



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2021

**Cristiana Nunes
Vicente**

**Estudo da resistência de ligantes à base de cimento
de aluminato de cálcio a ambientes ácidos**



**Cristiana Nunes
Vicente**

**Estudo da resistência de ligantes à base de cimento
de aluminato de cálcio a ambientes ácidos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Margarida Madeira Viegas de Barros Timmons, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva, especialista na área das argamassas e Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber, para as áreas de colagem e argamassas técnicas.

o júri

Presidente

Prof. Dra. Maria Inês Purcell de Portugal Branco

Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Dra. Carla Maria Duarte da Silva e Costa

Professora coordenadora do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Luís Miguel Cardoso da Silva

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

agradecimentos

À Prof. Dra. Ana Barros, por toda a orientação dada, partilha de conhecimento, disponibilidade para ajudar sempre que necessário, apoio em todas as fases da dissertação e simpatia ao longo de todo o tempo.

Ao Luís Silva, por toda a ajuda, tanto nos ensaios, como na discussão dos resultados obtidos e pela disponibilidade para tudo o que foi necessário. À equipa do laboratório da Saint-Gobain Weber, por me terem recebido sempre bem, pela simpatia e pela ajuda dada sempre que necessário. Em especial o meu obrigada à Vera, por toda a amabilidade, ajuda e apoio em todas as fases dos ensaios.

À Eng. Ana Caço pela ajuda dada nas análises de TG/DSC. À Dra. Maria do Rosário Soares pela ajuda dada na realização das análises de XRD e também às alunas de doutoramento Fernanda Vieira e Anareth Cavuquilha por toda a ajuda, disponibilidade e simpatia quanto à realização das análises de FT – IR.

Aos meus amigos, que ao longo destes 5 anos estiveram comigo e tornaram este percurso muito melhor.

Aos meus pais e irmã que sempre me apoiaram em todo o meu percurso académico e sempre acreditaram em mim.

Ao meu namorado Guilherme, por toda a motivação, ajuda e apoio dado e por nunca ter deixado de acreditar em mim.

palavras-chave

Argamassa, cimento de aluminato de cálcio, tripolifosfato de sódio, resistência química, pH, sais.

resumo

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é comumente utilizado em meios mais agressivos para as argamassas, pois este cimento é conhecido por ser mais resistente nestas condições quando comparado com o cimento Portland (OPC). Desta forma, o CAC é muito utilizado na formulação de argamassas de junta, uma vez que estas encontram-se mais expostas a ambientes agressivos. Neste estudo, pretendeu-se avaliar a resistência química de uma argamassa de junta constituída por CAC e tripolifosfato de sódio (TPF – Na), considerando que a sua combinação previne a expansão descontrolada durante a imersão em água. Para este efeito, mergulharam-se 5 provetes em diferentes soluções aquosas de ácidos, inorgânicos e orgânicos, durante 35 dias. Especificamente, testou-se o efeito dos ácidos clorídrico, fosfórico, acético, láctico e cítrico. Inicialmente prepararam-se soluções com pH 3,5 e, posteriormente, prepararam-se soluções com pH 2,3 para três dos ácidos, de forma a verificar a influência do pH e, conseqüentemente, da concentração do ácido, na degradação dos provetes. Todas as soluções foram renovadas ao longo dos 35 dias e realizadas medições de massa e de volume a todos os provetes. Os resultados obtidos permitiram verificar que apenas há degradação dos provetes que se encontravam nas soluções dos ácidos acético e láctico com pH 2,3. Após os 35 dias realizaram-se testes de resistência à compressão aos provetes, tendo-se verificado que os provetes mergulhados em soluções de ácidos apresentam maiores resistências, entre 36 e 54 MPa, quando comparados com o provete padrão, que apresenta uma resistência de 34,76 MPa. Além destes ensaios de resistência, as amostras foram analisadas por termogravimetria acoplada com calorimetria diferencial de varrimento (TG – DSC), difração de raios X (XRD) e espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT – IR). A análise por TG – DSC foi realizada para verificar quais as fases do cimento após imersão nas soluções de ácidos, comparando assim com o provete padrão. Com esta comparação verificou-se a existência da fase C-A-P-H em todos os provetes. No entanto, a fase AH_3 , que resulta do consumo de C_3AH_6 pelo ataque ácido, só se revelou nos provetes após imersão. De seguida, a análise por XRD visava verificar a presença dos sais, o que não foi possível devido à sua baixa concentração, mas permitiu a identificação das fases CA e CA_2 . Por último, a espectrometria de FT – IR foi utilizada com a finalidade de avaliar a presença dos sais nas suspensões guardadas ao 14^o dia de imersão. Apesar dos resultados terem sido inconclusivos, esta análise permitiu identificar a presença de formiato de cálcio lixiviado da argamassa, assim como, detetar algumas diferenças nas suspensões nomeadamente a pH mais baixo, em que o anião parece estar exclusivamente sob a forma de ião acetato.

keywords

Mortar, calcium aluminate cement, sodium tripolyphosphate, chemical resistance, pH, salts.

abstract

Calcium aluminate cement (CAC) is commonly used in aggressive media for mortars and is very well known to be more resistant to those conditions when compared with Portland cement (OPC). Thus, CAC is widely used in the formulation of joint mortars, as these are more exposed to aggressive environments.

The purpose of this study was to assess the chemical resistance of a joint mortar, that is constituted by CAC and sodium tripolyphosphate (TPF – Na), since this combination prevents the uncontrolled expansion that occurs when the mortar is immersed in water. In order to do this, five specimens were immersed in different acid solutions for a period of 35 days, using both inorganic and organic acids. Specifically, hydrochloric, phosphoric, acetic, lactic and citric acids have been used. Initially acid solutions were prepared with a pH of 3,5 and then for three of the acids, new solutions were prepared with a pH of 2,3 to verify the pH influence and, consequently that of the acid concentration on specimens degradation. For a period of 35 days the solutions were renewed daily and the mass and volume were measured. The results obtained showed that specimens degradation only occurred for those that were immersed in acetic and lactic acid with pH of 2,3.

After the 35 day period, the specimens were submitted to compression tests and it was possible to verify that specimens immersed in acid solutions showed better resistances, between 36 and 54 MPa, when compared with ones that weren't immersed, which presented a resistance of 34,76 MPa.

In addition to these tests, the specimens were analysed by thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry (TG – DSC), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT – IR). The first one was used to check the differences between the phases present in the immersed and non immersed specimens. With this, it was possible to verify the presence of the C-A-P-H phase in all specimens. However, the AH_3 phase is only present in the specimens that have been immerse, due to the consumption of the C_3AH_6 phase associated with the acid attack. Then, XRD was used aiming at detecting the presence of salts on specimens pores which proved impossible. Yet, the results obtained allowed the identification of the CA and CA_2 phases. Finally, FT – IR spectroscopy was used to investigate the presence of salts in suspensions collected on the 14th day of immersion. Although, the results were inconclusive, it was possible to identify the presence of calcium formiate leached from the mortar. In addition, these spectra revealed some differences between the acetic acid with pH of 3,5 and 2,3, suggesting that the anion is totally in the form of acetate ion at lower pH.

Índice

1.	Enquadramento e objetivos	1
1.1.	Enquadramento	1
1.2.	Objetivos	2
2.	Introdução teórica	3
2.1.	Argamassa.....	3
2.1.1.	Composição das argamassas.....	3
2.1.2.	Ligantes	3
2.1.3.	Agregados	4
2.1.4.	Adjuvantes e aditivos	4
2.2.	Tipo de argamassa	5
2.3.	Cimento de aluminato de cálcio.....	5
2.3.1.	Hidratação do CAC.....	7
2.3.2.	Cimento de aluminato de cálcio com fosfatos.....	8
2.4.	Mecanismo de ataque dos ácidos ao CAC	10
2.4.1.	Resistência do CAC aos ácidos	11
2.5.	Importância da interação dos ácidos com o CAC consoante a sua aplicação ...	16
3.	Procedimento experimental	17
3.1.	Constituição da argamassa de junta	17
3.2.	Preparação dos ácidos	18
3.3.	Avaliação da resistência química.....	19
3.3.1.	Variação de massa	20
3.3.2.	Variação de volume	21
3.4.	Normalização da variação de massa	22
3.5.	Avaliação da resistência mecânica	22
3.6.	Avaliação das fases hidratadas.....	23

3.7.	Identificação dos sais formados	24
3.8.	Preparação de ácidos com pH inferior	26
4.	Apresentação e discussão de resultados	27
4.1.	Resistência química das argamassas de junta	27
4.2.	Potenciais de oxidação-redução dos ácidos	28
4.3.	Imersão dos provetes nas soluções de ácidos	29
4.3.1.	Medição do pH	29
4.3.2.	Variação da massa	31
4.3.3.	Variação de Volume	33
4.3.4.	Soluções de ácidos com pH 2,30	35
4.3.4.1.	Variação de massa dos provetes imersos a pH 2,3 normalizada	37
4.3.4.2.	Variação de volume dos provetes imersos a pH 2,3	39
4.4.	Resistência mecânica à compressão	39
4.5.	Avaliação das fases hidratadas.....	42
4.6.	Análise das suspensões referentes ao 14º dia de imersão	48
4.7.	Análise das argamassas por XRD	51
5.	Conclusões.....	53
5.1.	Conclusões gerais	53
5.2.	Desenvolvimentos futuros	54
	Referências	57
	Anexo A – Cálculos do volume de ácido necessário para a obtenção das soluções acídicas	61
	Anexo B – Cálculos do volume de ácido necessário para a obtenção das soluções acídicas com pH menor	72
	Anexo C – Cálculos da concentração das soluções acídicas com pH cerca de 3,5 após a sua preparação	76
	Anexo D – Cálculos da concentração das soluções acídicas com pH cerca de 2,3 após a sua preparação	81

Anexo E – Valores dos ensaios de resistência à compressão	84
Anexo F – Resultados da análise por XRD	86

Índice de figuras

Figura 1 - Diagrama ternário representativo da composição do cimento Portland e CAC [7]	6
Figura 2 - Provetes utilizados para os ensaios	18
Figura 3 - Provetes imersos em ácido fosfórico	19
Figura 4 - Preparação das amostras para FT-IR	25
Figura 5 - Variação do pH das soluções ao longo dos 35 dias de imersão.....	29
Figura 6 - Variação de massa ao longo dos 35 dias de imersão.....	31
Figura 7 - Variação de massa normalizada.....	32
Figura 8 - Variação de volume ao longo dos 35 dias de imersão	34
Figura 9 - Variação do pH ao longo do tempo em que os provetes estiveram imersos nas soluções com pH 2,30.....	35
Figura 10 - Variação de massa ao longo do tempo dos provetes imersos nas soluções com pH 2,30	36
Figura 11 – Aspeto dos provetes mergulhados em ácido acético (M3) e em ácido láctico (L6).....	37
Figura 12 - Variação da massa normalizada relativa às soluções com pH 2,3.....	38
Figura 13 - Variação de volume dos provetes mergulhados em soluções com pH 2,3..	39
Figura 14 - Resistência mecânica à compressão com a representação do desvio padrão	40
Figura 15 - Curvas de TG e DSC referentes ao provete padrão	42
Figura 16 - Curvas de TG e DSC referentes aos provetes imersos em ácidos	44
Figura 17 - Espectros de FT-IR dos precipitados de cada suspensão (após 14 dias); do precipitado obtido após imersão em água, do formiato de cálcio e da metil-etil hidroxil celulose	49
Figura 18 - Análise XRD aos provetes mergulhados em ácido acético (pH 3,59).....	52

Índice de tabelas

Tabela 1 - Dissociação dos ácidos em água e respetiva constante de acidez e pKa [21]	12
Tabela 2 - Solubilidade dos sais de cálcio e alumínio formados através do ataque dos ácidos ao CAC [18]	13
Tabela 3 - Calor de desidratação ou decomposição de cada pico endotérmico	47
Tabela 4 - Massa de precipitado nas suspensões	48

Simbologia

ATR	Reflectância Total Atenuada
CAC	Cimento de aluminato de cálcio
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FT – IR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
OPC	Cimento Portland
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento
TG	Termogravimetria
TPF – Na	Tripolifosfato de sódio
TXRF	Fluorescência de raios X por reflexão total
XRD	Difração de raios X

1. Enquadramento e objetivos

1.1. Enquadramento

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) é amplamente aplicado com a finalidade de obter uma maior resistência química das argamassas a ambientes mais agressivos. Assim sendo, é importante a avaliação da resistência química do mesmo, principalmente nas argamassas de junta, pois este cimento é utilizado como ligante nestas. As argamassas de junta estão expostas a ambientes mais agressivos e, por isso, este estudo é mais relevante para estas.

O CAC é conhecido por ser um substituto do cimento Portland quando se pretende uma resistência química melhor. No entanto, sabe-se que este cimento ao ser utilizado em argamassas de junta apresenta um problema de expansão, ou seja, quando este é aplicado, por exemplo, como argamassa de junta nas piscinas apresenta uma expansão quando imerso em água, favorecendo o deslocamento do revestimento cerâmico e consequente descolamento da superfície. Desta forma, recorre-se ao cimento de aluminato de cálcio com a adição de tripolifosfato de sódio (TPF – Na), pois esta mistura corrige este problema. [1]

No início deste estudo já se conhecia a maior resistência química do cimento de aluminato de cálcio quando comparado com o cimento Portland, embora se tenha testado a resistência do mesmo apenas na presença de ácido clorídrico. Neste caso, o cimento abordado (CAC com TPF – Na) demonstrou ser resistente ao ataque deste ácido. [1] Todavia, ao usar este cimento em argamassas de juntas, este poderá estar exposto a outros tipos de ácidos, como os ácidos orgânicos, contidos nos produtos de utilização diária, tal como nos produtos alimentares. Assim, podem-se destacar os ácidos acético, láctico e cítrico encontrados nos produtos alimentares, como o caso do vinagre, vinhos e citrinos, por exemplo. Em última análise, a utilização desta argamassa de junta na indústria respetiva à utilização ou produção destes ácidos, corresponderá à maior exigência. Desta forma, surgiu a necessidade de testar o comportamento do cimento de aluminato de cálcio a outros ácidos.

