos trabalhos reportados na literatura.

Apesar de não se revelar um técnica de uso recorrente, Baltakys *et al.* [32] optaram por aplicar a análise DSC no seu trabalho. As curvas obtidas encontram-se representadas na Figura 3.9 [32].

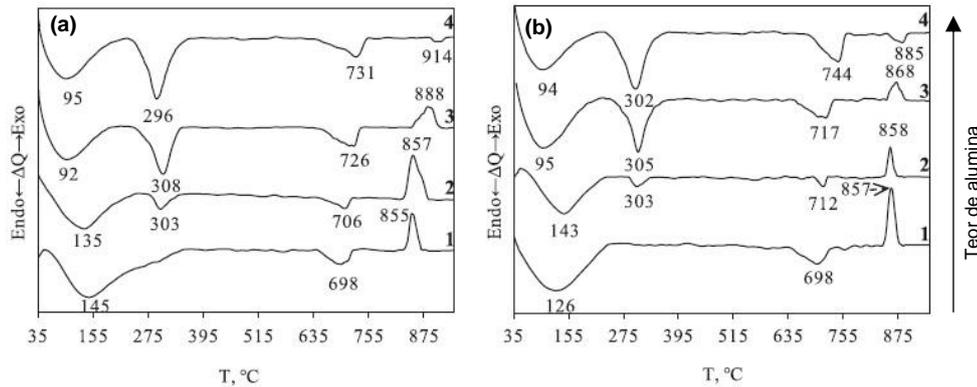


Figura 3.9 - Curvas DSC obtidas para o sistema CAC/OPC e diferentes quantidades de alumina para (a) 4 h de hidratação e (b) 8 h (adaptado de [32]).

Pela análise das curvas, verifica-se um comportamento semelhante e independente do tempo de hidratação. Para um tempo de 4 horas, a adição de alumina provoca um aumento de fases aluminatos de cálcio hidratados (C-A-H), uma vez que a entalpia de hidratação aumenta; no entanto, com a extensão do intervalo de tempo, o teor de alumina inibe a formação dessas fases. Em todas as amostras se verifica a ocorrência de dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro atribuído à desidratação de produtos, como C-S-H, e o segundo à desidratação de carbonato de cálcio. A temperaturas na gama dos 850-900 °C verificam-se eventos exotérmicos, associados à cristalização e formação da fase wallostonite [32].

Heikal *et al.*[36] usou DSC para obter termogramas relativos aos sistemas à base de CAC e dos sistemas à base de CAC e escórias, com diferentes teores de alumina para comparação. Verificou-se que, com a substituição do CAC por escória, as entalpias na região dos 100-110 °C diminuía, a qual corresponde às fases CAH_{10} e AH_3 . No entanto, com o aumento da temperatura, os picos para as amostras contendo escórias evidenciaram maiores picos de hidratação, sugerindo que, além da conversão, ocorre uma reação que, possivelmente, será de C-S-H. Todos os sistemas, *i.e.*, à base de CAC e CAC com escória, mostraram três picos, localizados no mesmo sítio; no entanto, apenas os sistemas com escória apresentaram o primeiro pico, na região dos 40-60 °C. O último pico, associado à decomposição de C_3AH_6 , na presença de escória, apresentou um valor de entalpia menor, sugerindo a diminuição da reação de conversão.

Tabela 3.9 - Tabela resumo com resultados obtidos por DSC para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas de CAC.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CAC + Crómio hexavalente (T, t) | <ul style="list-style-type: none"> A adição de crómio atrasa o processo de hidratação, uma vez que os eventos térmicos foram registados para um maior intervalo de tempo. | [31] |
| CAC + GBFS (% wt, x) | <ul style="list-style-type: none"> A adição de alumina influencia a quantidade de calor absorvido para diferentes tempos de hidratação. Para 4 horas, a formação de fases C-A-H aumenta, enquanto a tempos de 8 h é inibido. Os picos exotérmicos, associados à cristalização da fase wallostonite, deslocam-se para temperaturas mais elevadas em função da maior quantidade de alumina. | [32] |

Legenda: T – Temperatura; t – Tempo de cura; x – Composição química do ligante principal; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema.

(continuação da Tabela 3.9)

| | | |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| CAC+ OPC+ ativador (<i>T</i> ; <i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Para ambos os sistemas, o pico do calor de hidratação ocorre nas primeiras 24 h. • O sistema com anidrite mostra uma hidratação acelerada, uma vez que os picos aparecem mais cedo do que com gesso hemi-hidratado. | [35] |
| Escória (<i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • O pico de hidratação no sistema com escória ocorreu mais cedo que no sistema sem a presença destas. | [37] |
| CAC + OPC (+ anidrite) (% <i>wt</i> ; <i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Com a adição de CAC, o calor de hidratação nas primeiras horas aumentou, revelando uma reatividade maior. No entanto, este valor estagna, igualando-se ao valor do sistema de OPC tal e qual. Ao adicionar anidrite, o calor de hidratação inicial continua a ser maior, e vai aumentando continuamente. • Após 72 h, os valores do calor de hidratação sistema tal e qual e do sistema com anidrite são comparáveis, enquanto o sistema apenas com CAC apresenta um valor de entalpia de hidratação menor. | [50] |
| CAC+OPC+C\$ (<i>T</i> , % <i>wt</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Foi possível identificar fases características do OPC e do CAC; • Com o aumento da temperatura, os picos de desidratação das fases ocorrem a temperaturas mais elevadas, indicando a ocorrência de conversão das fases metaestáveis. | [6] |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; % *wt* – Quantidade de ligante principal no sistema.

O preço deste tipo de análise ronda os 72€(+IVA)/hora, sendo que pode variar, dependendo do laboratório e do equipamento [42]. Esta técnica está associada a vantagens, como a limpeza menos frequente do equipamento, uma vez que não existe a libertação de resíduos. Por outro lado, além da gama de temperaturas ser relativamente estreita e do elevado consumo de gases, muitas vezes o *intercooler* está geralmente associado ao equipamento (para arrefecer o equipamento e para atingir temperaturas baixas), este não pode trabalhar continuamente, sendo uma desvantagem [41].

3.2.4 Acoplamento de técnicas

As técnicas mencionadas anteriormente, DTA e DSC, podem ser acopladas com a TG para se obter uma análise mais completa, sendo uma vantagem. Além do fluxo de calor, é possível retirar informação acerca dos componentes voláteis envolvidos ou atribuir variações da massa a uma determinada transição [41,48]. No entanto, existem desvantagens associadas, pois na generalidade, este acoplamento implica que a configuração do equipamento (nomeadamente a balança) seja alterada. Além disso, a precisão dos termopares do DSC é comprometida uma vez que as gamas de temperatura usadas são maiores [48].

Embora não seja um acoplamento muito usado nos trabalhos anteriormente mencionados, esta análise foi aplicada em trabalhos anteriores [3–5], tanto para sistemas contendo escórias como por sistemas à base de CAC. É apresentado na Tabela 3.10, um resumo dos sistemas e resultados dos trabalhos anteriores, relativos aos termogramas TG/DSC obtidos para cada trabalho.

Tal como acontece na TG, o tratamento dos resultados obtidos pode ser disposto em curva com dados de todo o sistema ou representados graficamente relativamente apenas à água ligada, como ilustrado na Figura 3.10.

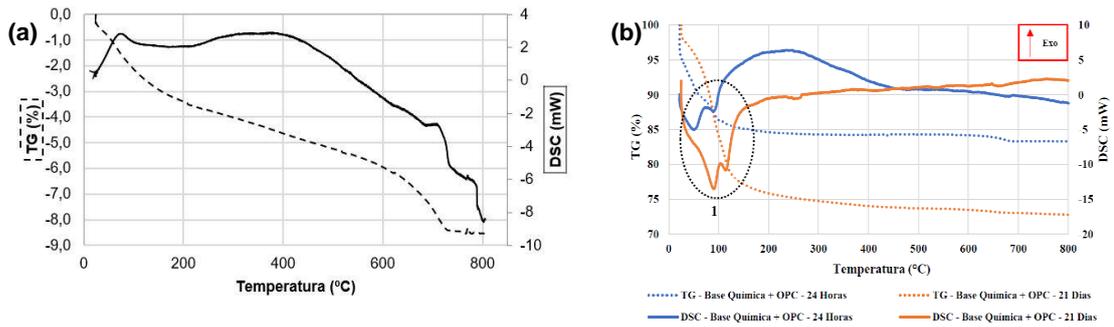


Figura 3.10 - Curvas TG/DSC de (a) um sistema contendo CAC e escórias [4] e (b) um sistema contendo escórias ativado com OPC [5]

Como se pode verificar pelos trabalhos anteriores [4,5], o acoplamento destas técnicas é muito relevante uma vez que, através dos termogramas obtidos, é possível relacionar de modo mais direto a curva do calor de hidratação com a curva da perda de massa, facilitando a identificação da hidratação/desidratação de fases a determinadas temperaturas.

Tabela 3.10 – Tabela resumos dos resultados TG/DSC obtidos em trabalhos anteriores.

| Sistema | Resultados | Referência |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| GBFS+ativador (<i>x</i> ; Lig) | <ul style="list-style-type: none"> Apesar da adição de diferentes ativadores, o comportamento dos dois sistemas verificou-se semelhante, tendo ambos revelado picos correspondentes à perda de água livre e à desidratação de AFt. | [5] |
| CAC+GBFS (<i>t</i> , % wt) | <ul style="list-style-type: none"> A presença de escória no sistema diminui o calor de hidratação e diminui a perda de massa, sugerindo que a presença de escória diminui o fenómeno de conversão. | [4] |

Legenda: *t* – Tempo de cura; *x* – Composição química do ligante principal; no sistema; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema; Lig- Presença e/ou variação de ativadores.

O preço desta análise ronda o mesmo preço das outras análises térmicas (72€(+IVA)/hora), sendo que pode variar consoante o laboratório e equipamento [42].

3.3 MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é uma das principais técnicas que se tem vindo a aplicar no estudo das estruturas e morfologias dos materiais. Nesta técnica, é utilizado um feixe de eletrões (primários), emitido pela coluna do microscópio, cuja função é varrer a superfície da amostra. Além da coluna, o microscópio é também constituído pelas lentes que focam o feixe emitido. Os eletrões, ao chocarem com a amostra sólida, podem ser refletidos ou absorvidos, produzindo vários sinais, dependendo das interações que ocorrem com os átomos da amostra. Esses sinais são detetados, amplificados e, posteriormente, convertidos num sinal visível [51–53].

Podem ser implementados diferentes modos de observação e/ou microanálise numa análise de microscopia eletrónica. No SEM, os modos mais frequentes envolvem a captura de eletrões retrodifundidos (BSE, do inglês *backscattered electrons*) e eletrões secundários (SE, do inglês *secondary electrons*). Relativamente à microanálise, a técnica mais usada é a espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (EDX ou EDS, do inglês *energy dispersive X-Ray analysis spectroscopy*) [53].

As interações que ocorrem entre os átomos e os elétrons podem ser divididas em duas categorias: elásticas ou inelásticas. As interações elásticas resultam do desvio do elétron incidente pelo núcleo do átomo da amostra (ou por elétrons da camada externa que tenham energia semelhante). A colisão é caracterizada pela mudança direcional do elétron, que é desviado com um grande ângulo. Para ângulos superiores a 90° , os elétrons desviados designam-se por elétrons retrodifundidos (BSE), e produzem um sinal útil para a formação da imagem, porque possuem alta energia. A intensidade de reflexão dos elétrons é proporcional ao número atômico das substâncias presentes na amostra e à densidade do mesmo. Geralmente, o modo BSE permite uma análise da densidade atômica [51,53].

Por outro lado, uma interação inelástica pode ocorrer entre elétrons primários ou elétrons e átomos da amostra, e resulta na transferência de energia do elétron do feixe primário para o átomo da amostra. Essa transferência de energia leva a uma excitação dos elétrons da espécie, originando elétrons secundários (SE). Este tipo de sinal é também útil para a formação da imagem, sendo utilizado principalmente para analisar o contraste topográfico, *i.e.*, a rugosidade e textura da superfície da amostra [51,53].

A utilização do EDX permite uma análise à composição elementar da amostra e pode ser feita de quatro modos: (i) modo pontual, em que se analisa um ponto da amostra; (ii) modo de área, em que se analisa a composição da área pretendida; (iii) modo de mapeamento, em que numa área de interesse é feito o mapeamento elementar de pontos, de forma a analisar a distribuição elementar; e (iv) modo de deslocamento linear, de forma a analisar a variação na concentração de um ou vários elementos ao longo de uma linha [53].

A análise EDX é baseada na detecção dos Raios X emitidos pela amostra, que são recolhidos por um detetor. Depois de convertidos, são exibidos como contagem, sendo que a mesma é proporcional à quantidade de elemento presente na amostra. Cada elemento possui uma emissão característica e uma posição energética característica, pelo que podem ser identificados mais do que um elemento em simultâneo na análise. Esta análise é do tipo quantitativo, uma vez que permite quantificar a composição elementar da amostra, enquanto o SEM é apenas qualitativo [53]. De notar que a análise por EDX é apenas feita à porção de amostra analisada por SEM e não à sua totalidade, pelo que o erro associado ao EDX é superior ao de outras técnicas analíticas, como por exemplo o ICP, que será brevemente discutido no capítulo 3.4.3.

Para uma amostra ser microscopicamente analisada, tem de ser eletricamente condutiva. Por isso, a preparação das amostras passa pelo revestimento das mesmas, sendo que este é feito por deposição CVD (do inglês *chemical vapour deposition*). A seleção do revestimento usado na amostra terá de ser feita de forma adequada para a análise pretendida, sendo os revestimentos mais comuns o ouro e o carbono [53].

Nos subcapítulos seguintes é feito um levantamento dos resultados obtidos a partir das análises feitas às imagens SEM, relativamente a trabalhos reportados na literatura. À semelhança dos subcapítulos anteriores, algumas variáveis, nomeadamente, a quantidade presente de ligante no sistema de GBFS/CAC (% *wt*), a razão de água/ligantes (*w/b*), a temperatura (*T*), a composição

química de GBFS/CAC (x), o tempo de cura (t) e a ativação com diferentes ativadores ligantes (Lig) foram estudados.

3.3.1 Escórias

Apresenta-se na Tabela 3.11 algumas conclusões retiradas das imagens SEM obtidas por BSE e/ou SE de diferentes trabalhos disponíveis na literatura.

Através da análise à Tabela 3.11, é possível verificar que a técnica foi aplicada com diferentes objetivos, tendo sido possível retirar informação distinta apesar do sistema base estudado ser o mesmo: escórias e OPC. Note-se que, dependendo da interação que ocorre entre os elétrons e a amostra, a imagem será de tipos diferentes (Figura 3.11), sendo possível analisar o sistema de diferentes pontos de vista, obtendo mais informação e, portanto, tornando-se uma técnica útil.

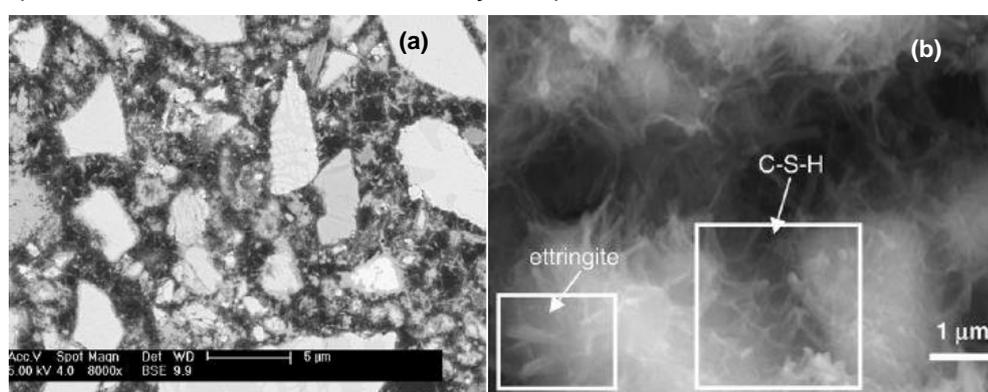


Figura 3.11 - Imagens SEM para amostra de sistema de GBFS:OPC com tempo de hidratação de 1 dia do tipo (a) BSE e (b) SE [26].

Analisando a Figura 3.11 [26], em que se estudou a influência do tempo de cura e a composição química das escórias na hidratação, verifica-se que as imagens do tipo BSE permite observar os grãos não reagidos, assim como a sua forma e disposição. Por outro lado, as imagens do tipo SE permitem observar em maior profundidade a morfologia das fases formadas, assim como a porosidade da amostra.

A utilização desta técnica surge, frequentemente, no seguimento das técnicas mencionadas anteriormente de modo a consolidar os resultados obtidos. Os principais objetivos passam pela análise da porosidade, por estar diretamente relacionada com o desenvolvimento da resistência do material. Por outro lado, relaciona-se com a reatividade do material, pela análise do grau de hidratação do material através da identificação do material que não reagiu, e também pela análise da distribuição das fases formadas. Relacionando os resultados recolhidos, e apesar destes terem sido obtidos em diferentes condições, mostram-se concordantes relativamente à influência de algumas variáveis, nomeadamente: as principais fases hidratadas identificadas são silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e etringite (AFt) [25–27,45]; a composição química mais rica em alumina traduz-se num grau de hidratação maior e porosidade menor [23,26,49].

Tabela 3.11 - Tabela resumo com resultados de SEM para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas com base em escórias.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| GBFS+OPC (<i>T</i> ; <i>t</i> ; <i>x</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • A <i>T</i> mais elevadas, o grau de hidratação da escória aumenta (independentemente de <i>t</i> ou <i>x</i>); • Para um <i>t</i> elevado, o grau de hidratação entre as duas escórias é semelhante; • Para <i>t</i> baixo, a porosidade é menor à temperatura mais elevada. No entanto, para um tempo de cura maior, a porosidade é menor a temperaturas menores; • Verifica-se o aumento do grau de hidratação e diminuição da porosidade, com aumento de do teor em alumina; | [23] |
| GBFS+OPC (<i>t</i> ; <i>x</i> ; <i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Morfologia: - CH é cinzento claro e C-S-H é cinzento escuro. • A presença de escória aumenta a porosidade comparando com sistema de OPC puro; • Tempo de cura aumenta: Porosidade do sistema diminui com fase C-S-H abundante. | [25] |
| GBFS+OPC (<i>t</i> ; <i>x</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Aumento do teor de alumina: Maiores quantidades de fases formadas para os mesmos tempos de cura; • Para os mesmos tempos de hidratação: <ul style="list-style-type: none"> - AFt: No sistema mais reativo dispõe-se de forma perpendicular em relação à superfície enquanto no sistema menos reativo se forma paralelamente e está presente em grupo em espaços vazios; - C-S-H: No sistema mais reativo apresenta-se em estrutura de rede; no menos reativo como camada fina; • Escória ativada: apresenta uma quantidade maior de etringite formada relativamente à escória não ativada. | [26] |
| GBFS+OPC+ativador: (<i>Lig</i> : CaSO ₄ , Na ₂ SO ₄) | <ul style="list-style-type: none"> • Identificou-se para todas as amostras: - C-S-H; AFt; Material que não reagiu • Com sulfato de sódio: Etringite com dimensões mais longas e aspeto de agulha, • Com sulfato de cálcio: Cristais de etringite de menor dimensão. | [27] |
| GBFS+OPC+ativador (<i>Lig</i> : Anidrite ou gesso hemi-hidratado) | <ul style="list-style-type: none"> • Com gesso hemi-hidratado: Presença de cristais de gesso comprimidos e dispersos e C-S-H interligado com o gesso; • Com anidrite: Cristais de gesso mais curtos, numa rede bem distribuída e densa com C-S-H em redor. | [28] |
| GBFS+OPC+ativador (<i>Lig</i> , <i>T</i> , <i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • A presença de ativadores revela-se importante para o aumento da reatividade, uma vez que se verificam menos grãos e uma morfologia mais cristalina. • Na amostra com OPC e cal como ativadores, identificaram-se cristais de etringite e de C-S-H. | [5] |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; *x* – Composição química do ligante principal; % *wf* – Quantidade de ligante principal no sistema; *Lig* - Presença e/ou variação de ativadores.

3.3.2 Cimento de Aluminato de Cálcio

Tal como nas escórias, a utilização do SEM em sistemas constituídos por CAC é importante para compreender não só o processo de hidratação, mas também pelo fenómeno de conversão. Apresentam-se, na Tabela 3.12, alguns resultados obtidos a partir de imagens SEM reportadas na literatura.

Apesar da variedade dos sistemas, verifica-se que diferentes ativadores têm impacto na morfologia dos produtos formados. Para o sistema particular constituído por CAC e por escória [36], as imagens de SEM obtidas estão representadas na Figura 3.12, onde é possível verificar que a estrutura dos cristais formados é mais densa e mais uniforme quando a escória está presente. O aumento da temperatura, em ambos os sistemas, favorece a formação de cristais no gel formado anteriormente [36].

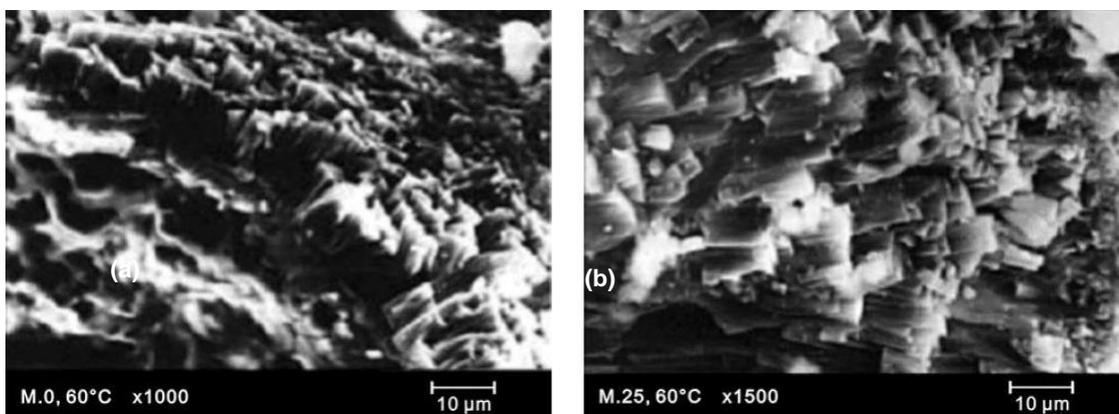


Figura 3.12 - Imagens SEM para sistema constituído (a) por CAC e (b) por CAC com escória [36].

Tabela 3.12 - Tabela resumo com resultados SEM para diferentes trabalhos reportados na literatura para sistemas com base em CAC.

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CAC+Ácido láctico (t) | <ul style="list-style-type: none"> • Para menores concentrações de ácido láctico, os cristais de CH formam-se em grandes quantidades, dispostas em aglomerados. Quando se aumentou a concentração de ácido, os cristais não formaram. • A formação de cristais aparenta ser mais perfeita e de maior dimensão em amostras com ácido láctico presente. | [30] |
| CAC+Ácido cítrico (t) | <ul style="list-style-type: none"> • Observa-se que, quando comparado com a amostra com ácido láctico, a quantidade de grãos não hidratados é bastante superior, o que irá influenciar na resistência mecânica | [30] |
| CAC+Crômio Hexavalente (t) | <ul style="list-style-type: none"> • É possível observar a presença de Cr⁶⁺ nas fases hidratadas, tendo a análise EDX confirmado a sua presença na composição das fases que contém cálcio e aluminato. | [31] |
| CSA + OPC CSA + CAC (t) | <ul style="list-style-type: none"> • A microestrutura da etringite aparenta ser um cristal que ao longo do tempo aumenta as suas dimensões; • A adição de CAC afeta a morfologia dos cristais, os quais apresentam uma forma mais em agulha. Além disso, a dimensão é maior. • A dimensão dos cristais com a adição de OPC ao sistema, diminui. No entanto, a densidade dos cristais é maior pelo que a superfície deste sistema se torna mais homogênea. | [33] |

Legenda: t – Tempo de cura-

(continuação Tabela 3.12)

| Sistema (Variáveis) | Resultados | Referência |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| CAC+OPC+CSA. (anidrite ou gesso hemi-hidratado (<i>T</i> ; <i>Lig</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Para ambos os sistemas, o formato da etringite é semelhante: forma de agulha. • Com anidrite, a estrutura dos produtos tem a forma de placa, independentemente da temperatura do sistema. • Para baixas temperaturas, a porosidade do sistema com anidrite é menor sendo que com o aumento da temperatura ocorre o inverso; a porosidade menor é obtida no sistema constituído por gesso hemi-hidratado. | [35] |
| CAC + Escória (% wt; <i>T</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • A estrutura constituída por C₂ASH₈, C₃AH₆ e AH₃ é muito mais densa do que no sistema de CAC puro, pelo que terá melhores resultados da resistência mecânica. • Com o aumento da temperatura, verifica-se que o fenómeno da conversão, que é mais rápido, uma vez que as estruturas se vêm bem cristalizadas. Também se verifica que a porosidade do sistema aumenta, devido à libertação de água pela conversão. • Para os sistemas com escórias, verifica-se que, a baixas temperaturas, existem outros produtos de hidratação como a stratlingite (estrutura em forma de placas finas) e AH₃, que cobrem as estruturas metaestáveis. Com o aumento da temperatura, este produto apresenta maior presença. A morfologia dos cristais é em forma de placas finas, empilhadas em paralelo entre si, tendo uma estrutura mais compacta. • A temperaturas mais elevadas, a estrutura C₃AH₆ está coberta por stratlingite e por AH₃, mostrando uma estrutura mais compacta. | [36] |
| CAC+OPC+Gesso (<i>t</i>) | <ul style="list-style-type: none"> • Com o aumento da temperatura, verifica-se que a morfologia do sistema é mais cristalina, ocorrendo também a diminuição de Aft e o aumento de fases ricas em sílica e alumina. | [6] |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema; *Lig* - Presença e/ou variação de ativadores.

3.3.3 Acoplamento SEM/EDX

Embora não seja muito comum a utilização do EDX acoplada às análises SEM realizadas, pelo que se verifica nos trabalhos reportados na literatura, em trabalhos anteriores obtiveram-se espectros EDX relativos a dois sistemas: um com base em escórias de alto forno e outro com base em CAC [3–5]. Esta análise permite uma caracterização elementar semi quantitativa, uma vez que esta corresponde apenas à área da imagem e não a toda a amostra.