Esta dissertação foi realizada em colaboração com a empresa Saint-Gobain Weber, sendo que os ensaios foram realizados no laboratório de I&D da mesma, em

Aveiro. Esta é uma empresa que pertence a um grupo internacional e é líder mundial no desenvolvimento de argamassas. A Saint-Gobain Weber está em Portugal desde 1990, onde tem vindo a desenvolver soluções inovadoras na produção de argamassas. [2]

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a avaliação da resistência química do cimento de aluminato de cálcio combinado com tripolifosfato de sódio a diversos ácidos. Esta avaliação será realizada utilizando cinco soluções aquosas ácidas, sendo três de ácidos orgânicos e duas de ácidos inorgânicos. Os ácidos orgânicos são o ácido acético, cítrico e láctico, por outro lado os ácidos inorgânicos tratam-se dos ácidos clorídrico e fosfórico.

A avaliação da resistência química da argamassa de junta será realizada segundo três aspetos, em que um deles se refere aos sais formados através do ataque de cada ácido à argamassa. Outro aspeto é referente à evolução das fases hidratadas que estão presentes na mesma e, por fim, é avaliada a presença de precipitados nas suspensões ácidas em que as amostras estão mergulhadas.

Desta forma, é pretendido avaliar o desempenho da argamassa de junta quando exposta aos ambientes ácidos referidos e explicar o grau de resistência dependendo das condições aplicadas.

2. Introdução teórica

2.1. Argamassa

2.1.1. Composição das argamassas

Uma argamassa é definida, pela *European Mortar Industry Organisation* (EMO), como uma mistura de um ou mais ligantes orgânicos ou inorgânicos, agregados, cargas, aditivos e/ou adjuvantes e água. [3] Cada um destes componentes será abordado de seguida em cada um dos subtópicos apresentados.

2.1.2. Ligantes

Cada um dos componentes da argamassa desempenham um papel específico nesta. Os ligantes caracterizam-se por serem materiais de pequenas dimensões, pois são finamente moídos. Estes materiais são utilizados para ligar outros componentes da argamassa, como areias e gravilhas, visto que através do contacto com a água estes endurecem e, portanto, levam à aglomeração dos materiais referidos. Os ligantes utilizados em cada argamassa dependem da aplicação que será dada à mesma. [4] [5]

É de notar que o ligante mais utilizado é o cimento Portland (OPC), sendo este um cimento hidráulico e um ligante de origem mineral. O cimento Portland é obtido através do calcário e da argila, a partir dos quais se obtém o clínquer, que é moído. No entanto, o clínquer ao entrar em contacto com a água endurece muito rapidamente e, por isso, é adicionado gesso, formando uma mistura de cerca de 95 % de clínquer e 5 % de gesso, onde este último age como retardador de presa. Este endurecimento deve-se, segundo a norma, NP 197-1, ao facto do cimento Portland ser constituído por, pelo menos, 50 % em massa de óxido de cálcio (CaO) e sílica (SiO₂). Estes dois compostos são ambos reativos e, portanto, a hidratação dos silicatos de cálcio provoca o endurecimento referido. [1] [6]

Por outro lado, existem outros ligantes que podem ser utilizados, como é o caso do cimento de aluminato de cálcio (CAC) ou o cimento Portland com a adição de escória de alto forno ou cinzas. Estas alternativas ao cimento Portland são normalmente usadas

para ultrapassar algumas limitações deste. Assim, o CAC é o tipo de cimento especial mais importante e começou a ser utilizado com a finalidade de aumentar a resistência química das argamassas, como é o caso da resistência a ataques ácidos. Todavia, este cimento é muito menos utilizado do que o cimento Portland, pois apresenta um custo muito superior a este, o que faz com que não seja uma alternativa viável no que toca à mera substituição do OPC. Desta forma, o uso do CAC é justificado para casos em que se pretende uma argamassa com características especiais, como é o caso de um rápido endurecimento, resistência a temperaturas elevadas ou mudanças de temperatura, resistência ao ataque químico (especialmente o de ácidos) e ao impacto e abrasão. [7]

2.1.3. Agregados

Segundo a norma EN 998-1, os agregados são materiais granulares e são inertes na mistura, não participam no endurecimento desta. No entanto, são um fator importante no que toca ao comportamento das argamassas, o que se deve a algumas características dos agregados. Estas características referem-se à granulometria e forma dos grãos e, também, à porosidade. Os agregados normalmente utilizados são areias e, por isso, a limpeza destas ou a origem das mesmas também afeta o comportamento das argamassas. Estas areias funcionam como esqueleto para a argamassa, que ganhará coesão quando os grãos se ligam ao ligante. Os agregados usualmente utilizados são areias de sílica ou de calcário. [4] [5]

2.1.4. Adjuvantes e aditivos

Com a finalidade de melhorar algumas características das argamassas são utilizados os adjuvantes e os aditivos. Os adjuvantes e aditivos podem ter várias funções, sendo os mais comuns os agentes plastificantes, introdutores de ar e aceleradores de presa. No caso de argamassas de junta entre ladrilhos, também é comum a utilização de pigmentos para conferir várias cores às mesmas. Estes materiais que são adicionados podem ser de vários tipos, ou seja, podem ser resinas poliméricas, usadas para promover a aderência e deformabilidade (flexibilidade), hidráulicos ou éteres de celulose, pois estes conferem trabalhabilidade à argamassa e retenção de água. É de notar que os adjuvantes e aditivos podem ser distinguidos pela quantidade adicionada à argamassa, isto é, quando

estão presentes numa quantidade inferior a 5 % da massa do ligante são considerados adjuvantes, quando a sua quantidade é superior a esse valor passam a ser denominados de aditivos. [4]

2.2. Tipo de argamassa

As argamassas podem ser de vários tipos, sendo que se podem destacar dois tipos: argamassa cola e argamassa de junta. As argamassas cola são utilizadas principalmente para a fixação de ladrilhos cerâmicos, quer seja no interior ou no exterior e quer seja em pavimentos, paredes ou tetos. As argamassas de junta são utilizadas para o preenchimento de juntas em pavimentos, revestimentos e piscinas, entre outros e regem-se pela norma EN 13888. As suas funções implicam a dissipação de tensões em sistemas de colagem de cerâmicos e um efeito estético de cor e textura. Considerando que são materiais expostos, também se exige resistência à abrasão ($\leq 1000 \text{ mm}^3$), estabilidade dimensional ($\leq 3 \text{ mm/m}$) e ausência de fissuração, os valores indicados estão de acordo com a norma referida anteriormente. [4] [8] [9]

2.3. Cimento de aluminato de cálcio

Como referido anteriormente o cimento de aluminato de cálcio é um tipo especial de cimento e é utilizado como ligante nas argamassas para obter um endurecimento mais rápido e uma melhor resistência química, principalmente a ácidos. [7]

O CAC apresenta na sua composição óxidos de cálcio, tal como o OPC, no entanto apresenta muito pouca sílica na sua constituição. O cimento de aluminato de cálcio distingue-se do cimento Portland, por apresentar uma elevada quantidade de alumina (Al_2O_3). Assim, os óxidos que estão presentes em maiores quantidades neste são os óxidos de cálcio e os de alumina, sendo que a quantidade de cada um dos óxidos pode variar de acordo com o tipo de CAC que se pretende obter. Por exemplo, o CAC standard apresenta quantidades de óxido de cálcio e de óxido de alumina semelhantes. No entanto se se pretender um cimento com propriedades refratárias será utilizado um CAC com

maior quantidade de óxido de alumina. A Figura 1 ilustra a diferença entre a composição do cimento Portland e do cimento de aluminato de cálcio. [7] [10]

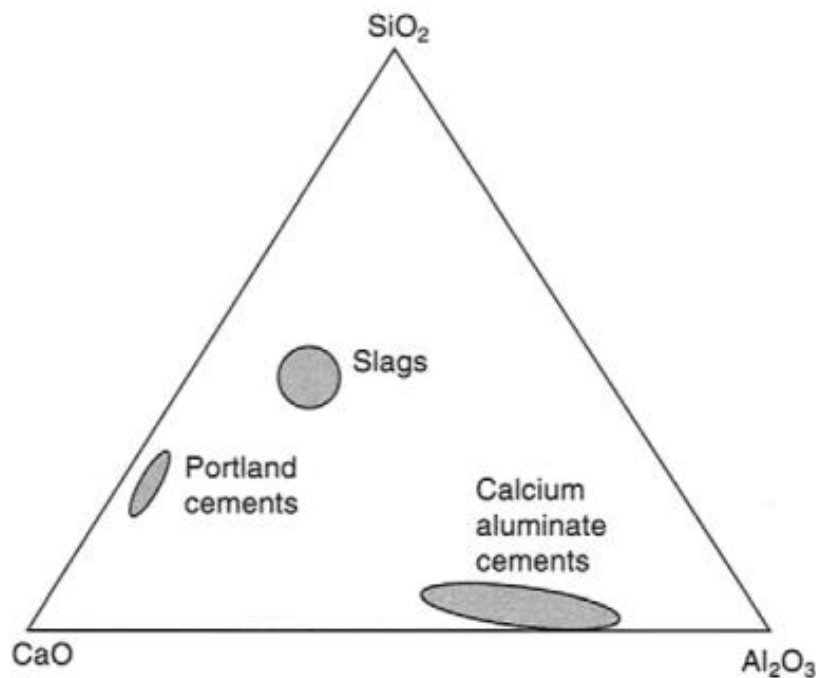


Figura 1 - Diagrama ternário representativo da composição do cimento Portland e CAC [7]

Desta forma, é possível também verificar uma diferença nas fases formadas por cada cimento e no que se obtém após a hidratação de cada um. O cimento Portland tem como óxidos principais o óxido de cálcio e a sílica e, portanto, as suas fases principais são o silicato bicálcico e o tricálcico (C₂S e C₃S, respetivamente). Este cimento sofre um processo denominado de hidratação, que se refere às reações químicas entre os constituintes do cimento e a água. Estas reações levam ao endurecimento do cimento. A reação de hidratação permite obter um material sólido com resistência mecânica, pois as reações que ocorrem dão origem a compostos estáveis que cristalizam. Assim, a reação das fases referidas com água leva à obtenção do silicato de cálcio hidratado (CSH) e hidróxido de cálcio (CH, ou seja, Portlandite). A presença do CH é uma das principais razões do facto do cimento OPC não apresentar uma resistência aceitável a ambientes ácidos. [1] [4] [8] [11]

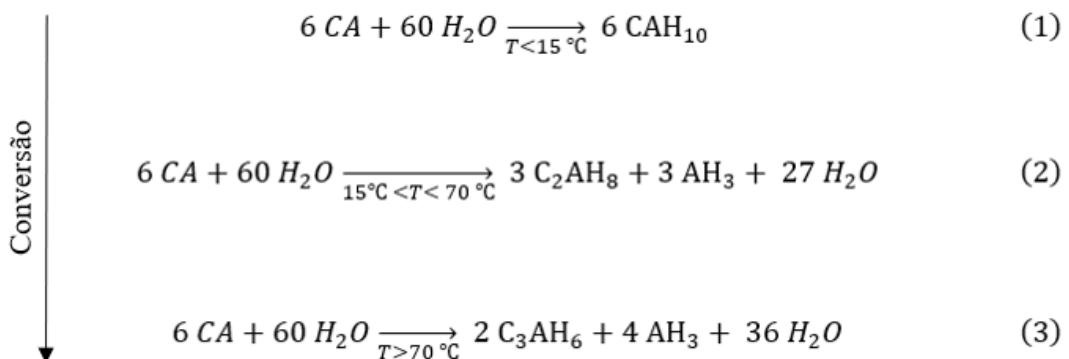
Relativamente ao CAC observa-se que a principal fase formada é o aluminato de monocálcio, CaAl₂O₄, que também se denomina de fase CA. Quando esta fase entra em contacto com a água pode formar fases hidratadas diferentes, sendo estas denominadas

de hidratos de aluminato de cálcio. [1] [7] A hidratação deste cimento será descrita com mais detalhe nas secções seguintes.

2.3.1. Hidratação do CAC

Quando o cimento de aluminato de cálcio (ou a fase CA) é colocado em água os iões de cálcio (Ca^{2+}) e os iões aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) dissolvem-se em água. Estes iões em solução podem combinar-se sob várias formas, obtendo diferentes hidratos de aluminato de cálcio (CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 , AH_3). No entanto, estas fases que são referidas não se formam todas sob as mesmas condições.

No caso do CAC existem reações de conversão que transformam as fases metastáveis em fases estáveis. Isto é, o CAC endurece através de reações químicas com a água, todavia o produto hidratado que se forma através destas depende da temperatura a que ocorre a hidratação. Deste modo, as fases metastáveis que se formam são a CAH_{10} ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e a C_2AH_8 ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), ambas com uma estrutura hexagonal. Estas fases são convertidas em fases mais estáveis: C_3AH_6 e AH_3 . A fase C_3AH_6 é uma abreviatura para $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e tem uma estrutura cristalina cúbica, já a fase AH_3 é designada por gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que se deposita sem apresentar uma estrutura ordenada. Seguidamente, apresentam-se as reações de conversão para cada temperatura através das Eqs. 1 a 3. [1] [7] [10] [12]



Através das equações 1 a 3 verifica-se que existem 3 gamas de temperatura que distinguem os produtos hidratados que se formam. Isto é, para temperaturas mais baixas

forma-se CAH_{10} , para temperaturas numa gama intermédia formam-se C_2AH_8 e AH_3 , por fim a temperaturas mais elevadas verifica-se a formação de C_3AH_6 e AH_3 . No entanto, todas as fases se convertem nas mais estáveis (C_3AH_6 e AH_3), sendo que a velocidade da conversão depende da temperatura, mas é um processo inevitável. [1] [10] [12]

As reações de conversão levam a uma redução do volume das fases e, por isso, a porosidade aumenta, conduzindo a uma redução da resistência. Além disso, a água que é libertada pelas reações de conversão pode servir para a hidratação das restantes fases anidras, sendo que esta libertação de água também está relacionada com o aumento de porosidade. [10] [12] A ocorrência destes mecanismos limita a utilização destes cimentos em locais de exposição constante a água, porque pode conduzir a uma degradação e falência do sistema preparado com estes cimentos.