O acoplamento de EDX à análise SEM completa a análise realizada uma vez que é possível identificar a composição de determinadas zonas da amostra. Além disso, é também uma boa técnica de complemento ao XRD, uma vez que pode ajudar a confirmar resultados, tal como se verificou nos trabalhos de Magallanes-Rivera *et al.* [28] e de Xu *et al.* [35]. Neste trabalho, através de EDX verificou-se que as estruturas com forma de placa correspondiam a fases monossulfato de cálcio hidratado assim como se verificou que os sistemas com gesso hemi-hidratado apresentavam maiores quantidades de etringite.

Tomando como caso particular o sistema constituído por escórias de alto forno e diferentes ativadores [5], apresenta-se na Figura 3.13 um espectro EDX com os resultados obtidos dos sistemas ativados com OPC e cal.

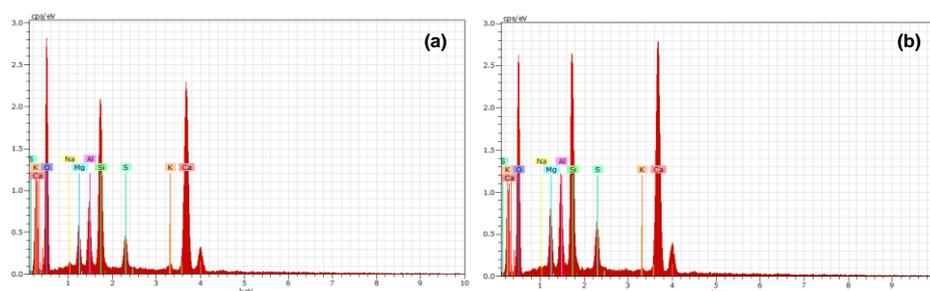


Figura 3.13 - Espectro EDX de um sistema com base em escórias de alto forno (a) ativado com OPC e (b) ativado com cal [5].

Tal como esperado, a partir da análise efetuada ao espectro apresentado é possível verificar que as amostras analisadas são ricas em cálcio, silício, oxigénio e ainda de alumínio, isto é, os principais constituintes do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dos ligantes minerais. Por outro lado, os espectros apresentados permitem identificar diferenças na presença de determinados elementos, nomeadamente, no sistema ativado com cal, o teor de Si e de Ca aumentam. Apesar de, como referido anteriormente, existir um erro associado a esta análise, este acoplamento permite ter uma compreensão acerca da composição do sistema mais concreta.

A microscopia eletrónica apresenta como vantagens a obtenção de dados visuais acerca do sistema em estudo internamente, além da possibilidade da caracterização química do mesmo por acoplamento de espectroscopia. No entanto, como desvantagem, apresenta-se a dificuldade em operar o equipamento devido à sua complexidade e a dificuldade de limpeza da coluna do microscópio quando ocorre contaminação pela amostra [53,54].

Tal como acontece nas outras técnicas, o preço de cada sessão varia consoante o laboratório; no entanto, o preço recolhido para uma sessão de SEM ronda os 60€(+IVA)/hora [54].

3.4 OUTRAS TÉCNICAS

Além das técnicas mais utilizadas abordadas anteriormente, existem outras menos comuns cujos resultados e conclusões obtidas são também importantes, tornando a análise mais completa. Algumas delas serão abordadas de seguida, de uma forma breve.

3.4.1 Porosimetria

A porosidade de um material é importante para a melhor compreensão do processo da sua formação e estrutura, assim como das propriedades. Nesta área em específico, a porosidade é um dos fatores que influencia o comportamento físico-mecânico e químico do material quando exposto a determinados ambientes e condições, uma vez que influencia, por exemplo, o transporte de massa de iões no sistema. [55,56].

Existem diferentes técnicas possíveis para estudar a sua porosidade, como por exemplo a adsorção gasosa e a espectroscopia de impedância. No entanto, a técnica que tem sido mais utilizada é a porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) [56].

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma técnica cuja finalidade é caracterizar a estrutura porosa de sistemas cerâmicos, de materiais cimentícios ou até argilosos. A partir das distribuições obtidas é possível obter parâmetros como a porosidade total ou o diâmetro médio dos poros [56]. O mercúrio é um líquido não molhante, pelo que não penetra espontaneamente os poros por ação capilar e, portanto, requer a aplicação de uma pressão externa [55,56]. A aplicação desta técnica envolve duas fases: (i) seleção e preparação de amostras; (ii) intrusão de mercúrio, a altas ou baixas pressões. O instrumento utilizado para esta análise, conhecido como porosímetro de mercúrio, utiliza uma câmara pressurizada para forçar o mercúrio a entrar nos espaços vazios do material poroso. À medida que a pressão é aplicada, o mercúrio enche primeiro os poros maiores e, à medida que a pressão aumenta, o mercúrio enche os poros menores. É possível caracterizar tanto os poros inter-partículas, isto é, os poros entre as partículas individuais, como os poros intra-partículas, os poros dentro da própria partícula. Os resultados normalmente são expressos como distribuições do volume dos poros em função do tamanho dos poros [56,57].

É importante realçar que não se pode afirmar que os resultados obtidos correspondem à verdade porque a técnica quando aplicada cobre uma boa parte da amostra, mas relativamente a todos os tamanhos poros possíveis encontrados em amostras e sistemas semelhantes, é bastante incompleta. No entanto, a informação é útil para a compreensão do sistema no total [56].

Para o caso particular das escórias, no estudo do sistema dos cimentos super sulfatados, onde se alterou a reatividade da escória, verificou-se que em todos os sistemas a porosidade diminui com o tempo de hidratação, indicando a formação de mais produtos. Não ocorreram diferenças significativas entre os sistemas com escórias mais ricas em alumina, mostrando que a reatividade não tem grande influência neste aspeto [26].

Depois de realizados os testes de porosimetria das amostras de um sistema contendo GBFS e OPC, ativadas com sulfato de cálcio e de sódio [27], verificou-se que a porosidade total diminui ao

longo do tempo para todas as amostras, sendo que a mudança foi menor que a registada para as amostras ativadas com sulfato de cálcio. Esta mudança sugere a formação de mais hidratos. Como seria de esperar, visto que os materiais são semelhantes e, formam as mesmas fases de hidratação, a porosidade das amostras ativadas com gesso e com anidrite são semelhantes [27].

Para um sistema com base em CAC [35], esta técnica foi também aplicada, tendo-se verificado que com o aumento da temperatura os poros com anidrite tendem a ser de maiores dimensões enquanto que com gesso hemi-hidratado, o diâmetro crítico diminui.

3.4.2 Liofilização

A liofilização, ou *freeze-drying*, é um método cujo objetivo é preservar as amostras sem destruir as suas moléculas e as suas ligações, retirando a água livre por sublimação sob vácuo, depois da amostra ter sido congelada [58]. Neste processo existem duas fases extremamente importantes: o congelamento - uma vez que nessa fase a água é transformada em gelo muito rapidamente e não em pequenos cristais de gelo - e o vácuo – a qualidade do vácuo é o aspeto determinante da análise. As bombas de vácuo devem ter energia suficiente para garantir que toda a água sublimada é retirada [58].

A utilização da liofilização não é comum na área do cimento, uma vez que esta revelou a suscetibilidade de determinadas fases, como a etringite, a danos causados pelo vácuo, o que pode resultar em resultados não fiáveis acerca da quantidade de água livre presente no sistema [25]; no entanto, Kolani *et al.* [46] utilizaram-na com o objetivo de determinar a quantidade de água combinada presente no sistema, sendo a água livre retirada por liofilização. A água foi aquecida a uma pressão muito baixa passando diretamente do estado sólido para o gasoso. A quantidade de água livre presente na amostra foi obtida pelo valor da diferença de massa antes e depois da liofilização [46]. A monitorização deste parâmetro está representada na Figura 3.14.

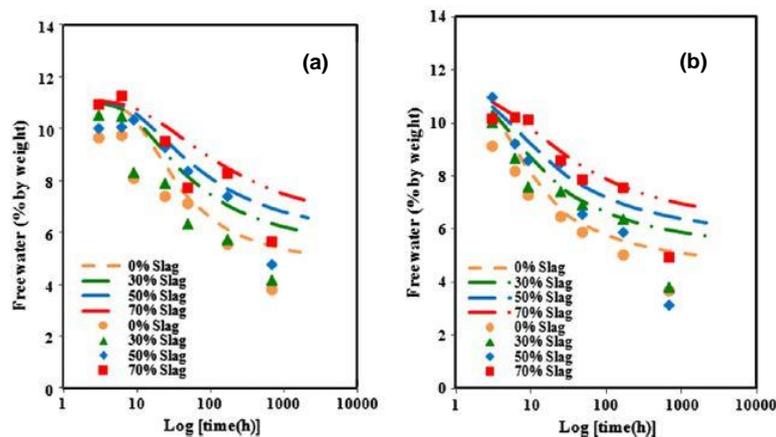


Figura 3.14 - Valores experimentais (pontos) e preditivos (tracejado) de água combinada do sistema de GFBS:OPC para temperaturas de (a) 20 °C e (b) 40 °C [46].

Os resultados obtidos vão de encontro com as análises termogravimétricas realizadas ao mesmo sistema referidas anteriormente, assim como com os resultados obtidos por outros autores uma vez que se observa uma diminuição de água livre ao longo do tempo [46]. Além disso, uma

maior quantidade de escória presente no sistema aumenta o teor de água livre no sistema, dado que a hidratação de escória é mais lenta, que está de acordo com resultados anteriores [23,24,43].

3.4.3 Análise Química por ICP

Plasma indutivamente acoplado (ICP, do inglês *inductively coupled plasma*) por espectrometria de massa (MS) ou por espectrometria de emissão atômica (AES), é uma técnica que permite determinar a composição elementar das amostras, a partir de um espectrómetro e o plasma de modo rigoroso.

O plasma é gerado a partir de um gás, geralmente o argônio. Quando este passa por uma bobina à qual se aplicou uma determinada radiofrequência, há uma corrente que oscila, configurando campos elétricos e magnéticos. Os elétrons são removidos de alguns dos átomos de argônio devido à colisão com os elétrons gerados pela corrente, sendo acelerados e ficando presos no campo magnético. É formado então o plasma, constituído por átomos neutros e iões de argônio, assim como por elétrons, chegando a uma temperatura de 9727 °C. Este processo é conhecido como acoplamento indutivo e, portanto, o plasma formado é designado como plasma indutivamente acoplado [59–61].

A solução da amostra em estudo, entra numa câmara de nebulização e é transportada pelo gás argônio, numa tocha aquecida, que a determinada temperatura, torna os átomos altamente excitados. A partir das interações desses átomos com os átomos da amostra, é possível observar um espectro característico, cujos valores atômicos podem ser medidos por espectrómetros. Esta é uma técnica destrutiva, uma vez que a amostra é vaporizada e atomizada por ser sujeita a altas temperaturas [61].

No caso do ICP-AES, é emitida radiação pelos átomos da amostra cujo comprimento de onda é característico. Após a recolha e comparação dos comprimentos de onda, é possível determinar os elementos presentes na amostra. No modo ICP-MS, é usado um espectrómetro de massa para separar e quantificar os iões ionizados da amostra [60,61].

Esta é uma análise destrutiva, pelo que é uma desvantagem inerente à sua utilização. Por outro lado, é uma análise quantitativa. O seu custo depende do número de amostras, dos requisitos para a sua preparação, assim como do número de elementos que se quer obter, pelo que pode ter um custo de 25 € a 1040 € (+IVA) [22].

Esta foi uma técnica utilizada por Nehring *et al.* [50], tendo sido obtidos os espectros para três dos elementos constituintes do sistema: cálcio (Ca), alumínio (Al) e enxofre (S). A partir das concentrações medidas, foram calculados os índices de saturação para as fases de hidratação selecionadas, a partir dos quais é possível determinar se a fase precipitou, não dissolveu ou está em equilíbrio. Verifica-se que as fases C_2AH_8 e AH_3 não dissolveram, sendo que existem em maiores quantidades no sistema sem ativador e no sistema com anidrite. Por outro lado, as fases monossulfoaluminato de cálcio e etringite encontram-se supersaturadas em todos os sistemas, o que vai de encontro com os resultados das análises obtidas anteriormente [50].

3.4.4 Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (NMR) é uma técnica aplicada tanto a sistemas líquidos como a sistemas sólidos, que atua à escala atômica, sendo útil para a caracterização da estrutura atômica assim como para o estudo do comportamento dinâmico de um sistema. De uma forma simples, um núcleo atômico pode ser visto como uma esfera rotativa que tem uma carga associada. Ao rodar, é gerado um impulso que lhe confere um momento de dipolo magnético característico [56].

Considera-se que a propriedade de rotação mencionada acima se designa por *spin*. Nesta técnica, essa propriedade é útil uma vez que se observa as radiofrequências emitidas pelos núcleos atômicos que ocupam estados de *spin* excitados. A compreensão dessa observação é feita combinando um modelo quântico mecânico e um modelo clássico, que descrevem o fenómeno [62].

Numa análise NMR de protão, é usado um protão do elemento químico mais presente ou mais próximo dos elementos presentes na amostra, de modo a que a energia desse protão e dos núcleos seja semelhante. Os resultados desta técnica permitem obter um espectro de sinais, que é característico para cada elemento. Neste espectro, o número de sinais representa o número de espécies de protões e a área do sinal o número de protões. Com o valor do deslocamento químico, que representa a energia absorvida por um núcleo para obter a capacidade de provocar a ressonância de um determinado protão, é possível saber qual a espécie de protão presente [62].