2.3.2. Cimento de aluminato de cálcio com fosfatos

A hidratação do CAC forma as fases metastáveis que, posteriormente, sofrerão as reações de conversão. Estas reações levam a características do cimento que são indesejadas: menor resistência e maior porosidade. Desta forma, é desejável impedir que as reações de conversão ocorram e, por isso, foi investigada a possibilidade de se utilizar CAC com fosfatos, principalmente tripolifosfato de sódio (TPF – Na). [1] [13]

O TPF – Na ($Na_5O_{10}P_3$) é um sólido inorgânico que é utilizado em produtos de limpeza, no fabrico de cerâmica avançada e no fabrico de cimento refratário, entre outras. O TPF – Na atua como um agente dispersor das partículas sólidas, melhorando as propriedades reológicas dos materiais em que é utilizado. Este composto é normalmente utilizado sob a forma de um pó branco que pode ser adicionado a uma mistura seca ou pode também ser disperso em água. [1] [14]

Os fosfatos no geral são conhecidos por influenciar as propriedades iniciais dos produtos de base cimentícia. Quando os fosfatos alcalinos são adicionados à água de amassadura provocam a extensão do período de indução, o que leva à diminuição da velocidade de hidratação e provoca um atraso no tempo de presa, que pode atingir vários dias dependendo da concentração de fosfatos e do tipo de fosfatos. Este efeito é causado pela adsorção dos iões fosfato (PO_4^{3-}) na superfície dos diferentes compostos do cimento.

Assim, assume-se que a adsorção reduz ou inibe a dissolução das fases anidras e, portanto, retarda o processo de hidratação do cimento Portland. [14]

A adição de fosfatos ao CAC tem mostrado ser uma forma eficaz de evitar o processo de hidratação tradicional. A reação ácido-base entre o CAC e os fosfatos permite a formação de produtos cristalinos e amorfos, que diferem dos produtos encontrados no CAC convencional.

Sugama e Carciello investigaram o monofosfato de sódio (NaH_2PO_4) e o polifosfato de sódio ($(\text{NaPO}_3)_n$) como pós alternativos para reagir com o CAC. Com este estudo verificou-se que o polifosfato de sódio apresenta resultados mais favoráveis que o monofosfato de sódio. A reação entre o CAC e o polifosfato de sódio forma ortofosfato de sódio e cálcio hidratado ($\text{NaCaPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), um gel de alumina, bem como fosfato de aluminato de cálcio hidratado amorfo (C-A-P-H), responsável pelo desenvolvimento de resistência. [1] [15]

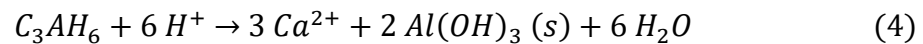
A adição do tripolifosfato de sódio ao cimento de aluminato de cálcio demonstrou que os produtos de reação típicos da hidratação do CAC não são obtidos, pois a forma como se dá a precipitação da fase cristalina é diferente. Na verdade, foi possível verificar que se formam diferentes fases como: o aluminato de monocálcio (CaAl_2O_4), a guenelita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) e o titanato de cálcio (CaTiO_3). Além disso, é formado um gel desordenado do tipo C-A-P-H através das interações entre o alumínio e o fósforo, sendo que este é o principal responsável para que não se formem as fases convencionais e para que não haja a reidratação das partículas que não reagiram durante o processo de hidratação. [1] [16]

Verificou-se ainda que a adição do TPF – Na ao cimento de aluminato de cálcio confere um efeito reativo às argamassas, sendo que a reação de hidratação ocorre muito rapidamente e, por isso, o endurecimento é muito rápido. Relativamente às suas características no estado endurecido verifica-se que a argamassa apresenta elevadas resistências mecânicas, bem como elevada resistência química quando imersa em ácido clorídrico. Além destes aspetos, também importa referir que o cimento de aluminato de cálcio provoca a expansão das argamassas de junta quando imersas em água e com a junção do tripolifosfato de sódio esta expansão não foi verificada. [1]

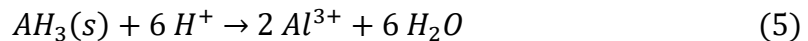
2.4. Mecanismo de ataque dos ácidos ao CAC

Apesar de se considerar que o CAC apresenta uma resistência a ácidos superior ao OPC, a experiência tem demonstrado que esta diferença é, frequentemente, sobrestimada, uma vez que ocorrem degradações de argamassas baseadas em CAC, em determinados sistemas de exposições e ambientes acídicos.

O CAC reage de forma diferente consoante o pH a que o ataque ácido ocorre, isto é, se a solução de ácido apresentar um pH superior a 4 ocorre a precipitação de mais gel AH_3 que preenche os poros do cimento e protege-o, pois a gibsite é inerte ao ataque ácido a pH acima deste valor. Desta forma, este gel que precipitou atua como uma barreira para a difusão do ácido, retardando a reação representada pela Eq. 4:



Por outro lado, a pH inferior a 4, a fase AH_3 reage com o ácido e dissolve-se, através da reação traduzida pela Eq. 5:

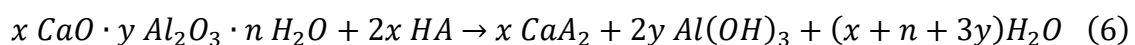


Esta reação aumenta bastante a capacidade de neutralização. Deste modo, mesmo neste regime de pH, o ataque ao CAC é muito mais lento quando comparado com o ataque ao cimento Portland. Além disso, a dissolução progressiva do AH_3 faz com que o interior do cimento esteja muito mais protegido relativamente à força total do ataque do ácido. [17]

O mecanismo de corrosão ácida do cimento de aluminato de cálcio compreende três passos principais:

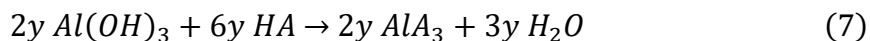
1. Decomposição dos compostos hidratados
2. Formação de sais de cálcio e alumínio
3. Eventual dissolução desses sais

A primeira reação que ocorre devido ao ataque ácido ao CAC é a decomposição do aluminato de cálcio hidratado, demonstrada através da Eq. 6:



Através desta reação (Eq. 6) é formado o sal de cálcio (CaA_2) e o hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) é libertado.

O hidróxido de alumínio é anfotérico e, por isso, a reação anterior é seguida pelo ataque do ácido ao $Al(OH)_3$, representado através da Eq. 7 (esta reação é equivalente à Eq. 5, no entanto está numa forma mais completa do que anteriormente), que só ocorre se o valor do pH for inferior a 4:



Através da reação apresentada é formado um sal de alumínio e a água é libertada. Assim, para uma total decomposição do aluminato hidratado, são necessárias $2x + 6y$ moles de ácido do tipo HA. [18]

A última reação também pode ocorrer diretamente através do hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) produzido pela hidratação do cimento. [18] O interesse da análise das reações apresentadas permite estabelecer a importância do foco nos sais de cálcio (CaA_2) e de alumínio (AlA_3) formados como potencial meio de interpretação do mecanismo de reação entre o cimento e os vários ácidos associados aos diferentes ambientes em estudo.

2.4.1. Resistência do CAC aos ácidos

O cimento de aluminato de cálcio não apresenta a mesma resistência a todos os tipos de ácido, sendo possível que este tenha um comportamento melhor a um ácido mais forte, como é o caso do ácido clorídrico (HCl), do que a um ácido orgânico, como o ácido láctico ($CH_3CHOHCOOH$). Esta diferença deve-se a diversos fatores, como é o caso da solubilidade dos sais de cálcio e de alumínio formados. Era de esperar que o sal de cálcio não tivesse uma grande influência no CAC, pois estará presente em menores quantidades, todavia este é o sal que é formado em primeiro lugar, como demonstrado nas reações apresentadas anteriormente. Outro aspeto importante a considerar é o volume molar do sal que se forma, visto que será determinante para a característica potencialmente expansiva do sal que se está a considerar. No entanto, é considerado que a agressividade dos ácidos também é influenciada pelo seu pKa, apesar deste não ser um fator determinante para a resistência do CAC. Por fim, deve ainda considerar-se se o ácido é

poliprótico ou não, pois este é um fator importante para a agressividade do mesmo. [18] [19] [20]

Desta forma, foram investigados seis ácidos, sendo que três deles são ácidos inorgânicos e os restantes são orgânicos. Assim, foram considerados o ácido clorídrico (HCl), o ácido fosfórico (H_3PO_4), o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido cítrico ($H_3C_6H_5O_7$), o ácido láctico ($CH_3CHOHCOOH$) e o ácido acético (CH_3COOH). É de notar que os pKa de cada ácido se encontram na Tabela 1, de acordo com as dissociações que podem ocorrer em água para cada um deles.

Tabela 1 - Dissociação dos ácidos em água e respetiva constante de acidez e pKa [21]

Ácido	HA	A ⁻	Ka	pKa
Ácido clorídrico	HCl	Cl ⁻	> 1	< 0
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	HSO_4^-	> 1	< 0
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,2 \times 10^{-2}$	1,92
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$7,52 \times 10^{-3}$	2,12
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6,23 \times 10^{-8}$	7,21
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$4,8/2,2 \times 10^{-13}$	12,32/12,66
Ácido acético	CH_3COOH	CH_3COO^-	$1,76 \times 10^{-5}$	4,75
Ácido cítrico	$H_3C_6H_5O_7$	$H_2C_6H_5O_7^-$	$8,4 \times 10^{-4}$	3,08
	$H_2C_6H_5O_7^-$	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$1,8 \times 10^{-5}$	4,74
	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$C_6H_5O_7^{3-}$	$4,0 \times 10^{-6}$	5,40
Ácido láctico	$CH_3CHOHCOOH$	$CH_3CHOHCOO^-$	$1,38 \times 10^{-4}$	3,86

Através da Tabela 1 verifica-se que o ácido clorídrico e o sulfúrico seriam os mais agressivos devido aos valores de pKa, pois são os ácidos que apresentam o menor valor entre todos os restantes ácidos. No entanto, o efeito que é provocado pelo ácido no cimento não depende apenas do pKa e, portanto, existem outros ácidos que podem ser mais agressivos para o CAC, pois apresentam outros fatores que também são importantes para definir o comportamento do ácido no ataque ao cimento.

Por exemplo, um fator importante é a solubilidade dos sais que são formados durante o ataque do ácido ao cimento de aluminato de cálcio. Desta forma, verifica-se através das reações que primeiro é formado um sal de cálcio e, de seguida, um sal de

alumínio, por isso, a solubilidade de ambos é importante. Esta propriedade define o comportamento do sal para o cimento, sendo que esse comportamento pode ser benéfico ou prejudicial. No caso do sal que se forma ser bastante solúvel, ficará em solução, o que não é benéfico para a resistência do cimento ao ataque do ácido, pois o ácido dissociar-se-á e, com a formação do sal solúvel, os iões H^+ continuarão o ataque de forma livre ao CAC. [20] Já no caso de o sal ser pouco solúvel ou insolúvel, este comportamento do sal será benéfico para o cimento, uma vez que a sua precipitação sobre a superfície do cimento atuará como uma camada protetiva para este. Ou seja, o sal precipita na superfície do CAC e, desta forma, os iões H^+ terão de penetrar a camada de sal formada para que consigam deteriorar o cimento posteriormente. [20] Assim, esta camada cria uma proteção ao cimento e o ataque do ácido é menos agressivo, podendo proteger o cimento da degradação pelo ácido. Deste modo, é de prever que a perda de massa do cimento, através da degradação pelo ácido, seja inferior no caso dos ácidos que formem um sal insolúvel ou pouco solúvel devido ao cimento estar menos exposto ao ataque do ácido. Dada a relevância deste parâmetro, apresentam-se as solubilidades dos sais na Tabela 2. [18] [20]

Tabela 2 - Solubilidade dos sais de cálcio e alumínio formados através do ataque dos ácidos ao CAC [18]

Ácido	Solubilidades dos sais (g/kg)	
	Ca	Al
Clorídrico	745	699
Sulfúrico	2,4	313
Fosfórico	18	Insolúvel
Acético	3,74	Ligeiramente solúvel
Cítrico	8,5	n.d.
Láctico	31	Muito solúvel

Os sais formados pelo CAC quando este é exposto aos diferentes ácidos são de dois tipos: sais de cálcio e de alumínio, sendo que os sais formados são dependentes do ácido a que o cimento é exposto.

A exposição do cimento ao ácido clorídrico forma $CaCl_2$, cloreto de cálcio, e forma um sal de alumínio que poderá ser o $AlCl_3$, cloreto de alumínio, ou poderá formar

o sal de Friedel ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$), sendo que o segundo é bastante menos solúvel do que o cloreto de alumínio e, por isso, deverá ser mais protetivo. [20]

Relativamente ao ácido sulfúrico a sua agressividade não parece ser muito elevada, uma vez que a solução do ácido fica muito rapidamente saturada em iões sulfato, o que causa a diminuição da agressividade do ataque deste ácido. Para além disto, verifica-se que quando o ataque é feito pelo ácido sulfúrico há a formação de etringite ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$) através da reação com os aluminatos de cálcio hidratados. A formação de etringite pode não ser destrutiva para o CAC, sendo que as condições nas quais esta é destrutiva não são claras. Foi sugerido um mecanismo que relaciona a razão de água/cimento com a resistência do cimento de aluminato de cálcio ao ataque do ácido, sendo que para razões mais elevadas (0,53 a 0,6) os sulfatos penetram o cimento e forma-se etringite nos poros interiores deste, o que leva à expansão. Para o caso em que a razão água/cimento é inferior (0,47) não se verifica que o ataque do ácido sulfúrico seja muito significativo. Assim sendo, o CAC será mais resistente ao ácido sulfúrico para razões de água/cimento inferiores, cerca de 0,47. [20] [22]

Para o caso do ácido fosfórico existe a possibilidade de se formar fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), que é ligeiramente solúvel. Além deste também se poderá formar o fosfato de alumínio (AlPO_4) que é um sal insolúvel e, portanto, estes sais deverão ser protetivos para o cimento quando se considera a questão da solubilidade dos sais. [18] [23]

Relativamente aos ácidos orgânicos também se verifica a precipitação de um sal de cálcio e de um sal de alumínio. O ataque pelo ácido cítrico forma o citrato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$) e o citrato de alumínio ($\text{AlC}_6\text{H}_5\text{O}_7$), sendo que o sal de cálcio é um sal ligeiramente solúvel, que precipita e, portanto, deveria ser protetivo para o cimento, mas não é o que ocorre, pois este não adere ao cimento. O sal de alumínio é um sal que se dissolve lentamente em água fria e, por isso, deverá também precipitar, podendo ser protetivo para o cimento. [20] [24]

O ácido acético é um ácido que formará o acetato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) e o acetato de alumínio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$). O sal de cálcio formado pelo ácido acético é solúvel e o sal de alumínio é ligeiramente solúvel, pelo que o primeiro não apresentará uma grande proteção ao cimento de aluminato de cálcio, embora o sal de alumínio possa ser protetor, pois pode precipitar.