Esta é uma análise que permite saber quais os elementos químicos presentes na amostra e, uma vez que nas argamassas existem fases como silicatos e aluminatos, os elementos utilizados geralmente são o silício ou o alumínio [62].

Esta técnica foi aplicada por Chavda *et al.* [29] e por Arbi *et al.* [34], em sistemas de CAC com fosfatos e de CAC com escórias e com diatomite, respetivamente. Destacando apenas o caso de Chavda *et al.*, foram utilizados como sonda núcleos de alumínio ^{27}Al e de fósforo ^{31}P , uma vez que foram adicionados fosfatos às amostras. Os espectros obtidos através de ambas as análises estão representados na Figura 3.15 [29].

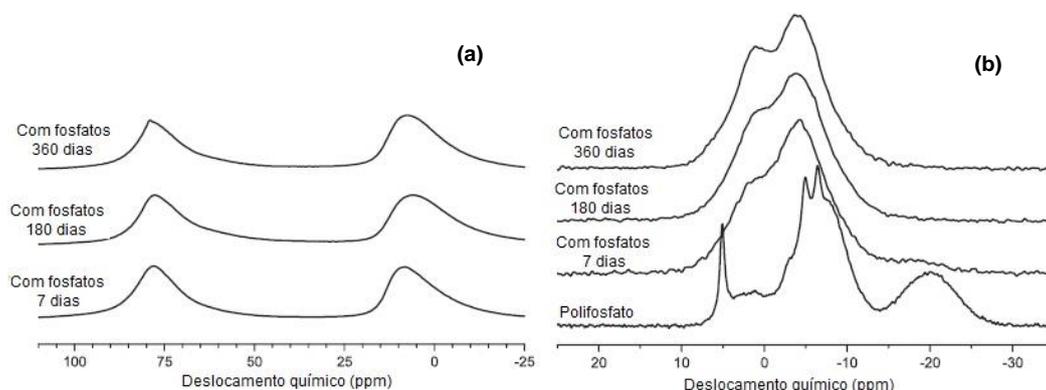


Figura 3.15 - Espectro NMR (a) de ^{27}Al e (b) de ^{31}P para sistemas de CAC modificados com fosfatos a diferentes tempos de hidratação (adaptado de [29]).

Os espectros de ressonância do alumínio e do fósforo revelaram comportamentos diferentes para os dois sistemas e para tempos de cura diferentes. A determinação da composição química da

amostra, nomeadamente das fases, foi realizada através do deslocamento químico. Sabendo o tipo de estrutura associado a cada tipo de sinal, detetaram-se no sistema com fosfatos contribuições de AH_3 e de C-A-H ou C-A-P-H. No caso do fósforo, recorre-se à técnica de NMR com polarização cruzada (CP), que permite a caracterização de relações interatómicas e perceber a relação existente entre dois núcleos específicos. Nesta análise, utiliza-se muitas vezes o hidrogénio, sendo designada por NMR de protão. Neste caso, o interesse em compreender a relação entre os núcleos de fósforo e de hidrogénio reside na possível caracterização do gel presente na amostra modificada, C-A-P-H. Verificou-se que existe a formação de fases aluminofosfatos, cujos valores de algumas ressonâncias têm sido reportados. Apesar de se admitir alguma incerteza, verifica-se que os resultados obtidos corroboram com os resultados obtidos por outras análises realizadas anteriormente [29].

O custo desta análise depende se é uma amostra sólida ou líquida, sendo o custo de NMR de sólidos 75 € (+IVA)/hora.

3.5 CORRELAÇÃO ENTRE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E VARIÁVEIS A ESTUDAR

Na Tabela 3.13 apresenta-se uma correlação entre quais as técnicas que têm vindo a ser mais usadas e sobre a importância da aplicação de outras técnicas, consoante a variável a estudar nos diferentes sistemas, com base na informação da literatura e de trabalhos anteriores.

Tabela 3.13 -Tabela resumo com correlação entre técnicas de caracterização e variáveis a estudar, em sistemas constituídos por ligantes minerais.

| Técnicas | Variáveis em estudo | | | | | | | |
|--------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------------|----------|------|-----|-----|---------------------|
| | <i>T</i> | <i>t</i> (até 24/48 h) | <i>t</i> (após 7 ou mais dias) | <i>x</i> | % wt | w/b | Lig | Outros compostos |
| XRD | ✓✓ | x | ✓✓ | ✓✓ | ✓ | ✓✓ | ✓✓ | ✓✓ |
| TG | ✓✓ | ✓✓ | ✓✓ | ✓✓ | ✓ | ✓✓ | ✓✓ | ✓✓ |
| DSC | ✓✓ | ✓ | ✓✓ | ✓ | ✓ | ✓✓ | ✓✓ | ✓ |
| TG/DSC | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| SEM | ✓ | x | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| SEM/EDX | ✓ | x | ✓ | ✓ | ✓ | * | ✓ | ✓✓ |
| Liofilização | x | x | x | x | x | x | x | x |
| Porosimetria | ✓ | x | ✓ | + | ✓ | + | ✓ | ✓ |
| ICP | + | + | + | + | * | * | + | * |
| NMR | * | + | + | ✓ | ✓ | * | ✓ | ✓ |

Legenda: *T* – Temperatura; *t* – Tempo de cura; *x* – Composição química do ligante principal; % wt – Quantidade de ligante principal no sistema; w/b – Razão de água/ligantes; Lig - Presença e/ou variação de ativadores.

✓✓ - Muito aplicado e adequado; ✓ - Aplicado e adequado; + - Adequada; x - Não adequada; *- Sem conhecimento

Analisando a informação acima, verifica-se que as técnicas mais aplicadas são as análises térmicas, XRD e SEM. No entanto, a sua aplicação tem de ter em conta o objetivo e a informação que se quer obter. Por exemplo, a eficácia da aplicação de XRD depende da quantidade cristalina presente na amostra e a um tempo de 24/48 h o sistema ainda está nos estágios iniciais de hidratação pelo que será bastante amorfa. Nesse caso, se o objetivo é obter conhecimento das fases formadas a aplicação de NMR (que dá informação acerca das interações das espécies presentes nas amostras com um determinado elemento e a partir do seu desvio característico identificar a estrutura presente) ou a análise química por ICP (que dá informação quantitativa sobre os elementos presentes na amostra) seria mais eficaz. A análise XRD poderia ser um complemento a estas, ainda que o teor da fase cristalina seja baixo. O mesmo se aplica ao SEM, pois não ocorrendo muitas reações a morfologia teria muitos grãos por reagir. A maiores tempos de hidratação, pelo contrário, apesar de serem sempre amostras bastante amorfas, umas das técnicas mais adequadas a aplicar é a XRD para a confirmação de fases cristalinas formadas.

As análises térmicas são análises bastante aplicadas e adequadas pois as temperaturas de decomposição de várias fases, é característica. No entanto, estas temperaturas podem estar associadas a diferentes fases e não é possível confirmar a presença de determinada fase apenas com esta técnica. Neste caso, através de XRD, NMR, ICP ou SEM é possível complementar estas análises.

A introdução de outros compostos pode influenciar diferentes variáveis do sistema, nomeadamente a formação de novas fases, a alteração da estrutura das mesmas ou o consumo maior ou menor de água. Neste caso, é importante realizar um estudo de caracterização o mais completo possível, para tentar compreender em que medida a adição do novo composto influencia a hidratação do sistema.

A porosimetria é uma técnica na sua maioria das vezes mais associada à caracterização mecânica, uma vez que influencia a força de compressão/flexão a que o material pode ser sujeito. Porém, pode ser uma análise que dá informação acerca da extensão de reação assim como do consumo de água. No caso de sistema do CAC, pode complementar outras técnicas no que respeita à conversão de fases meta estáveis.

4 ESTUDO DE CASO

Com o intuito de aplicar de forma prática o conhecimento referido nos capítulos anteriores, procedeu-se ao estudo de dois casos práticos. Primeiramente, através do acompanhamento próximo do trabalho de dissertação de MIEQ [5], em que se desenvolveu uma argamassa cola de presa normal com base em escórias de alto forno, (presente no Anexo B) e, posteriormente a otimização de uma formulação de uma argamassa cola de presa rápida, constituída por escórias e CAC, que foi também inicialmente explorada no contexto de uma tese de MIEQ [4].

Uma argamassa cola de presa rápida, tem de cumprir determinados requisitos de acordo com a norma EN 12004:2017 [7], os quais são apresentados na Tabela 4.1 [7].

Tabela 4.1 - Requisitos para uma argamassa de presa rápida do tipo C2 F.

| Característica | Requisito | Método de Teste |
|------------------------------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Resistência à tração perpendicular após 6 horas | $\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$ | EN 12004-2:2017, 8.3 |
| Resistência à tração perpendicular inicial | $\geq 1,0 \text{ N/mm}^2$ | |
| Resistência à tração perpendicular após imersão em água | $\geq 1,0 \text{ N/mm}^2$ | |
| Resistência à tração perpendicular após calor | $\geq 1,0 \text{ N/mm}^2$ | |
| Resistência à tração perpendicular após ciclos gelo-degelo | $\geq 1,0 \text{ N/mm}^2$ | |
| Resistência à tração perpendicular: Tempo aberto (20') | $\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$ | EN 12004-2:2017, 8.1 |

O estudo deste caso em particular foi dividido em duas partes, primeiro foi realizada a caracterização mecânica e depois a caracterização química e estrutural.

4.1.1 Caracterização Mecânica

Partindo do sistema base, em que os principais ligantes são as escórias e o cimento de aluminato de cálcio, estudaram-se outras formulações alterando os compostos ativadores e/ou as respetivas quantidades, além de se introduzir um tipo de escória diferente. De forma a chegar à formulação final, avaliou-se o tempo de presa através do método da agulha de Vicat manual [5]. Entende-se por tempo de presa, tal como foi referido em 2.2.2.1, o intervalo de tempo necessário para o endurecimento do material, sendo para isso considerado um tempo inicial (tempo em que a mistura começa a oferecer resistência) e um tempo final (tempo ao fim do qual o material está completamente endurecido). O método foi aplicado às temperaturas de cura de $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ e de $(7 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$, tendo sido a formulação presente na Tabela 4.2, VR_04, a que mostrou melhores resultados. Para esta formulação obteve-se um tempo de presa entre 3 a 4 horas para $(22 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ e um tempo menor de 18 horas, para a temperatura de $(7 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.2 - Formulação em estudo, VR_04.

| Composição | Quantidade (% wt) |
|--------------------------------|--------------------------|
| Escória de Alto Forno | 40,00 |
| Cimento de Aluminato de Cálcio | 10,00 |
| Escória Alumínio | 5,00 |
| Gesso Hemi-hidratado | 3,00 |
| Cal | 0,90 |
| Resina | 3,50 |
| Éter de Celulose | 0,30 |
| Areia Siliciosa | Acerto |
| Carbonato de Lítio | 0,15 |
| Sulfato de Sódio | 0,50 |

De forma a caracterizar o produto mecanicamente, foram ainda realizados alguns testes de acordo com a norma EN 12004:2017 [7]. O primeiro resume-se à avaliação do poder molhante e transferência. Define-se por poder molhante (PM) a capacidade que o produto tem de preencher uma peça cerâmica de vidro após a aplicação desta durante 30 s com um peso de 2 kg. Para tal, aplicaram-se duas peças, uma ao tempo aberto de 10 minutos e uma segunda ao tempo de 20 minutos. A avaliação destes parâmetros é dependente do critério do executante, sendo que se baseia na quantidade que preenche a peça aplicada quando esta é retirada.

A capacidade de transferência (TR) corresponde à quantidade de produto que vem juntamente com a peça, quando esta é retirada. Tal como no poder molhante, a avaliação deste parâmetro é subjetiva ao executante. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Resultados para a avaliação do poder molhante e transferência na VR_04.

| | | |
|------------|----|----------------------------------|
| 10 minutos | PM | 95 % |
| | TR | 0 % 100 %, quando pressionado |
| 20 minutos | PM | 90 % |
| | TR | 0 % 100 %, quando pressionado |

O segundo ensaio a ser efetuado, o ensaio de resistência à tração perpendicular, comumente designado por ensaio à aderência, consiste na aplicação de uma força perpendicular à superfície e medição da mesma, quando o produto é conduzido à rotura.

O produto é aplicado em placas de betão e, seguidamente, são aplicadas 5 peças de cerâmica do tipo Bla (absorção de água menor ou igual a 0,5 %). A realização deste ensaio é feita através da aplicação de uma pressão durante 30 s com um peso de 2 kg, em cada peça de cerâmica.

De modo a cumprir os requisitos da norma EN 12004:2017 [7], as placas são ainda sujeitas a diferentes condições de cura (tempos, temperaturas e ambientes), apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Condições de ensaios de resistência à tração perpendicular para argamassas-cola [7].

| Tempo | Condições |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6 horas 24 horas 7 dias 14 dias | A placa fica durante o tempo pretendido numa câmara a uma temperatura de (23 ± 2) °C com humidade relativa de (50 ± 5) %. |
| 7 dias + 21 dias de imersão | Depois de estar 7 dias em cura normal, a placa fica durante 21 dias submersa em água, a uma temperatura de (23 ± 2) °C. |
| 14 dias + 14 dias no calor | Depois de estar 14 dias em cura normal, a placa fica durante 14 dias numa câmara de calor, a uma temperatura de (70 ± 3) °C e, posteriormente, 1 dia a cura normal. |

Relativamente à determinação da resistência (σ), em MPa, é dada pela razão entre a força aplicada (pelo dinamómetro) (F), em N, e a área da peça cerâmica (A), em mm², tal como descrito pela Equação 4.1.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Quando o produto não resiste mais à força aplicada, o produto sofre uma rotura que pode ser classificada em coesiva ou adesiva. As diferentes formas de rotura e classificações são apresentadas no Anexo C. Verificou-se que em todos os ensaios realizados, a formulação em estudo apresentou roturas do tipo coesivas.