Por último, o ácido láctico é um ácido que ao entrar em contacto com o CAC formará um sal denominado de lactato de cálcio ($\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$), sendo um sal que é ligeiramente solúvel em água. Além deste também se forma o lactato de alumínio ($\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$), que é um sal muito solúvel em água e que, por isso, não irá precipitar, não sendo protetor para o ataque do ácido ao cimento de aluminato de cálcio. [20]

Para além da solubilidade dos sais formados ser um fator importante, o volume molar destes é também significativo, pois permite verificar o comportamento dos sais formados, isto é, a sua potencial expansibilidade. Esta qualidade de expansibilidade do sal tem de ser considerada para averiguar a qualidade da proteção que os sais precipitados na superfície do cimento podem fornecer. O facto de os sais serem expansivos interfere com a proteção que cada um oferece ao cimento, pois um sal expansivo pode provocar a fratura da argamassa. Isto acontece quando um sal precipita e adere ao cimento, ou seja, se o sal que está aderido à argamassa for expansivo irá causar a sua fratura e, portanto, a penetração do ácido, mais especificamente dos iões H^+ , que causam a lixiviação do cimento, será mais fácil, pois não têm de penetrar uma camada inicial de sal para atacar o sistema. Além disso, as fraturas causadas na argamassa facilitam a penetração do ácido na sua parte mais interior, aumentando a degradação da mesma. Por outro lado, se o sal não for expansivo, ou seja, se o seu volume molar não for elevado e se este aderir ao CAC será formada a camada protetora falada anteriormente, que dificulta a penetração do ácido e a consequente corrosão provocada por este. [20]

Além destes fatores, encontram-se ainda outras possíveis explicações para a maior agressividade de uns ácidos relativamente a outros. Um destes fatores é se o ácido é monoprotónico ou não. Isto é devido à quantidade de dissociações que ocorrem, ou seja, tendo em conta a comparação entre o ácido acético e o cítrico verifica-se que o primeiro é um ácido monoprotónico, pois apenas realiza uma dissociação. Isto significa que por cada mol de ácido é libertada uma mol do ião H^+ . Já no que se refere ao ácido cítrico este é um ácido triprotónico, ou seja, por uma mol de ácido existe a possibilidade de serem libertadas 3 mol de ião H^+ , sendo que é muito provável que se libertem 2 mol de ião H^+ . Assim, espera-se que os ácidos poliprotónicos sejam mais agressivos do que os ácidos monoprotónicos, pois o ião H^+ provoca a lixiviação de alguns compostos do cimento, provocando assim a sua degradação. Desta forma, os ácidos poliprotónicos irão libertar mais iões H^+ e, portanto, prevê-se que o efeito de degradação do cimento será superior no caso destes ácidos quando comparado com os ácidos monoprotónicos. Outro fator que pode ser

considerado é o potencial de oxidação-redução de cada um dos ácidos, pois este poderá influenciar também a agressividade do ataque destes ao cimento. [20]

É de notar que todas estas propriedades devem ser consideradas ao avaliar o ataque dos ácidos ao cimento de aluminato de cálcio, tendo em conta que existem alguns fatores que podem ser mais relevantes que outros quando se está a caracterizar o ataque que o cimento sofreu.

2.5. Importância da interação dos ácidos com o CAC consoante a sua aplicação

O estudo da resistência do cimento de aluminato de cálcio a ácidos é muito importante, uma vez que este poderá estar exposto a condições mais agressivas. Desta forma, existe uma diferença bastante perceptível entre a argamassa de juntas e a argamassa cola, pois a primeira terá uma exposição muito superior a este tipo de agressividade do meio quando comparada com a argamassa cola. Isto deve-se ao facto de a argamassa de junta estar mais exposta ao meio em questão, ao contrário da argamassa cola, que está protegida pelo cerâmico que estará a fixar. Assim, é necessário dar maior ênfase às argamassas de junta, pois estas têm de resistir ao ataque ácido devido a estarem totalmente disponíveis para que o ataque ocorra, pois não apresentam qualquer proteção, como um cerâmico no caso das argamassas cola.

Além deste pormenor, sabe-se que as argamassas de junta que utilizam o CAC como ligante apresentam um comportamento expansivo quando estão imersas em água, por exemplo, no caso da sua utilização em piscinas, o que leva a que os cerâmicos se desloquem. Este comportamento expansivo da argamassa deve-se à fase AH_3 . Desta forma, utiliza-se o tripolifosfato de sódio para contornar esse problema, pois verifica-se que com o TPF – Na essa expansão em água já não ocorre, uma vez que esta fase também não se forma ou forma-se em pouca quantidade. Além disso, verificou-se que com este também se obtém uma boa resistência ao ácido clorídrico. [1]

3. Procedimento experimental

O presente trabalho tem como objetivo a avaliação e interpretação da resistência de uma argamassa que contém um ligante que tem como base uma combinação entre o cimento de aluminato de cálcio e o tripolifosfato de sódio. Desta forma, o procedimento experimental estará dividido em 4 partes: a primeira consiste na avaliação da resistência química da argamassa à sua exposição a diferentes ácidos, a segunda trata-se da avaliação da resistência mecânica dos provetes passados 35 dias consecutivos de estarem imersos nos ácidos. Em terceiro lugar, tenta-se fazer a avaliação dos sais formados, ou seja, os que se formaram através do ataque de cada ácido à argamassa. Por fim, são caracterizadas as fases hidratadas existentes na argamassa.

Este capítulo contém a descrição dos procedimentos experimentais que foram adotados para avaliar e caracterizar a argamassa de junta, cujo ligante é constituído por cimento de aluminato de cálcio com tripolifosfato de sódio, bem como a sua resistência química quando exposta a diferentes ácidos. Para a avaliação da resistência química da argamassa aos diferentes ácidos partiu-se dos provetes já preparados, pelo que a preparação destes não será abordada no procedimento experimental.

3.1. Constituição da argamassa de junta

A argamassa que será utilizada para o estudo é constituída por um ligante à base de cimento de aluminato de cálcio e tripolifosfato de sódio. Esta mistura já foi estudada anteriormente, obtendo um bom resultado relativamente à resistência química ao ácido clorídrico e à expansão da argamassa quando imersa em água. Agora, pretende-se estudar a resistência química desta argamassa quando exposta a outros ácidos. A argamassa utilizada é composta por um ligante que apresenta uma percentagem de CAC de 40 %, considerando a totalidade da argamassa, e apresenta 5 % de TPF – Na. Isto significa que na totalidade a argamassa tem na sua constituição 45 % de ligante, correspondente à mistura referida.

O ligante é a principal diferença na formulação desta argamassa, no entanto esta também tem na sua constituição os agregados, a água e os adjuvantes e aditivos. Como agregados utilizou-se a areia siliciosa e o carbonato de cálcio. Relativamente aos

adjuvantes foram usados reguladores de presa (carbonato de lítio e formiato de cálcio), retentores de água (ésteres de celulose) e, ainda, adjuvantes hidrófugos (estearato de zinco). Além disso, também foi utilizado um pigmento (dióxido de titânio) para conferir a cor branca à argamassa. [1]

Para realizar os ensaios foram utilizados provetes cilíndricos, sendo que estes eram constituídos pela formulação da argamassa de junta acima descrita. Na Figura 2 podem ser visualizados os provetes utilizados que têm cerca de 24 mm de altura e 25 mm de diâmetro (EN 13888). [9]



Figura 2 - Provetes utilizados para os ensaios

3.2. Preparação dos ácidos

De forma a estudar a resistência química dos provetes imersos em ácido foram preparadas cinco soluções com pH 3,50. Estas soluções foram preparadas para os ácidos clorídrico, fosfórico, acético, láctico e cítrico.

O volume das soluções preparadas foi de 4 L, sendo que para cada um dos ácidos se adicionou a quantidade necessária para ser possível obter uma solução com pH 3,50 (Anexo A). Após a preparação de cada uma das soluções realizou-se a medição do pH das mesmas através de um medidor de pH Metria M21. No entanto, as soluções têm um volume bastante elevado e, portanto, não foi possível acertar todas ao pH exato de 3,50. Assim, para a solução de ácido clorídrico obteve-se um pH de 2,73, a de ácido fosfórico apresenta um pH de 3,00, a solução de ácido acético tem um pH de 3,59, a de ácido láctico um pH de 3,70 e, por fim, a solução de ácido cítrico tem um pH de 3,66. Estas soluções foram todas identificadas e armazenadas para serem utilizadas na imersão dos provetes em cada um dos ácidos.

3.3. Avaliação da resistência química

A avaliação da resistência química da argamassa de junta, que contém um ligante à base de uma mistura de CAC e TPF – Na, foi realizada através da sua imersão em diferentes soluções de ácidos. Para isso foram utilizados cinco provetes por cada ácido, tendo em conta que estes já tinham sido submetidos a 7 dias de cura em condições de temperatura e humidade controladas ($(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 5) \%$, respetivamente). Assim, foram colocados cinco provetes num recipiente com tampa. Os provetes foram mergulhados em cada uma das soluções de ácidos, estando totalmente cobertos. É de notar que cada um dos provetes foi numerado e colocado numa posição específica dentro do recipiente de modo a ser possível identificar cada um destes, mesmo que houvesse a degradação da numeração feita, como ilustrado na Figura 3, tomando como exemplo o caso dos provetes imersos em ácido fosfórico. Como se pode observar na Figura 3, os provetes não se tocam, ou seja, foram posicionados dentro do recipiente de forma a estarem afastados entre eles.

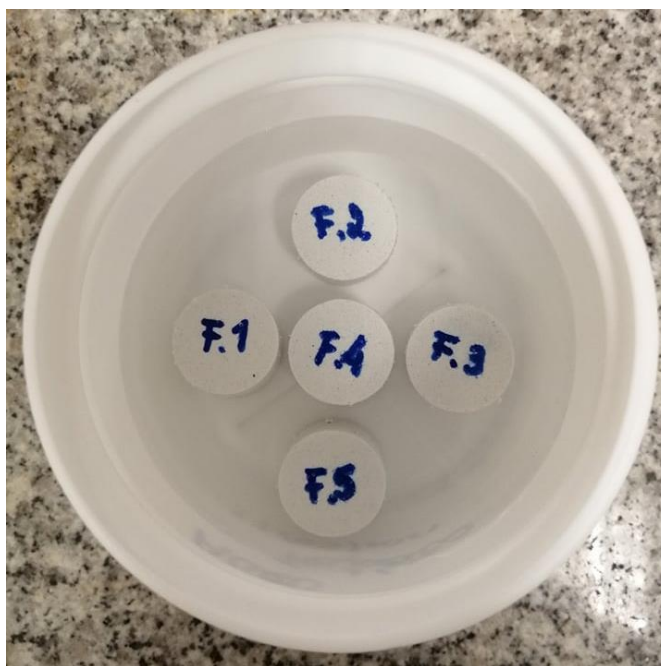


Figura 3 - Provetes imersos em ácido fosfórico

Durante o período de imersão nas soluções acídicas, mediu-se o pH durante os 35 dias consecutivos, excetuando os fins de semana, avaliando a necessidade de troca da

solução em que cada um deles foi mergulhado, garantindo a exposição na solução a um pH estável de cerca de 3,50. Assim, sempre que necessário as soluções foram trocadas.

Além dos cinco provetes que ficaram mergulhados em cada ácido, também se numeraram três provetes, sendo que estes não foram expostos aos ácidos, ficaram numa sala a temperatura e humidade controlada, sendo que a temperatura é de $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ e a humidade é de $(50 \pm 5) \%$. Estes provetes serviram como comparação para alguns dos resultados que foram obtidos ao longo dos ensaios que foram realizados.

Além da medição do pH ao longo dos 35 dias também foram realizadas algumas medições que permitiram avaliar a resistência química da argamassa mergulhada em cada um dos ácidos, como explicado em seguida. É de notar que estes ensaios de resistência química tiveram como base a norma EN 12808-1. [25]

3.3.1. Variação de massa

De forma a avaliar a degradação dos provetes imersos nas soluções acídicas foram medidas as massas de cada um antes da imersão, considerada como a massa inicial ($m_{inicial}$). Assim, de forma a acompanhar a degradação que pode ocorrer nos provetes mediu-se a massa dos mesmos após 24 h de imersão, 3 dias e 7 dias. Posteriormente, a massa continuou a ser medida de 7 em 7 dias até completar os 35 dias, denominada de m_j , onde j se refere ao dia em que se fez a medição da massa.

Deste modo, a variação de massa em percentagem, $\Delta m (\%)$, pode ser calculada através da Eq. 8, neste caso uma variação negativa refere-se a perda de massa e uma variação positiva refere-se a um aumento de massa.

$$\Delta m (\%) = \frac{m_j - m_{inicial}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (8)$$

3.3.2. Variação de volume

Além das medições de massa que foram realizadas para acompanhar a possível degradação dos provetes imersos, também foram realizadas medições a nível do volume. Isto é, os provetes têm uma forma cilíndrica e, por isso, o seu volume pode ser calculado, de forma aproximada, medindo o seu diâmetro (d) e a sua altura (h), através da Eq. 9.

$$V = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h \quad (9)$$

Para isso, realizaram-se medições do diâmetro para cada um dos provetes, sendo estas feitas em 3 locais distintos, por forma a realizar uma média. Da mesma maneira foram realizadas as medições para a altura destes. As medições de diâmetro e de altura foram feitas com a mesma frequência referida para a medição da massa.

Com as medições realizadas, o volume é calculado e é possível obter a variação do volume, isto é, existe um volume inicial ($V_{inicial}$) que se refere ao volume dos provetes antes destes serem imersos nos ácidos e existe um volume referente a cada um dos dias que foram feitas as medições, sendo este V_j , em que j se refere ao dia a que se fizeram as medições das dimensões do provete.