Os resultados obtidos dos ensaios de resistência à tração perpendicular para a formulação em estudo (VR_04), apresentam-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Resultados para o ensaio de resistência à tração perpendicular para VR_04.

| Condições de Cura | Média da Resistência (MPa) |
|--------------------------|-----------------------------------|
| 6 horas | 0,25 |
| 24 horas | 0,41 |
| 7 dias | 1,00 |
| 14 dias | 1,20 |
| 7 dias + Imersão | 0,30 |
| 14 dias +Calor | 1,70 |

Além dos ensaios acima referidos, realizaram-se também os ensaios à flexão e à compressão, de acordo com a norma EN 1015-11. Utilizou-se um provete com dimensões 4x4x16 cm³ para efetuar o ensaio para flexão às 6 horas e o ensaio da compressão às 6 e 24 horas e também aos 14 dias. Os valores destes ensaios foram obtidos diretamente pelo equipamento utilizado (CONTROLS, modelo 65-1142, com gamas de medição de 2-15 kN para flexão e de 30-300 kN para compressão, e resolução de 0,01 kN e de 0,1 kN, para flexão e compressão, respetivamente), sendo que poderiam ter sido calculados pelas equações teóricas, Equação 4.2 relativa à flexão e Equação 4.3 relativa à compressão [63].

$$R_f = \frac{1,5}{1000} \times \frac{F_f \times l}{b \times d_p^2} \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$R_c = \frac{F_c}{1000 \times S} \quad (\text{Equação 4.3})$$

Em que R_f e R_c correspondem à resistência à flexão e resistência à compressão, respetivamente (MPa); F_f e F_c correspondem às forças aplicadas ao ensaio da flexão e da compressão, respetivamente (kN); l corresponde à distância entre os eixos de suporte do provete (m); b à largura do provete (m), d_p à sua profundidade (m) e S corresponde à área de contacto (m²).

Obtiveram-se os valores apresentados na Tabela 4.6 para os ensaios referidos anteriormente.

Tabela 4.6 - Valores dos ensaios à flexão e compressão para VR_04.

| Ensaio | Tempo (h) | Grandeza (MPa) |
|--------------------------|-----------|----------------|
| Resistência à flexão | 6 | 0,31 |
| Resistência à compressão | 6 | 0,57 |
| | 24 | 1,00 |
| | 336 | 5,29 |

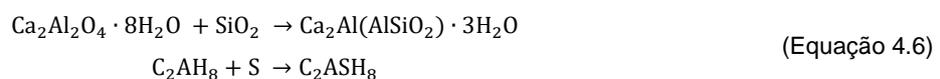
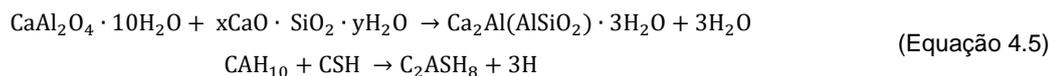
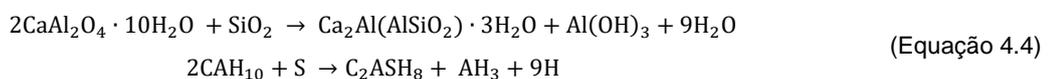
4.1.2 Caracterização Química e Estrutural

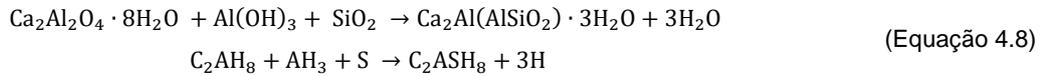
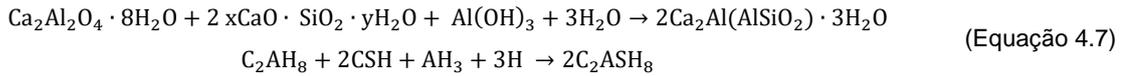
Tendo sido realizada a caracterização mecânica à formulação em estudo de acordo com as normas estabelecidas, procedeu-se à análise química e estrutural do sistema de ligantes, apresentado na Tabela 4.7, através de análises XRD e de análises térmicas, nomeadamente DSC.

Tabela 4.7 - Composição do sistema de ligantes e ativadores da formulação VR_04.

| Composição | Quantidade (% wt) |
|--------------------------------|-------------------|
| Escória de Alto Forno | 67,17 |
| Cimento de Aluminato de Cálcio | 16,79 |
| Escória Alumínio | 8,40 |
| Gesso Hemi-hidratado | 5,04 |
| Cal | 1,51 |
| Sulfato de Sódio | 0,84 |
| Carbonato de Lítio | 0,25 |

No sentido de ajudar a interpretação dos resultados obtidos, é importante ter presente as possíveis reações que poderão ocorrer entre o CAC e a escória, descritas nas Equações 4.4 a 4.8 [36].





4.2.2.1 Difração de Raios X

As análises XRD foram realizadas num difractómetro PANalytical Empyrean (com condições de operação de 40 mA, 45 kV e com radiação Cu $K_{\alpha 1,2}$). Foram analisadas amostras do sistema após 24 horas e 7 dias de cura sob diferentes condições, nomeadamente, imersas em água e expostas ao calor.

Na Figura 4.1 são apresentados os difractogramas obtidos para as diferentes amostras. Pela análise dos mesmos, verifica-se que às 24 horas as fases formadas consistem em AFt e CAH₁₀, o que era esperado e vai de encontro com a literatura (Tabela 3.6). Aos 7 dias verifica-se que a fase metaestável já não é identificada, sugerindo a ocorrência da conversão desta para fases mais estáveis. Nesta altura a fase predominante é a etringite, existindo traços de C-S-H também.

Quando a amostra foi imersa em água, verifica-se a existência de vários picos associados à presença de etringite, entre outros; no entanto, o difratograma sugere que a fase maioritária consiste em calcite (carbonato de cálcio), possivelmente resultante da carbonatação do cálcio devido à presença de água e de dióxido de carbono [9]. Esta observação pode explicar as baixas aderências observadas após a imersão em água, apresentadas na Tabela 4.5. Porém, este resultado tem que ser analisado com reserva uma vez que a XRD apenas deteta as zonas cristalinas.

Por outro lado, quando a amostra foi exposta ao calor, identificam-se vários picos relativos à presença de gesso e de gesso hemi-hidratado, sugerindo que existe um excesso de sulfato de cálcio no sistema, acabando este por não reagir. No entanto, seria de esperar a identificação destes picos em amostras anteriores, já que este composto foi adicionado às amostras que foram submetidas a outras condições de cura. Os difratogramas correspondem ao esperado e vão de encontro ao que é reportado na literatura [34,36,37], uma vez que ao longo do tempo são identificadas mais fases. Porém, relativamente ao efeito da cura sob calor, o difractograma obtido é significativamente distinto tal como pode ser observado na Figura 4.1(d) o que sugere que o processo de cura da argamassa é significativamente afetado pela temperatura. De facto, não são sequer detetadas as principais fases de hidratação esperadas tais como C-S-H e AFt. Esta observação é confirmada pela composição mássica para duas das amostras, apresentadas na Figura 4.2, verificando-se que efetivamente, o aumento da temperatura acelera as reações de cura e a formação de outras fases.

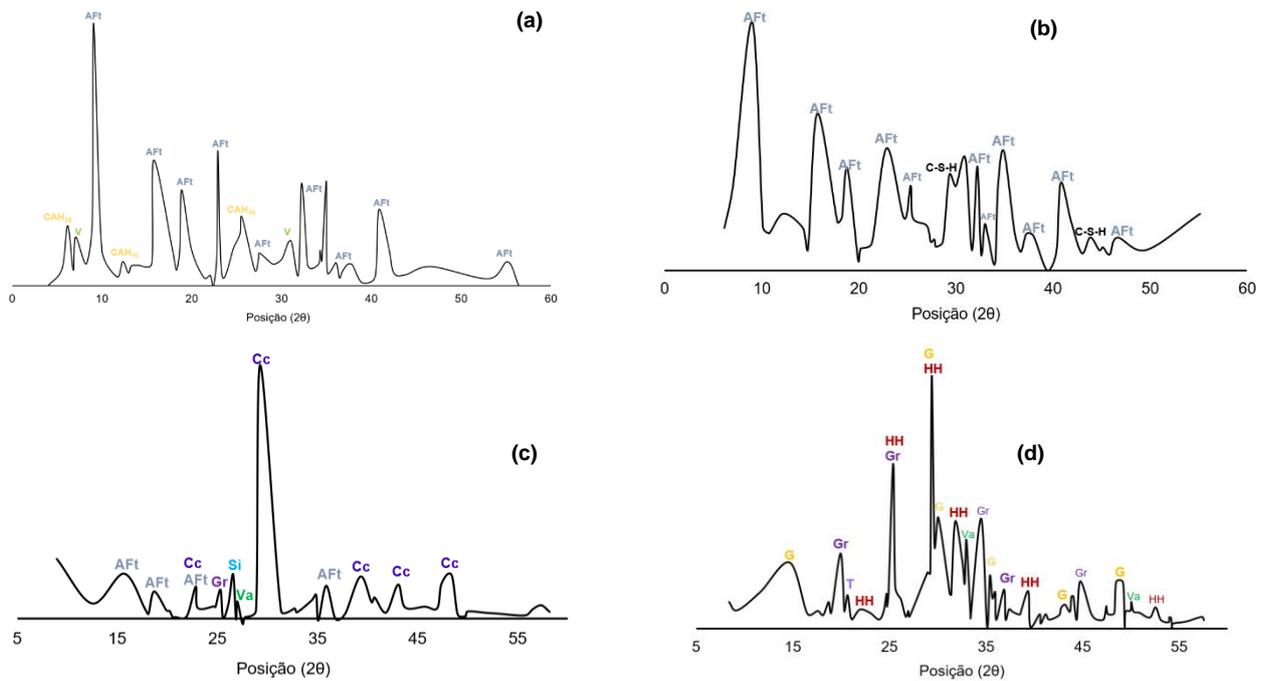


Figura 4.1 - Difractogramas obtidos para o sistema de ligantes após (a) 24 h; (b) 7 dias; (c) 7 dias + 11 dias de H₂O; (d) 7 dias + 11 dias sob calor.

Legenda: AFt – Etringite; C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado; V – Vertumnite; Cc – Calcite; Si – Quartzo; Va – Vaterite; Gr – Grossite; HH – Gesso hemi hidratado; G – Gesso; T – Tilleyite.

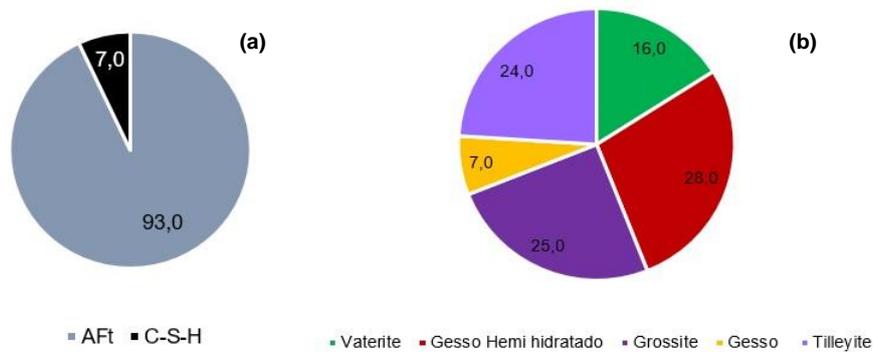


Figura 4.2 - Diagrama circular da composição mássica para amostra (a) com 7 dias e (b) com 7 dias + 11 dias sob calor.

4.2.2.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento

As análises por DSC foram realizadas num calorímetro Perkin Elmer Diamond DSC, de 10 °C a 260 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e sob fluxo de N₂.

Foram analisadas amostras com 7 dias de tempo de cura, imersas em água e submetidas ao efeito do calor, cujas curvas obtidas são apresentadas na Figura 4.3. Não foi possível realizar DSC à amostra com um tempo de hidratação de 24 horas, uma vez que a linha de base do calorímetro não estava estável e, conseqüentemente, os resultados obtidos não seriam fiáveis.

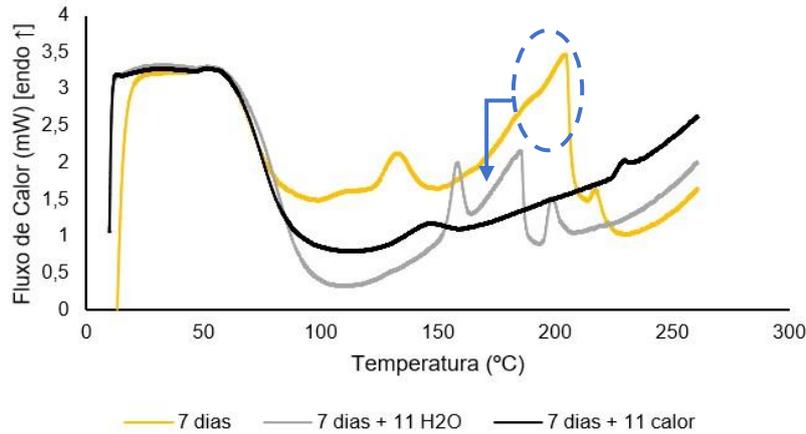


Figura 4.3 - Curvas DSC para sistema de ligantes de VR_04 às diferentes condições.