Deste modo, a variação de volume em percentagem, ΔV (%), pode ser calculada através da Eq. 10, que tem em conta o mesmo princípio que a variação de massa quanto aos sinais que apresenta, sendo que o sinal negativo revela uma diminuição no volume do provete.

$$\Delta V (\%) = \frac{V_j - V_{inicial}}{V_{inicial}} \times 100 \quad (10)$$

É de notar que além dos provetes imersos nos ácidos, também se realizaram medições, quer de massa quer de volume, aos 3 provetes que serviram de controlo, ou seja, aos que não estavam mergulhados nos ácidos.

3.4. Normalização da variação de massa

Até à possível fase da degradação por ação acídica se sobrepor ao ganho de massa por absorção de água, admite-se a necessidade de avaliar e distinguir os fenômenos subjacentes à variação de massa. Isto é, haverá uma potencial degradação, mas que poderá estar escondida pela absorção de água da solução. Por isso, entendeu-se ser necessário avaliar o comportamento dos provetes imersos em água para normalizar os ganhos ou perdas de massa que sejam efetivos do comportamento por sujeição aos ácidos. Esta normalização é feita por descontar os ganhos de massa resultantes da absorção de água.

3.5. Avaliação da resistência mecânica

Após os 35 dias em que os provetes estiveram imersos nas respectivas soluções de ácidos, realizaram-se os testes de resistência mecânica, neste caso, a resistência mecânica à compressão.

O ensaio é feito através de um equipamento de ensaios mecânicos universal, sendo que o utilizado é da marca CONTROLS, modelo 65-L1860, com um alcance entre os 25 kN e os 250 kN e uma resolução de 0,1/0,0 kN.

Desta forma, para realizar o teste de resistência à compressão utiliza-se o equipamento referido, de acordo com a norma EN 1015-11, mas com adaptação a provetes cilíndricos. Antes de iniciar o ensaio centram-se os provetes, que estiveram imersos nas soluções durante os 35 dias. Após o provete estar posicionado dá-se início ao ensaio de compressão, em que o equipamento começa a aplicar uma carga que vai aumentando de forma contínua e até atingir 240 N/s. Com o aumento da carga o provete irá sofrer rutura ao atingir a carga máxima que consegue suportar. A resistência mecânica à compressão é indicada pelo equipamento, em MPa, no entanto também pode ser calculada recorrendo à Eq. 11.

$$\text{Resistência à compressão} = \frac{F_c}{S} \quad (11)$$

Na Eq. 11, F_c corresponde à carga máxima suportada pelo provete (N) e S refere-se à área da superfície sobre a qual se aplicou a carga, em mm^2 . [26]

3.6. Avaliação das fases hidratadas

Recorreu-se à técnica de TG – DSC para a identificação das fases hidratadas existentes na argamassa que foi mergulhada nos diversos ácidos. Além das amostras que estiveram mergulhadas em soluções acídicas, também foram analisadas as amostras padrão, que não estiveram expostas às soluções de ácidos, permitindo uma comparação das fases.

A TG – DSC trata-se de uma análise térmica que advém da combinação da termogravimetria (TG) com a calorimetria diferencial de varrimento (DSC). A termogravimetria permite relacionar as variações de massa com a temperatura ou com o tempo, sendo que, para isso, a amostra que se pretende analisar é submetida a uma variação de temperatura controlada sob uma corrente de gás também controlada. A calorimetria diferencial de varrimento mede o fluxo de calor que é trocado entre a amostra e o meio envolvente, sendo que este fluxo de calor é comparado com o fluxo de calor necessário para que a diferença entre a amostra e a referência seja nula durante um determinado programa de temperatura controlado. [27]

A acoplação das duas técnicas descritas permite a utilização de apenas uma amostra, mas a obtenção dos resultados relativamente à variação de massa e ao fluxo de calor. Assim, esta é uma técnica que é considerada reprodutível, informativa e rápida e necessita apenas de uma pequena amostra. É ainda de notar que esta é uma técnica qualitativa e quantitativa. [28]

A análise foi realizada até 800 °C, numa balança termogravimétrica Setaram, modelo Setsys EV 1750. Para a análise utilizou-se um caudal de azoto de 200 mL/min e uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min. A calibração do equipamento foi realizada através da fusão de quatro padrões (índio, chumbo, alumínio e ouro) a três velocidades de aquecimento diferentes (5, 10 e 15 °C/min). Foi ainda realizada uma linha de base com as mesmas condições da análise, mas utilizando cadinhos vazios, de modo a eliminar o efeito de impulsão que o gás exerce nos cadinhos. Os resultados obtidos foram tratados de forma qualitativa e de forma quantitativa, através da Eq. 12 que determina o calor de desidratação ou decomposição (ΔH_d) das fases presentes no cimento.

$$\Delta H_d = \frac{A}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (12)$$

Na Eq. 12, A é referente à área do pico endotérmico, m refere-se à massa da amostra que foi analisada e $\frac{dT}{dt}$ é a taxa de aquecimento que foi utilizada na análise.

3.7. Identificação dos sais formados

Após a imersão dos provetes por um período de 35 dias prevê-se que se formem alguns sais, tal como abordado no capítulo 2. No entanto, estes sais podem estar presentes nas suspensões em que os provetes estavam mergulhados, mas também podem ter cristalizado nos poros das argamassas. Desta forma, guardaram-se as suspensões em que os provetes foram imersos quando se realizou a troca das mesmas. Estas suspensões foram guardadas em dias específicos, ou seja, os dias em que se verificava, aparentemente, a formação de algum sal ou nos dias em que a suspensão tivesse uma aparência diferente. Além disso, também foram guardados os provetes fraturados após o ensaio de resistência mecânica à compressão.

Assim, com a suspeita de formação de sais ao longo do tempo e de forma a averiguar a sua natureza, fez-se um estudo através de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT – IR), no caso dos sais que se encontravam nas suspensões guardadas. Já no caso da análise das argamassas utilizou-se difração de raios X (XRD).

A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que utiliza as transformadas de Fourier para traduzir os dados que recolhe, através do interferograma, no espectro para a amostra que analisou. Assim, o método FT – IR é utilizado para obter um espectro de infravermelho de absorção ou de transmissão de uma determinada amostra, pois quando se faz passar um feixe de infravermelho através da amostra, parte dela irá ser absorvida e a restante será transmitida. Deste modo, resulta um sinal que passa por um detetor e que forma o espectro, sendo este como uma “impressão digital” da amostra. [29] [30]

Neste trabalho utilizou-se o equipamento Perkin Elmer Spectrum BX e a análise foi feita tendo em conta uma preparação prévia da amostra, ou seja, retirou-se 10 mL da suspensão remanescente de cada ácido, que estava armazenada, para placas de Petri, como demonstrado na Figura 4. Inicialmente, deixou-se evaporar parte da água da suspensão,

colocando as placas no laboratório cobertas, mas de forma a que a evaporação pudesse ocorrer, apenas de maneira a que não fossem contaminadas. De seguida, colocaram-se dentro da estufa a 70 °C para que a restante água fosse evaporada. As suspensões analisadas são referentes ao 14^o dia, ou seja, às suspensões armazenadas referentes ao dia 14 após terem sido iniciados os ensaios.

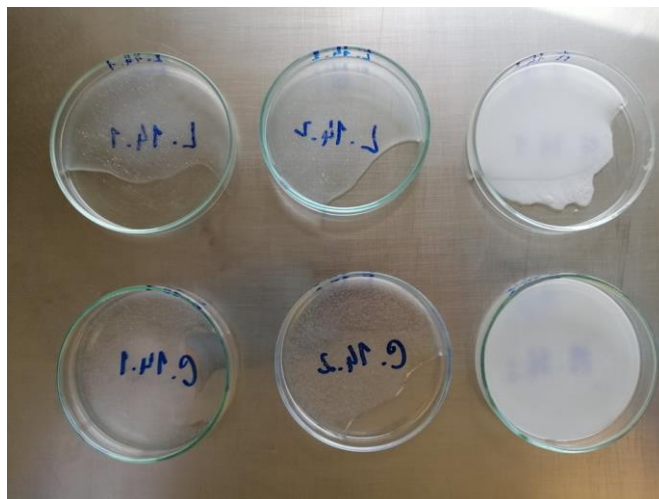


Figura 4 - Preparação das amostras para FT-IR

De forma a realizar o balanço mássico para a determinação da quantidade aproximada de sais na suspensão realizaram-se outras medições, onde se colocaram 3 mL de cada uma das suspensões num recipiente metálico, ou seja, com uma massa muito inferior à das placas de Petri e, portanto, com um erro menor associado aos cálculos. Após a colocação da suspensão nos recipientes, o procedimento realizado foi o mesmo. Assim, os recipientes metálicos foram pesados antes de ser colocada a suspensão nos mesmos e, depois da secagem, foram pesados novamente de forma a obter a massa de sal que ficou contida nestes. Porém, concluiu-se que o processo de secagem e obtenção de sais não pôde ser realizado nestes recipientes, uma vez que se verificou uma oxidação dos mesmos, podendo esta tratar-se de uma oxidação básica ou por parte de algum componente da suspensão.

Relativamente à XRD, esta é uma técnica muito poderosa e não destrutiva, isto é, não é necessária a destruição da amostra para que esta seja analisada através da difração de raios X. Esta técnica é utilizada para caracterizar materiais cristalinos, dando informação sobre a estrutura dos mesmos, da orientação dos cristais e outros parâmetros estruturais do material como é o caso do diâmetro médio dos grãos da amostra ou a sua

cristalinidade. A difração de raios X funciona através da emissão de um feixe de raios X que passa pela amostra que se pretende analisar, sendo que o aparelho mede a intensidade e os ângulos de dispersão dos raios X que deixam o material. Ao utilizar esta técnica, obtém-se um difractograma que funciona como uma impressão digital dos arranjos atômicos num determinado material. [31] Esta técnica foi utilizada para avaliar a possibilidade da precipitação de sais nos poros das argamassas, além de complementar a informação obtida através da técnica TG – DSC relativamente à interpretação das fases do ligante da argamassa.

3.8. Preparação de ácidos com pH inferior

Após o início dos ensaios com os ácidos referidos acima, verificou-se que as soluções preparadas anteriormente na empresa tinham um pH bastante inferior a 3,5, pois este era medido com o papel indicador de pH ao invés de se utilizar um medidor de pH. Desta forma, quando se preparam as soluções com pH 3,5 admite-se que o pH real era bastante menor do que o pretendido e, portanto, uma concentração de ácido muito superior. Neste sentido, decidiu-se fazer a preparação de ácidos com um pH inferior, de modo a poder estudar a influência do pH e da concentração de cada ácido na degradação dos provetes. Neste caso, como não existiu a possibilidade de preparar as soluções para todos os ácidos, optou-se pela escolha de apenas três ácidos: o acético, o láctico e o fosfórico (sendo que os resultados anteriores para o ácido clorídrico já se encontram também com pH inferior a 3, o que permitirá uma comparação).

Assim, ao realizar a preparação destes ácidos pretendeu-se obter um pH de cerca de 2,30, pelo que o pH das soluções finais foram: 2,26 para o ácido acético, 2,15 para o ácido láctico e, por fim, 2,33 para o ácido fosfórico (o cálculo dos volumes que foram necessários para a preparação de cada um destes ácidos encontra-se no Anexo B).

Com os ácidos com menor pH seguiu-se o mesmo procedimento que para os restantes, isto é, o pH foi medido diariamente e, sempre que necessário, as soluções foram trocadas. Além disso, também se mediu a massa e o volume com a mesma frequência indicada nos subtópicos acima.

4. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos através dos ensaios realizados e que foram descritos no procedimento experimental. Os ensaios realizados foram definidos de acordo com alguma pesquisa prévia, que permitiu especificar o tipo de ensaios a realizar, tal como o tipo de ácidos a utilizar, a possibilidade de formação de sais, o pKa de cada ácido e também os potenciais de redução dos ácidos.

Desta forma, pretende-se entender o comportamento desta argamassa em específico quando imersa em alguns ácidos e quais as possíveis razões para os diferentes ácidos provocarem diferentes comportamentos. Assim, começam-se por apresentar os estudos sobre o efeito do pH e sobre a variação de massa e volume que foram realizados ao longo da imersão dos provetes nos ácidos. De seguida, apresentam-se os resultados relativamente ao teste de resistência à compressão realizado, seguindo-se a discussão dos resultados relativos à avaliação das fases hidratadas, obtidos por TG – DSC. Por fim, apresentam-se as análises realizadas no sentido de caracterizar os sais formados.

4.1. Resistência química das argamassas de junta

As argamassas de junta têm de ser formuladas de forma a resistirem a diferentes ambientes, pois estarão expostas a diferentes ambientes, que poderão ser agressivos. Assim sendo, pretende-se com este trabalho verificar a resistência química desta formulação com CAC e TPF – Na. É de notar que além da resistência a ácidos também é importante garantir a integridade da argamassa quando imersa em água, sendo que este fenómeno já foi investigado em trabalhos anteriores e o tripolifosfato de sódio é utilizado precisamente para combater o problema de expansão da argamassa de junta quando imersa em água. Por outro lado, também já é conhecida de um trabalho anterior a resistência desta argamassa ao ácido clorídrico. No entanto, ao testar os restantes ácidos verificou-se, em ensaios internos da empresa, que alguns seriam mais agressivos para a argamassa. [1] [32]

Desta forma, decidiu-se realizar este estudo para verificar a estabilidade desta formulação a outros ácidos, onde alguns deles são ácidos orgânicos. A estabilidade desta argamassa a alguns dos ácidos orgânicos pareceu, antes de realizar este estudo, bastante

reduzida, pois os provetes ficavam bastante deteriorados quando mergulhados nestes. No entanto, os ensaios realizados previamente na Saint-Gobain Weber não foram realizados utilizando um medidor de pH, pelo que o valor medido através do papel indicador não corresponde ao valor exato. Na realidade, após os ensaios com o medidor de pH, verificou-se que muitas vezes o papel indicador mostrava valores muito longe dos reais (por exemplo, notaram-se casos em que, com um pH cerca de 3,5 o papel indicador, para alguns ácidos, apresentou uma medição de cerca de 7). Assim, percebeu-se que anteriormente o valor do pH que se achava ser de 3,5 era, na realidade, menor e, portanto, prepararam-se soluções de ácido acético, láctico e fosfórico com um pH de cerca de 2,3.