De modo a facilitar a interpretação dos resultados, os valores da temperatura máxima dos picos assim como a entalpia de reação correspondente, são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Valores relativos às análises DSC.

| | 7 dias | | | 7 dias + 11 dias em H ₂ O | | | 7 dias + 11 dias sob calor | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|--------|--------|----------------------------|--------|--------|
| | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 | Pico 1 | Pico 2 | Pico 3 |
| T (°C) | 132,48 | 204,47 | 217,23 | 158,25 | 185,31 | 198,86 | 146,24 | - | 229,67 |
| ΔH (J/g) | 7,43 | 59,89 | 0,61 | 4,83 | 12,5 | 3,02 | 2,4 | - | 0,36 |

Pela análise dos termogramas apresentados na Figura 4.3 e dos dados Tabela 4.8, é possível observar que em todas as amostras se verifica uma alteração significativa na linha de base entre o início da análise (10 °C) e os 60-70 °C que poderá estar associada ao transiente de temperatura (aumento brusco do fluxo de calor) e à presença de água nas amostras. Seguidamente, no intervalo entre 100 e 260 °C, verifica-se que a amostra submetida ao calor apresenta apenas dois pequenos picos endotérmicos, a 146,24 °C e 229,67 °C, sugerindo que o(s) processo(s) de hidratação se encontra(m) concluído(s) dando origem a produtos mais estáveis. Este resultado vai de encontro com o referido pela literatura mencionada [23,24,29], uma vez que o aumento da temperatura acelera as reações e os produtos formados são estáveis. Todavia, poderá admitir-se a ocorrência de reações reversíveis, mas que até à data não têm sido referidas na literatura consultada. O primeiro pico ocorre a temperaturas na ordem dos 145 °C, pelo que poderia ser atribuído às fases metaestáveis características do cimento de aluminato de cálcio ou à presença de sulfato de cálcio, de acordo com a literatura (Tabela 3.4 e Tabela 3.6). No entanto, os resultados de XRD, nomeadamente o difratograma obtido, sugere apenas a presença de sulfato de cálcio na forma de gesso hemi-hidratado ou de gesso.

Para as amostras com 7 dias e 7 dias + 11 dias em H₂O, deteta-se a presença de três picos endotérmicos, alguns bastante intensos. No entanto, no termograma da amostra com 7 dias, é admissível considerar-se um pequeno pico a cerca de 135 °C que de acordo com a bibliografia poderá estar associado à presença de etringite ou gesso (Tabela 3.4 e 3.6); adicionalmente, o pico intenso e largo entre 156 e 210 °C poderá consistir em mais do que um pico mal resolvido.

Curiosamente, a amostra em água revela também três picos, porém, a sua localização muda relativamente aos picos da amostra com 7 dias, sugerindo até que estes três picos poderão estar associados à evolução de uma ou mais fases associadas ao evento endotérmico registado entre 156 e 210 °C tal como ilustrado na Figura 4.3: a 158 °C (26 °C acima da temperatura registada para a amostra que não foi imersa em água), a 185,31 °C (19 °C abaixo da temperatura registada para a mesma amostra que não imersa) e a 198,86 °C (19 °C abaixo da amostra não imersa em água) sendo que as respetivas entalpias são igualmente distintas. Verifica-se que o calor de hidratação diminui com a imersão em água, nomeadamente no caso do pico a volta de 185 °C e aumenta um pouco no último.

Todavia, a atribuição das fases formadas através das temperaturas não é possível, mas admite-se que se possam tratar de fases amorfas, uma vez que os resultados de XRD apontam para a presença de calcite a qual só sofre degradação acima de 600 °C. Face ao exposto, a análise foi inconclusiva, sendo recomendado análises complementares destas amostras por TG/DSC, por SEM/EDX e/ou outras, como por exemplo a ²⁷Al NMR e o ICP.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 CONCLUSÕES GERAIS

Dado que a produção do cimento Portland, o ligante mineral hidráulico mais consumido pela indústria, contribui significativamente para a emissão de gases com efeito de estufa para a atmosfera, é importante desenvolver e encontrar alternativas. A tendência da integração de outros materiais cimentícios verifica-se crescente; no entanto, é necessário um maior conhecimento e, de forma a garantir a eficiência das novas alternativas nas formulações das argamassas, é importante não só caracterizar o produto de forma mecânica, mas também de forma química e estrutural.

Deste modo, a partir do levantamento bibliográfico efetuado, foi possível estabelecer que as técnicas de caracterização mais usadas pela comunidade científica passam pelas análises térmicas, a difração de Raios X e ainda a microscopia eletrónica de varrimento. A partir destas análises, é possível obter informação acerca das fases formadas nas reações de hidratação, do comportamento térmico das mesmas, isto é, a que temperatura se decompõem, além da morfologia dos cristais formados.

Os resultados obtidos são concordantes entre si, uma vez que para todas as variáveis estudadas o comportamento do sistema é o mesmo. Nomeadamente, para os sistemas constituídos por escórias de alto forno, verifica-se que com o aumento da temperatura as reações de hidratação são aceleradas; quanto maior a presença de alumina presente na escória maior será o grau de reação; o aumento do tempo de cura aumenta a evolução das fases formadas. Por outro lado, para os sistemas constituídos por cimento de aluminato de cálcio, o objetivo tem sido impedir o fenómeno de conversão, tendo-se verificado que a adição de determinados ativadores pode influenciar a ocorrência ou não de fenómeno, nomeadamente a adição de fosfatos.

Adicionalmente, este estudo permitiu identificar que existem outras técnicas cuja aplicação não tem sido muito frequente, como a ressonância magnética nuclear ou a análise química por ICP. No entanto, a informação retida de ambas pode ser interessante e importante, uma vez que apesar de análises mais complexas de realizar e de interpretar, são mais concretas.

É de realçar que a todas as técnicas estão associadas vantagens, desvantagens e diferentes custos, pelo que é importante definir quais os objetivos da caracterização a realizar para se optar pelas técnicas mais adequadas/eficientes, para se obter a informação que se pretende de cada estudo.

Além do levantamento bibliográfico, realizou-se o estudo de um caso prático que consistiu na otimização de uma formulação de argamassa cola de presa rápida com base em escória de alto forno e cimento de aluminato de cálcio. Posteriormente à caracterização mecânica da formulação, foram usadas duas das técnicas reportadas na literatura, nomeadamente a XRD e a DSC. Através dos resultados obtidos, verificou-se a presença de fases características dos ligantes em estudo e

que parte dos resultados obtidos através de ambas as técnicas são concordantes com aqueles encontrados na literatura e, portanto, vão de encontro ao esperado.

Ainda assim, foi sentida a necessidade de aplicar uma terceira técnica de caracterização, como a microscopia eletrônica de varrimento, de forma a completar a caracterização química efetuada e avaliar a formação de fases não identificadas pelas técnicas usadas.

5.2 TRABALHO FUTURO

Este trabalho centrou-se no levantamento de informação reportada em trabalhos da literatura acerca das técnicas mais utilizadas e, como referido anteriormente, existem técnicas de caracterização menos utilizadas, cuja informação obtida pode ser importante. Deste modo, seria interessante continuar o levantamento bibliográfico com um maior foco nessas técnicas e na informação que elas podem fornecer.

Por outro lado, também se verifica que uma das variáveis bastante estudada na literatura é a exposição do material ao calor, isto é, o aumento de temperatura. Porém, a informação de trabalhos cujas formulações foram estudadas com imersão em água é escassa e, tal como se verificou pela análise da formulação em estudo a essa condição, as fases formadas são bastantes diferentes das restantes. Assim, seria interessante introduzir como variável de estudo a imersão em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Saint-Gobain, Saint-Gobain, (2018). <https://www.saint-gobain.com/en> (accessed September 8, 2018).
- [2] Weber Saint-Gobain, Quem somos - Weber, (2018). <https://www.weber.com.pt/header/acerca-da-weber/quem-somos.html> (accessed September 8, 2018).
- [3] A.R. Bernardes, Identificação e caracterização de fases formadas pela combinação de ligantes minerais, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2017.
- [4] J. Ramalhete, Desenvolvimento de argamassas com base em novas combinações de ligantes minerais, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2017.
- [5] C. Mota, Aumento da reatividade de ligantes minerais obtidos pela adição de escórias de alto-forno em argamassas- cola, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2018.
- [6] E. Silva, Estabilidade de fases formadas resultantes da hidratação de cimento de aluminato de cálcio, por adição de outros ligantes minerais, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2018.
- [7] European Committee for Standardization, EN 12004, (2017).
- [8] C. Costa, Ligantes Hidráulicos, in: M.C. Gonçalves, F. Margarido (Eds.), Ciência e Eng. Mater. Construção, First Edit, IST Press, Lisbon, 2012.
- [9] I. Flores-Colen, J. de Brito, Rebocos, in: M.C. Gonçalves, F. Margarido (Eds.), Ciência e Eng. Mater. Construção, First Edit, IST Press, Lisbon, 2012.
- [10] EMO|European Mortar Industry Organisation, Mortar, (2013). <http://www.euromortar.com/product-range/mortar/> (accessed May 28, 2018).
- [11] P.C. Hewlett, ed., Lea's Chemistry Cement and Concrete, Fourth Edi, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998.
- [12] J. Newman, B.S. Choo, eds., Advanced Concrete Technology, Elsevier Ltd., 2003.
- [13] A.Z.G. Coelho, F.P. Torgal, S. Jalali, A Cal na Construção, TecMinho, Publidisa, Guimarães, 2009.
- [14] NP EN 197-1 2001, Cimento Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes, (2001).
- [15] H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Second Edi, Thomas Telford, London, 1997.
- [16] W. Kurdowski, Cement and Concrete Chemistry, Springer, Krakow, 2013.
- [17] J. Bensted, P. Barnes, eds., Structure and Performance of Cements, Second Edi, Spon Press, London, 2002.
- [18] A.A. Ramezani-pour, Cement Replacement Materials, First, London, 2014.
- [19] A. Gomes, A.P.F. Pinto, J.B. Pinto, Materiais de Construção I: Gesso e Cal de Construção, (2013).
- [20] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to x-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons,

- Inc., New York, 1996.
- [21] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, First Edit, Springer, New York, 2005.
- [22] Universidade de Aveiro, Laboratório Central de Análises, (n.d.). <https://www.ua.pt/lca/> (accessed November 22, 2018).
- [23] O.R. Ogrigbo, L. Black, Influence of slag composition and temperature on the hydration and microstructure of slag blended cements, *Constr. Build. Mater.* 126 (2016) 496–507.
- [24] C.C. Castellano, V.L. Bonavetti, H.A. Donza, E.F. Irassar, The effect of w/b and temperature on the hydration and strength of blastfurnace slag cements, *Constr. Build. Mater.* 111 (2016) 679–688.
- [25] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullerjahn, L. Black, The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends, *Cem. Concr. Res.* 66 (2014) 91–101.
- [26] A. Gruskovnjak, B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi, S.C. Ko, M. Adler, U. Mäder, Hydration mechanisms of super sulphated slag cement, *Cem. Concr. Res.* 38 (2008) 983–992.
- [27] N.C. Collier, X. Li, Y. Bai, N.B. Milestone, The effect of sulfate activation on the early age hydration of BFS:PC composite cement, *J. Nucl. Mater.* 464 (2015) 128–134.
- [28] R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García, Hemihydrate or waste anhydrite in composite binders with blast-furnace slag: Hydration products, microstructures and dimensional stability, *Constr. Build. Mater.* 71 (2014) 317–326.
- [29] M.A. Chavda, S.A. Bernal, D.C. Apperley, H. Kinoshita, J.L. Provis, Identification of the hydrate gel phases present in phosphate-modified calcium aluminate binders, *Cem. Concr. Res.* 70 (2015) 21–28.
- [30] G. Kastiukas, X. Zhou, J. Castro-Gomes, S. Huang, M. Saafi, Effects of lactic and citric acid on early-age engineering properties of Portland/calcium aluminate blended cements, *Constr. Build. Mater.* 101 (2015) 389–395.
- [31] R.C. Ivanov, C. Angulski da Luz, H.E. Zorel, J.I. Pereira Filho, Behavior of calcium aluminate cement (CAC) in the presence of hexavalent chromium, *Cem. Concr. Compos.* 73 (2016) 114–122.
- [32] K. Baltakys, A. Eisinias, J. Doneliene, T. Dambrauskas, G. Sarapajevaite, The impact of Al₂O₃ amount on the synthesis of CASH samples and their influence on the early stage hydration of calcium aluminate cement, *Ceram. Int.* (2018) 0–1.
- [33] J. Zhang, G. Li, X. Yang, S. Ren, Z. Song, Study on a high strength ternary blend containing calcium sulfoaluminate cement/calcium aluminate cement/ordinary Portland cement, *Constr. Build. Mater.* 191 (2018) 544–553.
- [34] K. Arbi, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez, Alkali-activated blends of calcium aluminate cement and slag/diatomite, *Ceram. Int.* 39 (2013) 9237–9245.
- [35] L. Xu, K. Wu, C. Rößler, P. Wang, H.M. Ludwig, Influence of curing temperatures on the hydration of calcium aluminate cement/Portland cement/calcium sulfate blends, *Cem.*