4.2. Potenciais de oxidação-redução dos ácidos

Admitindo a hipótese de a degradação ocorrer de forma diferenciada devido ao potencial de oxidação-redução de cada ácido, procurou-se conhecer estes valores a partir da literatura. No entanto, não foram encontrados valores para os ácidos pelo que se adotou uma abordagem alternativa que consiste na aplicação de um simulador, o *Aspen Plus V10*. [33]

Com a utilização do simulador esperava-se utilizar a ferramenta dos eletrólitos, que já vem integrada neste, para obter a informação acerca dos potenciais de redução dos ácidos. Ao tentar esta abordagem verificou-se que além deste separador do *Aspen Plus V10*, específico para os eletrólitos, também existe um modelo termodinâmico específico para estes, tendo o nome de “*ELECNRTL*”. Este modelo permite estimar as propriedades dos eletrólitos, tratando-se do modelo *NRTL (Non-random two-liquid model)* aplicado especificamente ao caso dos eletrólitos. No entanto, ao trabalhar com o simulador percebeu-se não ser possível obter os valores dos potenciais de redução. Ainda assim, exploraram-se algumas das suas funcionalidades, tal como a obtenção dos sais que se formam com os ácidos que foram trabalhados em contacto com a água. Assim, foi também possível obter os volumes molares para alguns desses sais, bem como as suas solubilidades. Os sais analisados pelo simulador foram o cloreto de alumínio, em que se conseguiu obter o volume molar do mesmo. O volume obtido para o AlCl_3 foi $0,50 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e para o $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obteve-se um volume molar de $30,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para temperaturas entre 20 e 30 °C. Além destes, também se obteve o volume molar do $\text{CaCl}_2 \cdot$

6H₂O com um valor de 128,12 cm³/mol. Ainda para o CaCl₂ foi possível obter um gráfico da solubilidade em função da temperatura.

Porém, estes resultados mostraram-se complexos e com elevado grau de incerteza, pelo que se decidiu abdicar desta abordagem.

4.3. Imersão dos provetes nas soluções de ácidos

Para cada um dos cinco ácidos foram imersos cinco provetes, com monitorização do pH das soluções e avaliação da variação de massa e de volume da argamassa. Os resultados apresentados para a variação de massa e de volume são o resultado da média dos cinco provetes.

4.3.1. Medição do pH

A medição do pH foi realizada durante os 35 dias, à exceção dos fins de semana. Com estas medições foi possível representar a evolução do pH ao longo do tempo, sendo que a solução de cada ácido foi trocada todos os dias úteis. Assim, obteve-se um perfil de pH para cada uma das soluções ao longo do tempo, como demonstrado na Figura 5.

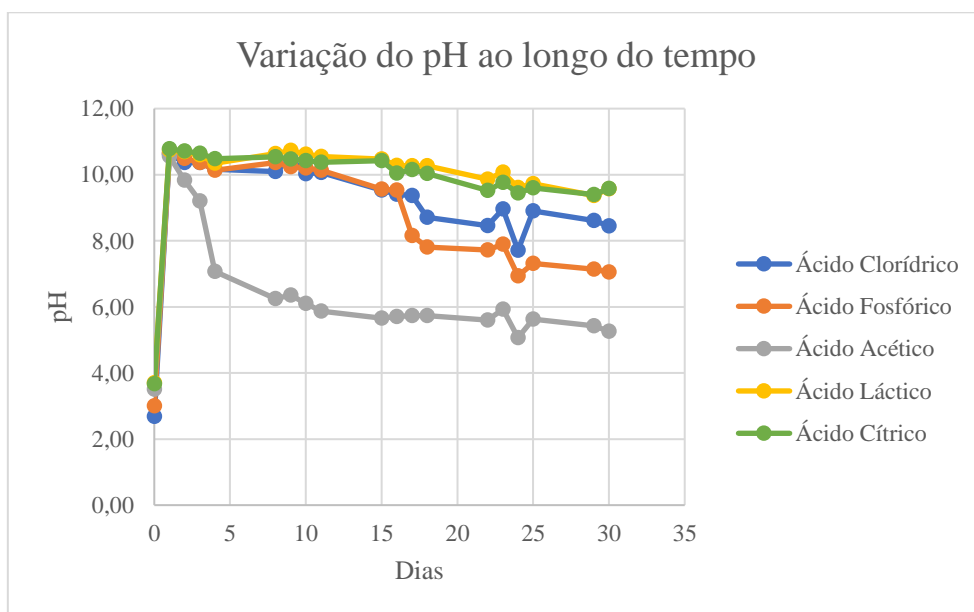
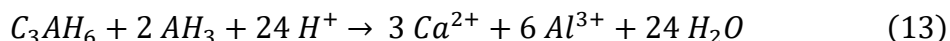


Figura 5 - Variação do pH das soluções ao longo dos 35 dias de imersão

Através da Figura 5, verifica-se um grande aumento do pH na fase inicial. Este aumento, quando se trata de CAC, deve-se, como reportado por Scrivener *et al.*, à elevada capacidade de neutralização do ácido. Assim, pela Eq. 13, verifica-se que são necessárias 24 mol de ião H^+ para neutralizar 1 mol de C_3AH_6 . [34]



No entanto, na formulação utilizada não consta apenas o CAC como ligante, mas também o TPF – Na. Ao adicionar o tripolifosfato de sódio não são formadas as fases convencionais do CAC, como foi reportado por Ma e Brown, pois a adição deste pretende modificar a hidratação do CAC. [16] Ou seja, ao utilizar esta mistura como ligante não se formam as fases metastáveis (CAH_{10} e C_2AH_8) e, desta forma, evita-se a sua conversão para a fase mais estável, C_3AH_6 . [35] Assim, assume-se que o aumento de pH não deverá ser apenas devido à ocorrência da reação representada pela Eq. 13, pois a fase C_3AH_6 estará ausente ou se presente será em muito pouca quantidade. A presença desta fase será possível de identificar recorrendo à análise por TG/DSC que se apresenta posteriormente. Todavia, como a argamassa é básica (pH cerca de 11 na fase fresca), ocorrerá uma neutralização da solução ácida, explicando o aumento do pH da solução em que os provetes estão mergulhados, Figura 5.

Note-se também, que a tendência geral para todos os ácidos é o decréscimo de pH com o tempo, pois a argamassa começa a ter uma menor capacidade de neutralizar as soluções ácidas. Ainda assim, verifica-se, por vezes, uns picos em que o pH aumenta um pouco relativamente ao pH medido no dia anterior a esse. Estas oscilações, algumas vezes identificadas, devem-se ao intervalo de medição do pH das soluções. Isto é, todos os dias eram realizadas as medições de pH, no entanto nem sempre poderiam ser feitas à mesma hora e, portanto, é considerado que o período de medição do pH é de $(24 \pm 12) h$, assim sendo a renovação das soluções também era feita tendo em conta este período. Além disso, foram removidos os valores que eram medidos após os dias do fim de semana, pois esses picos não permitiam verificar a evolução do pH com clareza, já que o pH aumentava muito devido à solução não poder ser trocada.

É ainda de notar, através da Figura 5, que o pH de algumas soluções começa a ter uma tendência decrescente mais cedo que outras, com destaque para o ácido acético. Esta tendência pode dever-se ao facto deste ácido ter uma concentração mais elevada (Anexo C), quando comparada com as restantes, pois verifica-se, de acordo com Bayoux *et al.*, que o ataque está mais dependente da concentração do ácido do que do seu pH. [36] Apesar deste ser o mais concentrado, verifica-se que os ácidos fosfórico e clorídrico, embora não tenham uma concentração tão alta, ainda assim, apresentam também um pH menor do que os restantes, o que leva a considerar também a questão destes ácidos serem mais fortes que os restantes. Por último, o K_a destes poderá também influenciar, tal como referido no capítulo 2. Além destas razões, o anião é diferente em todos os ácidos, o que poderá influenciar o mecanismo de hidratação e, portanto, a variação do pH poderá demonstrar um comportamento diferente.

4.3.2. Variação da massa

A variação de massa dos provetes foi monitorizada no 1º dia, no 3º e no 7º dia, sendo que a partir deste foi medida de 7 em 7 dias. Assim, construiu-se um gráfico que dá conta da variação de massa dos provetes ao longo do tempo, estando este representado na Figura 6. Nesta encontra-se a evolução da variação de massa considerando, para isso, a média das massas dos cinco provetes mergulhados em cada um dos ácidos.

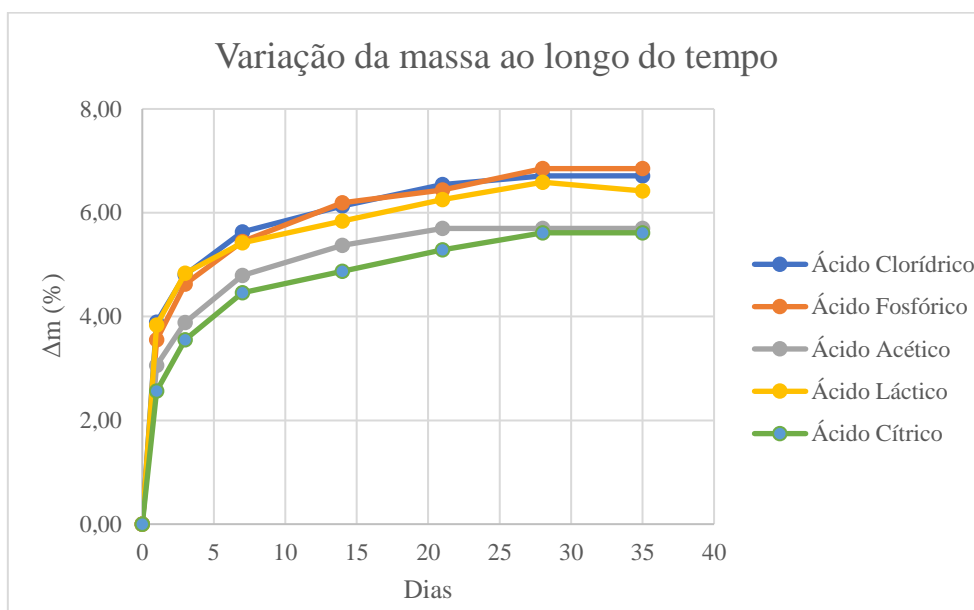


Figura 6 - Variação de massa ao longo dos 35 dias de imersão

Ao observar a Figura 6 verifica-se que em todos os provetes, independentemente da solução em que estão mergulhados, há um aumento de massa inicial, resultado da absorção da solução por parte destes. Isto é, inicialmente os provetes são mergulhados e absorvem parte das soluções em que estão mergulhados, uma vez que a argamassa é porosa por natureza. Este processo é, porém, estabilizado a partir de um determinado momento que corresponderá à saturação da argamassa.

É ainda de notar que ao realizar as medições de massa pode haver algum efeito de degradação que não seja detetado por estas, pois a absorção da solução, que aumenta a massa dos provetes, pode ser superior à degradação que, eventualmente, possa ter ocorrido através do ataque dos ácidos. Todavia, esta possível degradação será abordada nos subcapítulos seguintes, pois foram realizados testes de resistência mecânica e de avaliação das fases hidratadas, que permitem a verificação da existência de alguma degradação que possa ter ocorrido. Além disso, o aumento de massa poderá não ser apenas resultado de uma absorção de água, pois a formação de sais poderá levar também a esse aumento, desta forma os capítulos seguintes abordam todas estas possibilidades que foram consideradas.

No sentido de minimizar a contribuição da absorção de água, procede-se à normalização do ganho de massa a partir da água absorvida por desconto do seu valor, determinado a partir da imersão dos provetes apenas em água, encontrando-se os resultados apresentados na Figura 7.

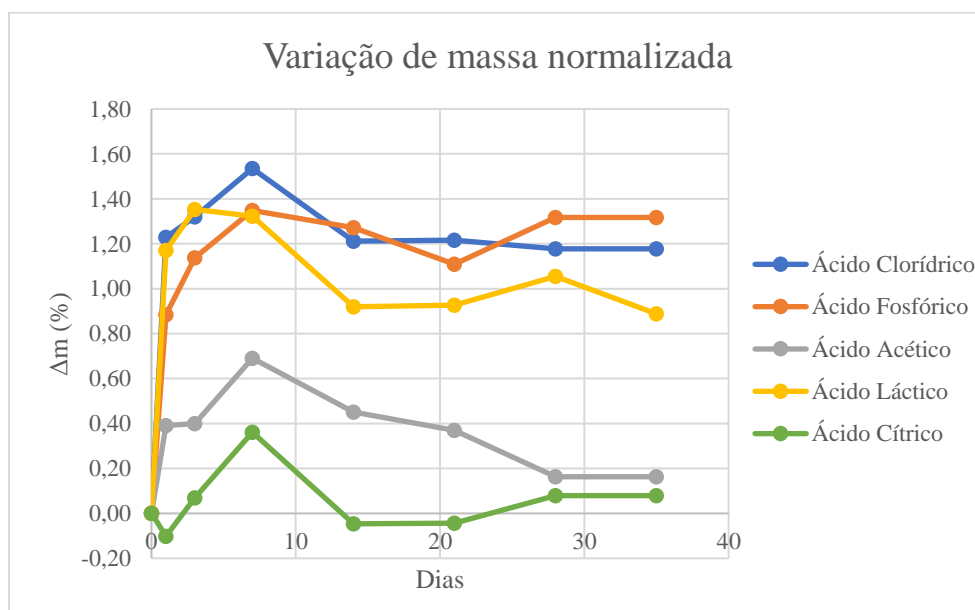


Figura 7 - Variação de massa normalizada

Pela Figura 7 verifica-se que os ácidos acético e cítrico correspondem aos casos que resultam num ganho de massa inferior, o que pode significar menor deposição destes sais no interior dos poros da argamassa, menor capacidade reativa com os compostos do ligante da argamassa ou, ao contrário, ser resultado de uma degradação superior. Será a conjugação deste comportamento com as restantes análises (variação de volume e resistência mecânica) que ajudará a concluir sobre o principal mecanismo. Além disso, é possível afirmar que a massa final (m_f) é função de diferentes aspetos, como é descrito pela Eq. 14.

$$m_f = f(m_i, m_{sais\ depositados}, m_{material\ degradado}) \quad (14)$$

Na Eq. 14 consta a massa inicial do provete (m_i), a massa de sais depositados na argamassa ($m_{sais\ depositados}$) que contribuirá com sinal positivo para a massa final do provete e a massa de material degradado ($m_{material\ degradado}$) que, de forma contrária, contribuirá com sinal negativo. É importante realçar que a massa de material degradado poderá ser resultado de uma dissolução de fases devido ao ataque ácido ou devido a uma expansão dentro dos poros. A forma como a massa final varia será averiguada através das análises complementares que se apresentam em seguida, nomeadamente, através da resistência mecânica à compressão.

4.3.3. Variação de Volume

Além das medições de pH e de massa, também foram realizadas as medições de volume, seguindo a mesma periodicidade com que foram realizadas as medições de massa. Como dito anteriormente, foi considerada uma geometria cilíndrica e, portanto, foram realizadas medições de diâmetro e de altura de cada um dos provetes. Cada uma destas medições foi realizada em três locais distintos do provete de modo a obter um valor médio para o diâmetro e para a altura de cada provete. Com estas medições, calculou-se o volume de cada provete e com a média dos cinco foi possível acompanhar a evolução do volume, como demonstrado na Figura 8.

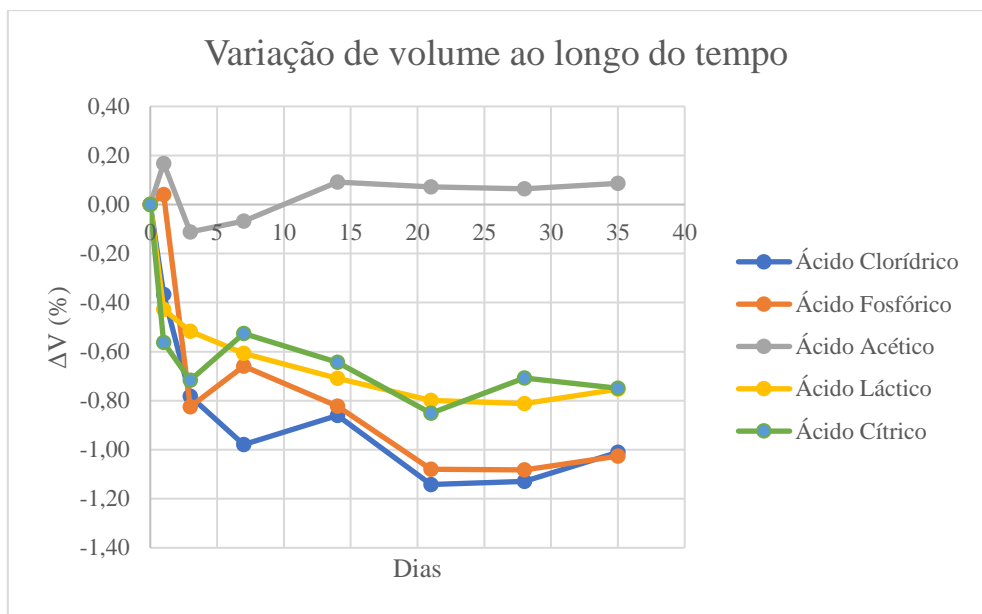


Figura 8 - Variação de volume ao longo dos 35 dias de imersão

Ao observar a Figura 8 é notório que há uma oscilação do volume ao longo das medições realizadas, pois não é possível garantir que todas as medições foram realizadas no mesmo local do provete e, portanto, há uma oscilação que não se deve a uma alteração do volume dos provetes, sendo que esta alteração de volume também é bastante reduzida, pois no máximo toma um valor de perda de volume de 1,14 %.

No entanto, apesar destas variações de volume poderem não ser significativas, há uma diferença notória entre o andamento do volume dos provetes mergulhados em ácido acético, quando comparado com a variação do volume dos provetes mergulhados nos restantes ácidos. Este resultado, para o ácido acético, é particularmente concordante quando se conjuga com a variação de massa respectiva, considerando já a variação normalizada. Por um lado, verifica-se que o volume dos provetes quase não se altera durante a exposição a esta concentração de ácido e, por outro lado, apresenta variação de massa igualmente menor. Porém, o ácido cítrico já não apresenta uma relação similar (a menor variação de massa não é acompanhada por um volume igualmente constante) e ainda mais relevante é o antagonismo para os outros casos que apresentam ganhos de massa superiores e, ao contrário, valores de redução de volume maiores. Desta forma, e à semelhança da massa final, é possível apresentar os fatores que influenciam a massa final do provete, através da Eq. 15.

$$V_f = f(V_i, V_{\text{sais depositados}}, V_{\text{material degradado}}) \quad (15)$$

A interpretação desta equação segue os mesmos princípios que anteriormente. Adicionalmente, é de realçar que a resistência mecânica fornecerá uma boa indicação relativamente ao volume do material degradado, pois se esta não sofrer uma diminuição relativamente ao provete padrão significa que a deposição dos sais ou o ataque do ácido não provocou um efeito de degradação da argamassa. Nesse caso, poderá apenas ter ocorrido uma degradação à superfície da argamassa, que não implica perda de resistência.

4.3.4. Soluções de ácidos com pH 2, 30

Ao realizar as novas soluções com pH menor verificou-se, desde o início, que a necessidade de troca das soluções não era a mesma, pois o pH não apresenta valores tão elevados como anteriormente, ou seja, como as concentrações de ião H^+ e de ácido são maiores (Anexo B) do que as verificadas nas outras soluções a capacidade de neutralização por parte dos provetes não é tão elevada, como demonstrado na Figura 9.

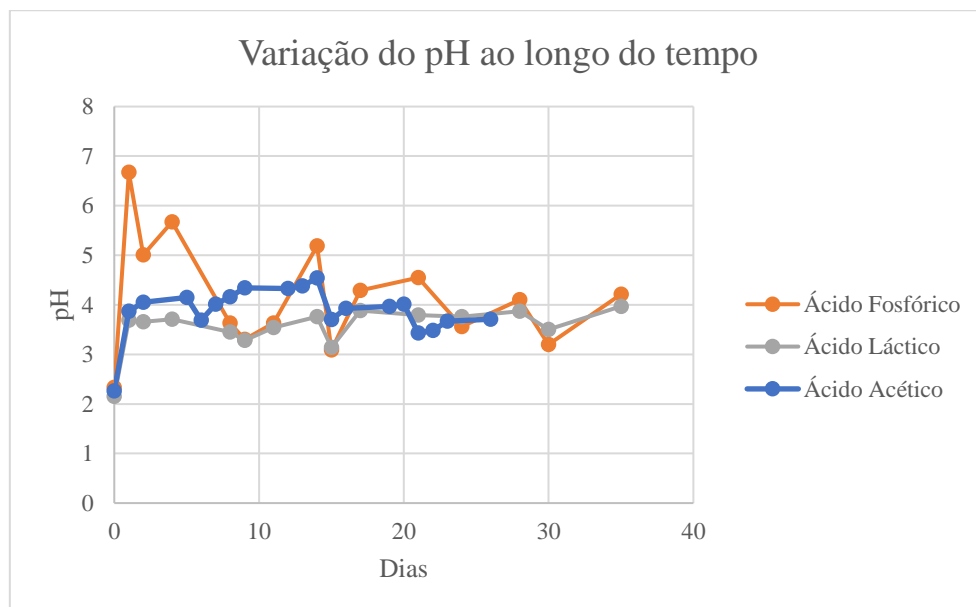


Figura 9 - Variação do pH ao longo do tempo em que os provetes estiveram imersos nas soluções com pH 2,30

A medição da massa também foi realizada para os provetes mergulhados nestas soluções ácidas com pH mais baixo, sendo que a evolução desta está apresentada na Figura 10 onde se verifica que a tendência da variação da massa não é igual para todos os ácidos.

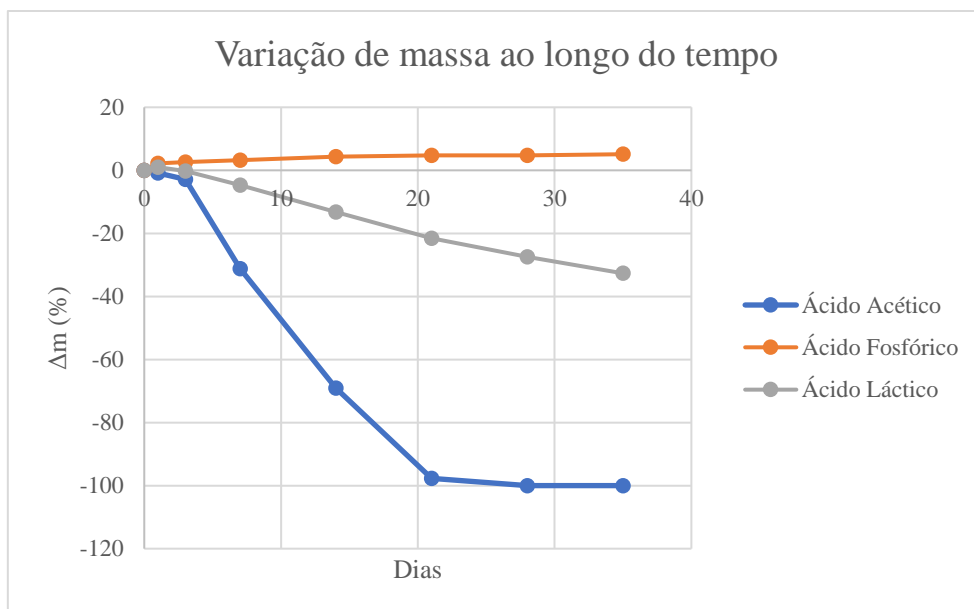


Figura 10 - Variação de massa ao longo do tempo dos provetes imersos nas soluções com pH 2,30

Desta forma, pela Figura 10 verifica-se que há um maior decréscimo da massa dos provetes quando estes estão mergulhados no ácido acético, seguindo-se o ácido láctico. Quanto à evolução da massa dos provetes mergulhados em ácido fosfórico não é verificada nenhuma perda de massa, o que demonstra uma clara diferença entre os 3 ácidos. Esta diferença pode ser explicada por diferentes fatores, no entanto crê-se que o fator que mais influencia esta diferença é a concentração do ácido, isto é, a maior concentração é a do ácido acético, seguindo-se o láctico e, por fim, o fosfórico e, como verificado, a maior degradação dá-se no ácido acético, que é o mais concentrado (Anexo D).

Além deste fator, também é necessário considerar o efeito dos sais formados, pois sabe-se que os sais formados através do ácido láctico são muito solúveis, mais do que os sais formados pelo ácido acético, no entanto este não parece ser o fator determinante para a perda de massa, mas parece ter influência na forma em como o provete se deteriora. Os

provetes no ácido láctico parecem ter uma deterioração mais uniforme, ou seja, todo o provete parece ter o mesmo nível de deterioração. Já no caso dos provetes mergulhados em ácido acético, a sua superfície superior é a última zona a ficar degradada, sendo que isto se poderá dever à deposição de sais nesta superfície tornando-a mais resistente ao ataque. Esta diferença pode ser observada na Figura 11, tendo em atenção que o provete mergulhado em ácido acético está marcado com M3 e em ácido láctico é o L6.

Estes resultados parecem, efetivamente, confirmar que a degradação deste sistema CAC/TPF – Na acontece, sobretudo quando os provetes são expostos a ácidos orgânicos e para valores de pH inferiores a 3.



Figura 11 – Aspeto dos provetes mergulhados em ácido acético (M3) e em ácido láctico (L6)

4.3.4.1. Variação de massa dos provetes imersos a pH 2,3 normalizada

A variação de massa verificada para os provetes mergulhados em soluções com pH 2,3 poderá ocultar alguma degradação nos provetes mergulhados em ácido fosfórico, pois nos restantes verifica-se uma clara degradação ao contrário dos referentes ao ácido fosfórico que apresentam sempre um aumento de massa. No entanto, esse aumento de massa poderá estar associado à absorção da solução em que está mergulhado, escondendo uma possível degradação que esteja a ocorrer. Desta forma, realizou-se a normalização da massa, tal como feito anteriormente através do desconto da água absorvida pelos provetes mergulhados apenas em água e os resultados estão representados na Figura 12.

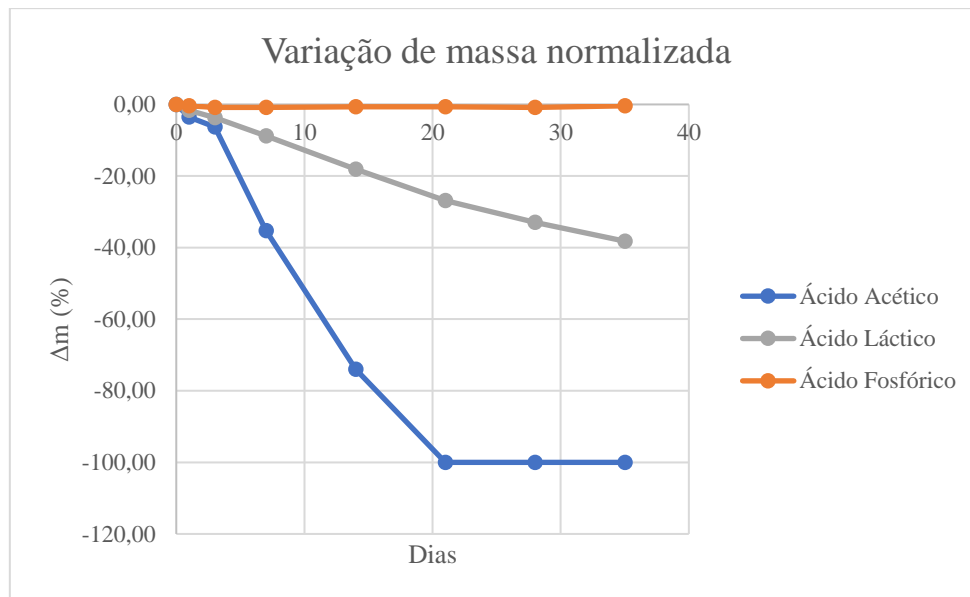


Figura 12 - Variação da massa normalizada relativa às soluções com pH 2,3

Dado o perfil da variação de massa normalizada para cada um dos casos, é possível retirar diferentes conclusões relativamente a cada um dos ácidos. No que toca ao ácido acético verifica-se a total dissolução. Relativamente ao exposto ao ácido láctico, não ocorre a sua total dissolução, mas a variação de massa pode esconder uma degradação superior devido a poder existir uma absorção de água que compensa alguma perda de massa por degradação, tendo em conta a variação de massa antes da sua normalização. O caso mais importante é referente ao ácido fosfórico, uma vez que anteriormente ocorreu um aumento de massa e agora, com a Figura 12, prova-se que o aumento é totalmente referente à absorção da solução pela argamassa. Além disso, verifica-se também que há um decréscimo de cerca de 0,6 % da massa destes provetes, o que é consistente com alguma degradação que possa ter ocorrido na superfície da argamassa ou apenas poderá indicar que este provete manteve sempre a sua massa. Isto é, existem 2 hipóteses, em que a primeira indica que houve uma degradação bastante reduzida da argamassa, talvez ao nível da sua superfície ou, uma vez que estes resultados são aproximados (pois os valores são normalizados através da imersão de outros provetes em água), não existiu degradação do provete e este manteve a sua massa e o aumento da mesma deve-se somente à absorção da solução em que estava mergulhado. Independentemente de todas estas questões, os resultados observados através da Figura 12 demonstram inequivocamente que os ácidos orgânicos, acético e láctico, com pH 2,3, causam uma degradação real da argamassa.