- Concr. Compos. 80 (2017) 298–306.
- [36] M. Heikal, M.M. Radwan, M.S. Morsy, Influence of curing temperature on the physicochemical, characteristics of calcium aluminate cement with air-cooled slag or water-cooled slag, *Ceram. - Silikaty*. 48 (2004) 185–196.
- [37] A.J. Majumdar, B. Singh, Properties of Some Blended High-Alumina Cements, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1101–1114.
- [38] T. Hatakeyama, F.X. Quinn, *Thermal Analysis - Fundamentals and Applications to Polymer Science*, Second Edi, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1999.
- [39] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis*, Second Edi, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [40] Instrument Specialists Incorporated, *Thermal Analysis Application Areas*, (2016). <https://goo.gl/pAQ5XX> (accessed February 26, 2018).
- [41] J.A. Bevis, D. Furniss, R. Bottom, P. Gobbott, J. Ducan, B. MacNaughtan, I.A. Farhat, S.N. Nazhat, M.J. Forrest, M. Saunders, A. Seddon, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Balckwell Publishing, 2008.
- [42] Universidade de Aveiro, Departamento de Química: Equipamentos, (n.d.). <https://www.ua.pt/dqua/PageText.aspx?id=7524> (accessed November 20, 2018).
- [43] J.I. Escalante, L.Y. Gómez, K.K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, J. Méndez, Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 1403–1409.
- [44] A. Bougara, C. Lynsdale, N.B. Milestone, The influence of slag properties, mix parameters and curing temperature on hydration and strength development of slag/cement blends, *Constr. Build. Mater.* 187 (2018) 339–347.
- [45] R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García, Anhydrite/hemihydrate-blast furnace slag cementitious composites: Strength development and reactivity, *Constr. Build. Mater.* 65 (2014) 20–28.
- [46] B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, L. Linger, Hydration of slag-blended cements, *Cem. Concr. Compos.* 34 (2012) 1009–1018.
- [47] S.M. Sarge, G.W.H. Hohne, W. Hemminger, *Calorimetry: Fundamentals, Instrumentation and Applications*, First Edit, Wiley - VCH, Weinheim, 2014.
- [48] G.W.H. Hohne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, eds., *Differential Scanning Calorimetry*, First Edit, Springer-Verlar Berlin Heidelberg, New York, 1996.
- [49] A. Bougara, C. Lynsdale, N.B. Milestone, Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin, *Cem. Concr. Compos.* 32 (2010) 319–324.
- [50] J. Nehring, J. Neubauer, S. Berger, F. Goetz-Neunhoeffler, Acceleration of OPC by CAC in binary and ternary systems: The role of pore solution chemistry, *Cem. Concr. Res.* 107 (2018) 264–274.
- [51] W. Zhou, Z.L. Wang, eds., *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, Springer Science, New York, 2006.
- [52] G.H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers*, Springer-Verlar Berlin Heidelberg, 2008.

- [53] S.L. Sarkar, X. Aimin, D. Jana, Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.), *Handb. Anal. Tech. Concr. Sci. Technol.*, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, Ottawa, 2001: pp. 231–274.
- [54] Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica: Equipamentos Integrados na Rede e sua Utilização, (n.d.). <http://www.ua.pt/demac/PageText.aspx?id=7327> (accessed November 22, 2018).
- [55] Micromeritics Instrument Corporation, Mercury Intrusion Porosimetry Theory, (2018). <https://goo.gl/1PACGs> (accessed March 11, 2018).
- [56] J.J. Beaudoin, J. Marchand, Pore Structure, in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.), *Handb. Anal. Tech. Concr. Sci. Technol.*, First Edit, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, Ottawa, 2001: pp. 528–628.
- [57] Particle Technology Labs, Mercury Intrusion Porosimetry Testing, (2018). <https://goo.gl/z5Gt5a> (accessed March 11, 2018).
- [58] LB LYOpharm: Our strength, The Lyophilization: Our strength, (2014). <https://goo.gl/zFY2z5> (accessed March 11, 2018).
- [59] G.M. Hieftje, J.-M. Mermet, S.J. Hill, A. Fisher, M. Foulkes, C. O'Connor, G. O'Connor, E.H. Evans, F. Vanhaecke, L. Balcaen, P. Taylor, H.R. Hansen, S.A. Pergantis, Douglas, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, First Edit, Balckwell Publishing, Chennai, 2007.
- [60] S.M. Nelms, ed., *ICP Mass Spectrometry Handbook*, First Edit, Balckwell Publishing, Oxford, 2005.
- [61] M. Thompson, J.N. Walsh, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Second Edi, Blackie, New York, 1989.
- [62] R.J. Kirkpatrick, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy., in: V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin (Eds.), *Handb. Anal. Tech. Concr. Sci. Technol.*, First Edit, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC, Ottawa, 2001: pp. 205–230.
- [63] EN 1015-11, Methods of test for mortar for masonry. Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar, (1999).

ANEXOS

ANEXO A

No presente anexo encontra-se a nomenclatura da química do cimento. Uma vez que a variedade de elementos, quantidade de fases nos produtos cimentícios é bastante variada e complexa, existe uma nomenclatura e abreviações específicas, da química do cimento, para facilitar a escrita e leitura acerca do tema.

A notação não tem qualquer significado químico uma vez que não representa o modo de ligação dos átomos, mas sim apenas o elemento ou o mineral a referir de forma simplificada [8,11]. São apresentadas nas Tabelas A.1 e A.2 as nomenclaturas usadas na química do cimento dos principais óxidos e fases presentes, assim como a terminologia a usar.

Tabela A.1 - Nomenclatura dos óxidos mais comuns da química do cimento.

| Nomenclatura da química do cimento | Fórmula Química | Composto | Designação |
|------------------------------------|-----------------|---------------------|------------|
| A | Al_2O_3 | Óxido de Alumínio | Alumina |
| C | CaO | Óxido de Cálcio | Cal |
| F | Fe_2O_3 | Óxido de Ferro | Hematite |
| H | H_2O | Água | - |
| K | K_2O | Óxido de Potássio | - |
| M | MgO | Óxido de Magnésio | - |
| N | Na_2O | Óxido de Sódio | - |
| P | P_2O_5 | Óxido de Fósforo | - |
| S | SiO_2 | Dióxido de Silício | Sílica |
| T | TiO_2 | Dióxido de Titânio | - |
| Ĉ | CO_2 | Dióxido de Carbono | - |
| Ŝ | SO_3 | Trióxido de Enxofre | - |

Tabela A.2 – Nomenclatura dos compostos presentes e/ou formados nas reações de hidratação dos materiais cimentícios.

| Nomenclatura da química do cimento | Fórmula Química | Composto | Designação |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
| $C\bar{S}H_2$ (C\$) | $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | Sulfato de Cálcio Hidratado | Gesso |
| $C\bar{S}H_{0,5}$ (HH) | $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ | Sulfato de Cálcio Hemi-hidratado | Bassite/ Gesso Hemi-hidratado |
| $C\bar{S}$ | $CaSO_4$ | Sulfato de Cálcio | Anidrite |
| C-S-H | $xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$ (Composição química variável) | Silicato de Cálcio Hidratado | - |
| CH | $Ca(OH)_2$ | Hidróxido de Cálcio | Portlandite |
| C_2S | Ca_2SiO_4 | Silicato bicálcico | Belite |
| C_3S | $Ca_3(SiO_4)O$ | Silicato tricálcico | Alite |
| C_3A | $Ca_3Al_2O_6$ | Aluminato tricálcico | - |
| C_4AF | $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | Aluminoferrato tetracálcico | - |
| $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (AFt) | $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$ | Trissulfoaluminato de Cálcio Hidratado | Etringite |
| $C_4A\bar{S}H_{12}$ (AFm) | $Ca_4Al_2SO_{10} \cdot 12H_2O$ | Monossulfoaluminato de Cálcio Hidratado | Monossulfoaluminato |
| CA | $CaAl_2O_4$ | Aluminato de Cálcio | - |
| CA_2 | $CaAl_4O_7$ | Dialuminato de Cálcio | Grossite |
| AH_3 | $Al(OH)_3$ | Hidróxido de Alumínio | Gibbsite/Bayerite |
| CAH_{10} | $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$ | Aluminato de Cálcio Hidratado | - |
| C_2AH_8 | $Ca_2Al_2O_4 \cdot 8H_2O$ | Aluminato dicálcico hidratado | - |
| C_3AH_6 | $Ca_3Al_2O_4 \cdot 6H_2O$ | Aluminato tricálcico hidratado | - |
| C_2ASH_8 | $Ca_2Al(AlSiO_2) \cdot 3H_2O$ | Aluminossilicato de Cálcio Hidratado | Stratlingite |
| $C\bar{C}$ (Cc) | $CaCO_3$ | Carbonato de Cálcio | Calcite/Vaterite |
| $M_6A\bar{C}H_{12}$ (Ht) | $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$ | - | Hidrotalcite |
| $CM\bar{C}_2$ (Do) | $CaMg(CO_3)_2$ | Carbonato de Cálcio-Magnésio | Dolomite |
| C_2AS | $Ca_2Al(AlSiO_7)$ | Aluminossilicato de Cálcio Hidratado | Gehlentite |
| $C_4A_3\bar{S}$ | $Ca_4(AlO_2)_6SO_3$ | - | Ye'elimite |
| CS | $CaSiO_3$ | Silicato de Cálcio | Wollastonite |
| $C_{12}A_7$ | $Ca_6Al_7O_{16,5}$ | Hepta-aluminato Dodecálcio | Mayenite |
| $C_3S\bar{C}S\bar{H}_{15}$ | $Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4) \cdot 12H_2O$ | - | Thaumasite |
| | $Ca_3Al(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ (Composição química variável) | | Katoite |
| $C_8A_{12}S_5H_{28}$ | $Ca_8Al_4(Al_4Si_5)O_{12}(OH)_{36} \cdot 10H_2O$ | - | Vertumnite |
| $C_5S_2\bar{C}_2$ | $Ca_5Si_2O_7(CO_3)_2$ | - | Tilleyite |
| C_3S_3 | $Ca_3Si_3O_9$ | - | Wallstonite |

ANEXO B

A partir de um trabalho anterior [5], cuja formulação corresponde a uma argamassa cola de presa rápida com base em escória granulada de alto forno, optou-se por estudar e caracterizar o sistema de ligantes apresentado na Tabela B.1 de forma química-estrutural. A este sistema foi adicionada cal (0,10 % *wt*), OPC (0,89 % *wt*) ou ambos.

Tabela B.1 - Composição do sistema de ligantes, Base Química [5].

| Composição | Quantidade (% <i>wt</i>) |
|-----------------------------------------|---------------------------|
| Escória de alto forno | 33,00 |
| Escória de alto forno (rica em alumina) | 4,50 |
| Gesso hemi-hidratado | 0,40 |
| Anidrite | 2,60 |

Para tal, foram aplicadas algumas técnicas de caracterização química-estrutural (nomeadamente XRD, DSC, TG/DSC e SEM/EDX) a diferentes tempos de hidratação.

B.1 Difração de Raios X

Foram analisadas amostras do sistema de ligantes com adição de cal, OPC e ambos, às 24 horas e aos 21 dias. Os difratogramas obtidos encontram-se na Figura B.1.

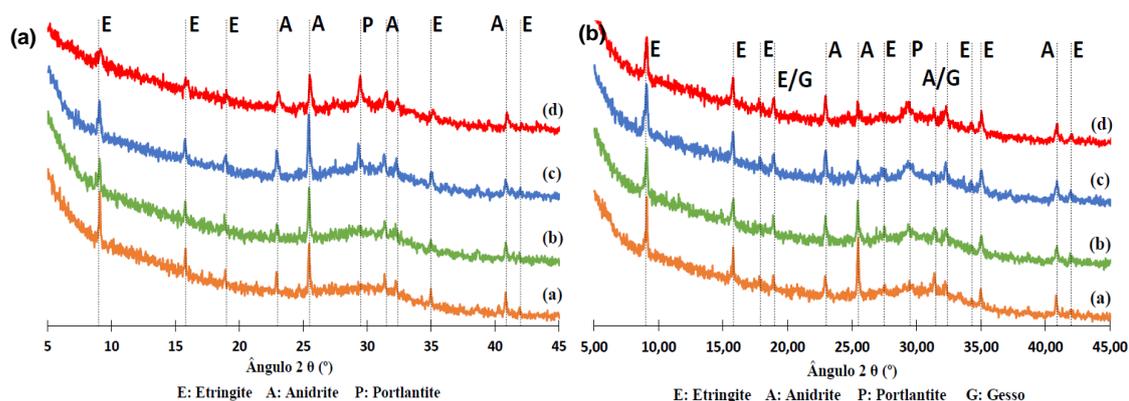


Figura B.1 - Difratogramas para as amostras (a) Base química; (b) Base química + cal; (c) Base química + OPC; (d) Base química + cal + OPC a tempos de hidratação de (A) 24h e (B) 21 dias [5].

Pela análise dos difratogramas, verifica-se que as amostras são essencialmente amorfas, sendo, no entanto, possível a identificação de alguns picos relativos a fases cristalinas. Para o tempo de 24 h, a fase cristalina maioritária, para ambos os tempos de hidratação é a etringite. Além desta, a presença de anidrite é verificada, sugerindo que não foi consumida nas reações de hidratação para formação de etringite. A portlandite é identificada nas amostras ativadas com OPC, o que indica a presença de C-S-H, uma vez que apesar de ser uma fase amorfa e dificilmente detetada por XRD, forma-se ao mesmo tempo da portlandite [5].

Para um tempo de hidratação de 21 dias, verifica-se a evolução das fases presentes, continuando a ser a etringite a fase maioritária. A presença de anidrite é identificada assim como se verifica a presença de outra forma de sulfato de cálcio, o gesso. A portlandite além de se identificar nas amostras ativadas com OPC, também se verifica na amostra ativada apenas com cal, sugerindo que a sua formação é mais tardia sem a presença de OPC [5].

B.2 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Foram analisadas amostras do sistema de ligantes com adição de cal, OPC e ambos às 24 horas e aos 21 dias. Os termogramas obtidos por DSC são apresentados Figura B.2.

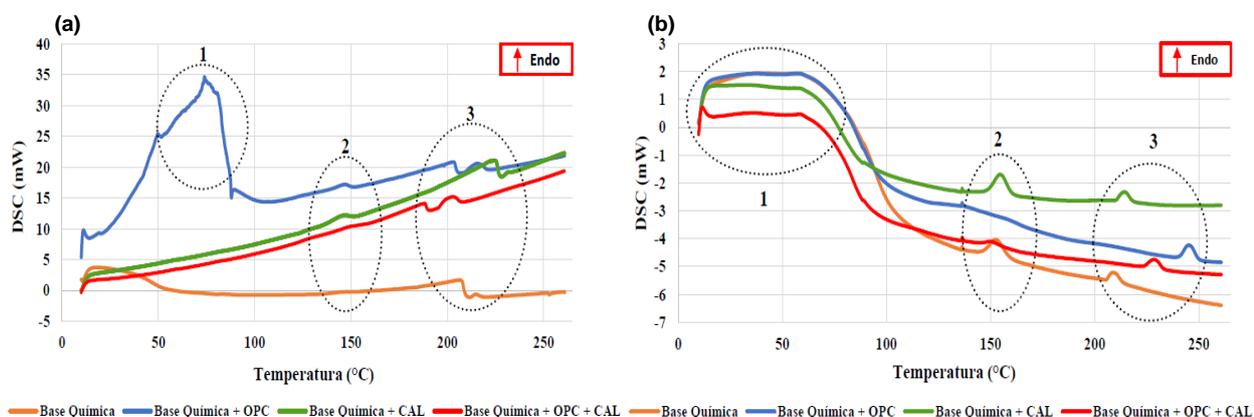


Figura B.2 - Termogramas de DSC para as amostras a tempos de hidratação (a) de 24 h e (b) de 21 dias.

Analisando o termograma referente às 24 h, é possível identificar três intervalos com picos endotérmicos, associados a diferentes fases formadas no processo de hidratação.

É visível um pico bastante intenso para a amostra apenas ativada com cal, a no intervalo de temperaturas de 10-100 °C, que está associado à perda de água livre presente no sistema, e possivelmente associado à presença da fase C-S-H. A intensidade que se verifica apenas nesta amostra pode estar associada à má preparação da amostra. O segundo evento endotérmico ocorre na região de temperaturas de 140-150 °C, apenas para as amostras ativadas, sendo atribuído à formação de etringite. O terceiro intervalo endotérmico situa-se na gama de temperaturas de 185-235 °C e verifica-se apenas para as amostras com OPC na sua constituição. Estes eventos podem ser associados à desidratação do gesso [5].

Para um intervalo de tempo de hidratação superior, 21 dias, continua a ser possível identificar três regiões de temperatura referentes a picos endotérmicos. O primeiro pico continua a associar-se à perda de água livre e/ou desidratação de C-S-H no sistema, uma vez que é semelhante para todas as amostras. No entanto, ocorre uma evolução das fases existentes no sistema em relação ao tempo de cura de 24 h, pois os picos apesar de ocorrerem na mesma região de temperaturas têm diferentes intensidades. Para a amostra ativada apenas com OPC, há um consumo ou conversão de fase no segundo intervalo de temperatura. A amostra não ativada apresenta a ocorrência de um evento endotérmico no segundo intervalo de temperatura, atribuído à formação de etringite tardia [5].

B.3 Termogravimetria acoplada com Calorimetria Diferencial de Varrimento

Foram analisadas amostras do sistema de ligantes com adição OPC e de OPC + cal às 24 horas e aos 21 dias, por TG/DSC. Os termogramas obtidos para ambos os casos são apresentados na Figura B.3.

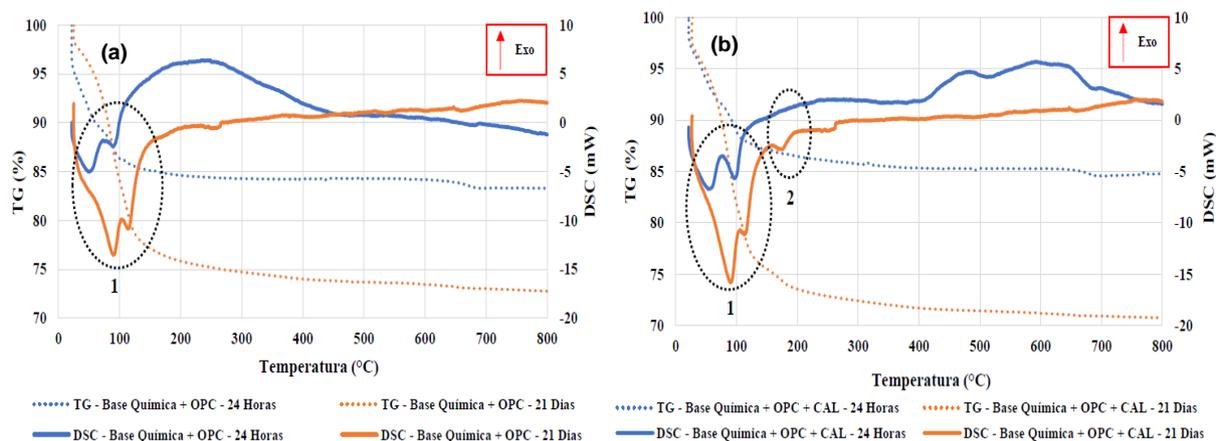


Figura B.3 - Análise TG/DSC para a amostra ativada (a) com OPC e (b) ativada com cal + OPC aos tempos de cura de 24 horas e 21 dias [5].

Em ambos os termogramas é possível verificar uma clara evolução das fases formadas pelo processo de hidratação. Entre o intervalo de temperatura de 50 °C a 120 °C, destacam-se dois picos endotérmicos, ocorrentes a ambos os tempos de hidratação, para ambos os sistemas. Ao primeiro pico atribui-se à perda de água livre, e possivelmente à presença de C-S-H (tal como referido nas análises por DSC), enquanto ao segundo pico se atribui a presença de etringite. No segundo intervalo de temperaturas, a 691 °C, é possível admitir a presença de um pico endotérmico (com maior intensidade a 21 dias), associado à desidratação de calcite.

Tal como para a mostra ativada com OPC, quando também a cal é adicionada, verifica-se a ocorrência de dois picos a ambos os tempos de hidratação, associados igualmente à perda de água livre e/ou presença de C-S-H e à presença de etringite, respetivamente. Porém, aos 21 dias desta amostra, há a existência de um evento endotérmico, que sugere a desidratação do gesso [5].

B.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento

Foram analisadas amostras do sistema de ligantes com adição de cal, OPC e ambos às 24 horas e aos 21 dias. Os difratogramas obtidos encontram-se na Figura B.4, respectivamente.

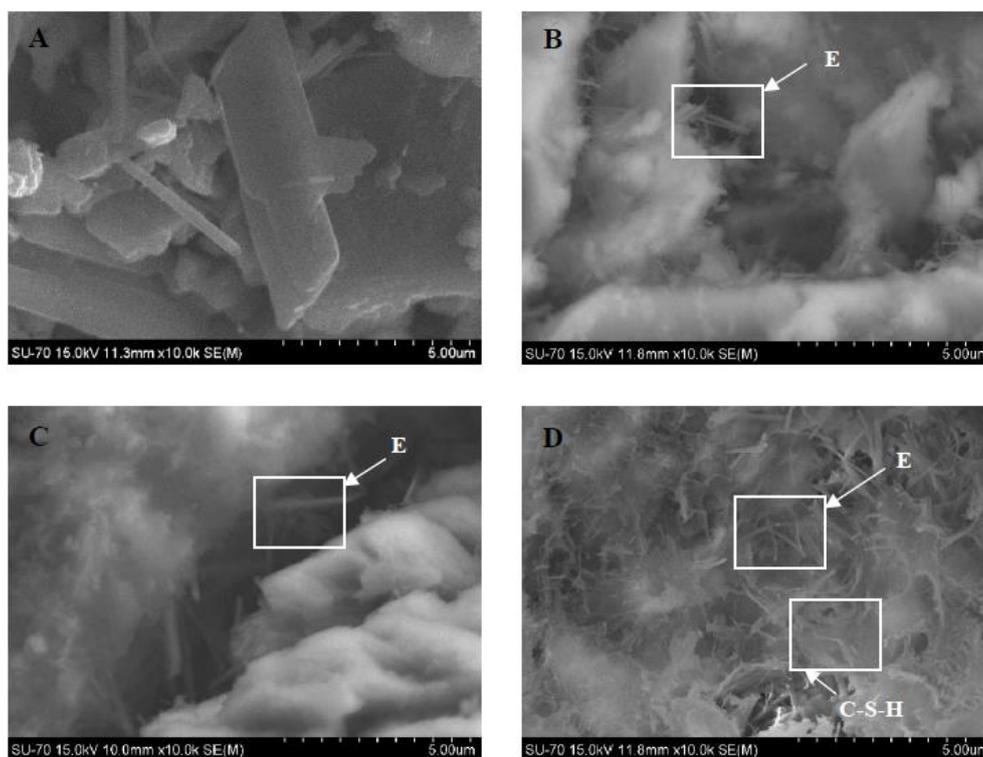


Figura B.4 - Imagens de SEM com resolução x10000 da amostra (A) Base Química; (B) Base Química + cal; (C) Base Química + OPC e (D) Base Química + cal + OPC, com 27 dias de cura.

As imagens de SEM obtidas sugerem que a amostra sem ativadores apresenta uma morfologia mais amorfa, enquanto as amostras ativadas apresentam uma morfologia mais cristalina, com evidência de cristais de etringite. A presença de C-S-H é ainda identificada para o sistema ativado com cal e OPC [5].

ANEXO C

No presente anexo são apresentadas as diferentes roturas (coesivas e adesivas) que podem ocorrer no ensaio da resistência à tração perpendicular. Como se pode verificar pela Figura C.1, as diferentes classificações diferem na forma e no local onde a rotura ocorre.

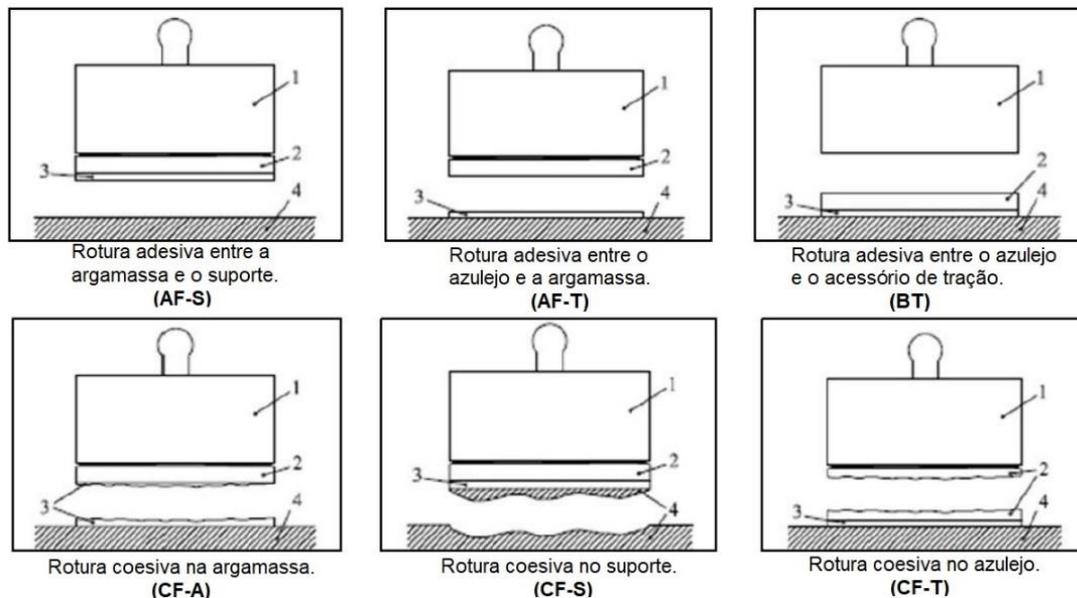


Figura C.1 - Classificação das roturas [7].

(Legenda:1 – Acessório de tração; 2-Azulejo; 3 – Argamassa; 4 – Suporte)