4.3.4.2. Variação de volume dos provetes imersos a pH 2,3

Além da variação de massa apresenta-se também a variação de volume, através da Figura 13 destes provetes, que demonstra a clara redução de volume dos provetes imersos em ácido acético e láctico, o que é coerente com o que foi apresentado anteriormente relativamente à variação de massa. Por outro lado, também se verifica um perfil constante para o volume dos provetes em ácido fosfórico, o que leva a crer que estes provetes não sofreram degradação. Uma vez que o volume não se altera e a variação de massa é muito baixa, poderá apenas ter ocorrido absorção da solução por parte da argamassa neste ácido, sem que ocorresse qualquer degradação desta.

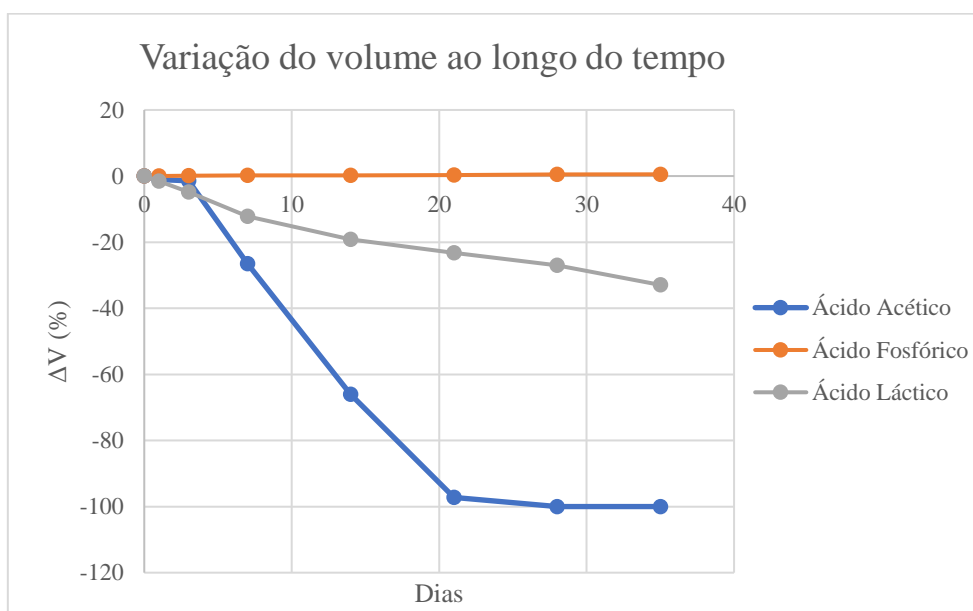


Figura 13 - Variação de volume dos provetes mergulhados em soluções com pH 2,3

4.4. Resistência mecânica à compressão

Após a imersão dos provetes durante um período de 35 dias realizou-se o teste de compressão, sendo que este teste só pôde ser realizado alguns dias depois dos provetes serem retirados das soluções, pois a massa tem que estabilizar para que se possa realizar o ensaio.

Assim, quando a massa dos provetes estabilizou realizou-se o ensaio a três provetes por ácido, de forma a obter um valor médio da resistência à compressão. Além

destes, também se realizou o ensaio aos provetes que estiveram em condições de temperatura e humidade controladas, $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 5) \%$, respetivamente. Desta forma, para estes provetes que não estiveram imersos, denominados de padrão, obteve-se um valor de resistência à compressão de 34,76 MPa, valor considerado bastante aceitável e muito acima do mínimo requerido normativo de 15 MPa.

De seguida, realizaram-se os ensaios de compressão utilizando, para isso, três provetes mergulhados em cada um dos ácidos. Na Figura 14 apresentam-se os valores de resistência à compressão em MPa, sendo que estes resultam de uma média dos valores dos três provetes que foram testados por cada ácido, à exceção do provete padrão, em que apenas foi testado um. Além dos valores de resistência à compressão para cada um dos casos também se encontra o respetivo desvio padrão para cada um destes.

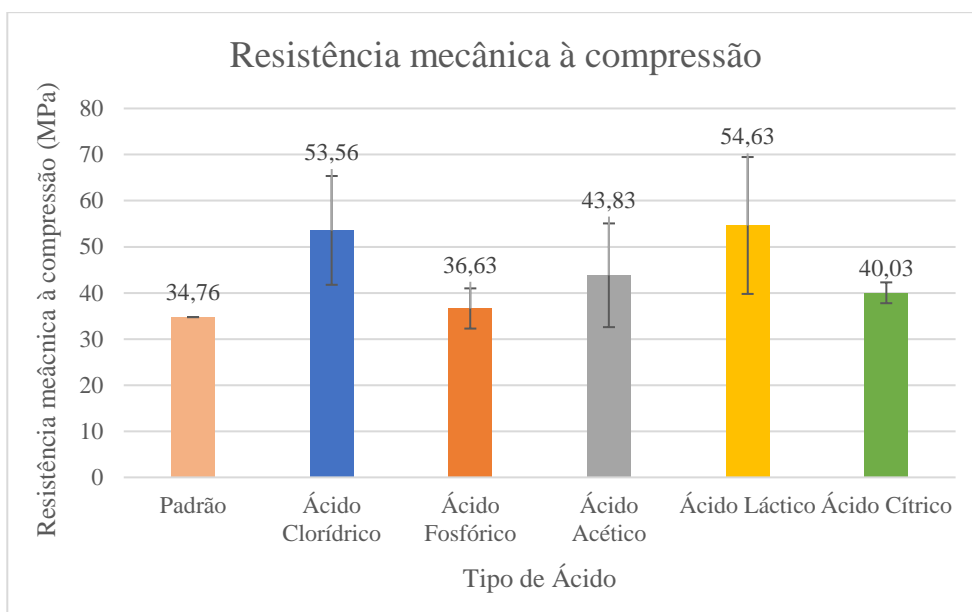


Figura 14 - Resistência mecânica à compressão com a representação do desvio padrão

Ao realizar os testes de compressão pretendeu-se verificar se existiu alguma degradação que não foi perceptível apenas pela avaliação da variação de massa e de volume dos provetes. Caso esta degradação tenha ocorrido, é expectável uma diminuição muito acentuada da resistência à compressão dos provetes mergulhados nos ácidos, quando comparados com a resistência à compressão do provete padrão. Esta degradação poderá ocorrer nas fases do ligante e, dessa forma, não teria sido perceptível até ao momento.

Assim, avaliando o valor das resistências à compressão (Figura 14) verifica-se que, ao contrário do que era esperado, houve um aumento das resistências de todos os provetes quando comparados com o provete padrão. Isto é, inicialmente esperava-se uma diminuição da resistência à compressão quando comparada com o provete padrão, uma vez que todos os outros estiveram imersos em ácidos durante 35 dias, no entanto aconteceu o oposto, o que leva a concluir que não existiu qualquer degradação dos provetes.

Ainda pela Figura 14, verifica-se que alguns valores apresentam um desvio padrão um pouco elevado, o que se deve a algumas diferenças entre os valores de resistência de um dos provetes relativamente aos dois restantes. Por exemplo, no caso do ácido láctico um dos provetes apresentou um valor de resistência à compressão de cerca de 70 MPa, sendo que os restantes têm valores de cerca de 50 e 40 MPa, o que leva a que o desvio padrão seja um pouco elevado (Anexo E).

Este aumento da resistência à compressão não era esperado numa primeira instância, pois o volume dos provetes diminuiu e, por isso, esperava-se existir uma diminuição da resistência à compressão. No entanto, o aumento das resistências indica estabilidade interna da argamassa, logo admite-se que a eventual degradação que possa ter ocorrido nos provetes responsável pelo decréscimo do volume tenha sido apenas superficial.

Além disso, através da literatura verificou-se, segundo T. Matusinovic *et.al*, que há uma relação entre a porosidade da argamassa e a resistência à compressão. [37] Assim, prevê-se a possibilidade da diminuição da porosidade das argamassas através da precipitação de sais de cálcio e alumínio nos seus poros, o que leva a um aumento da resistência.

Por último, o aumento da resistência à compressão poderá estar associado a uma hidratação mais completa do CAC.

De referir ainda que no caso dos ensaios a pH 2,3, não se realizaram ensaios de resistência à compressão, mas admite-se que serão manifestamente inferiores, considerando a elevada degradação dos provetes (Figura 11).

4.5. Avaliação das fases hidratadas

Ao realizar o teste de resistência à compressão obteve-se os fragmentos do provete. Estes fragmentos são utilizados para realizar a análise de TG – DSC, sendo que esta é realizada com a finalidade de avaliar as fases hidratadas do provete.

Assim, esta análise foi realizada a todos os provetes que estiveram mergulhados nos ácidos, mas também foi realizada ao provete padrão, permitindo fazer uma comparação das fases existentes nos vários provetes. Desta forma, é possível verificar se existiu alguma alteração das fases hidratadas dos provetes que estiveram imersos nos ácidos, ao comparar com as fases dos provetes que não estiveram imersos.

O provete padrão é o primeiro a ser analisado, sendo que na Figura 15 apresenta-se a curva de DSC e de TG, representadas a cheio e a tracejado, respetivamente.

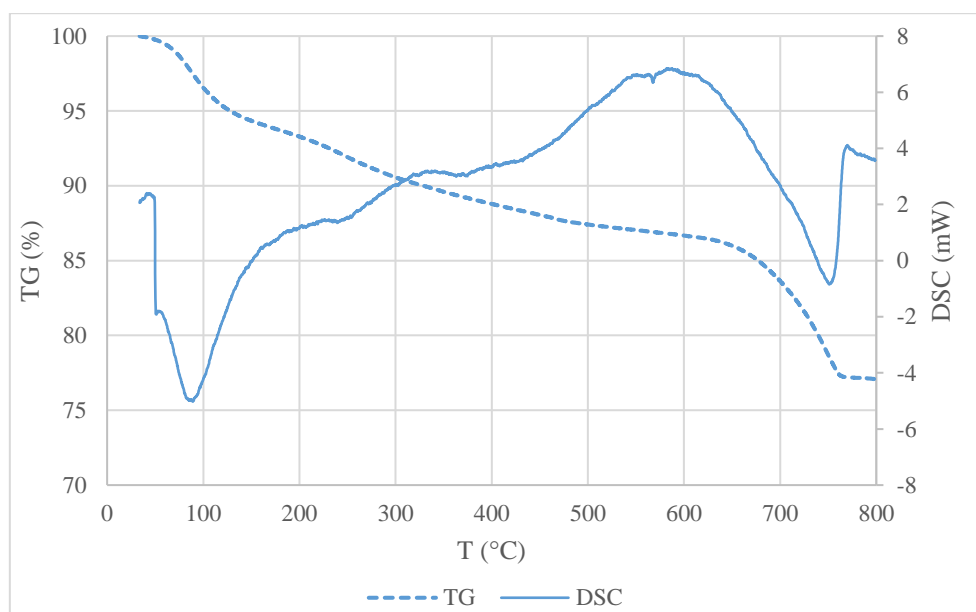


Figura 15 - Curvas de TG e DSC referentes ao provete padrão

Através da informação presente na curva de DSC, Figura 15, verificam-se dois picos de maior intensidade, sendo estes a cerca de 90 °C e a cerca de 750 °C. O primeiro deles é referente à desidratação das fases, como reportado por Chavda *et al.* (2015), que podem ser amorfas. [38] Através da curva de TG verifica-se uma perda de água de cerca de 4 %. O segundo pico pode ser referente a algumas fases que ainda se encontram presentes na amostra em menor quantidade como, CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 (como

descrito por Xu *et al*), representando uma perda de massa de cerca de 6 %. [39] No entanto, este pico também pode ser referente ao carbonato de cálcio presente na formulação. Além destes picos mais pronunciados, existem ainda outros dois que são importantes, o primeiro deles encontra-se no intervalo entre 200 e 300 °C, a cerca de 230 °C, e de acordo com Guirado *et al.*, poderá estar associado à formação de uma fase de CAC modificada pelo grupo fosfato, C-A-P-H. [40] A perda de massa referente a esta fase é de cerca de 3 %. O segundo pico encontra-se entre 300 e 400 °C, mais especificamente a cerca de 360 °C, que poderá estar relacionado com a fase C_3AH_6 , como se pode observar este pico não é muito proeminente, o que se poderá dever ao efeito do TPF – Na, pois este pico pode ser observado com maior intensidade quando se analisa o CAC sem nenhuma adição. Assim, prevê-se que esse pico tenha uma menor intensidade devido ao ligante ser uma mistura, em que o fosfato presente não permite a conversão normal das fases e, portanto, esta fase não está presente com tanta intensidade, como se confirma através da perda de massa de cerca de 2 %. [1] [13] [38]

Esta análise também foi realizada para os provetes mergulhados em cada um dos ácidos, sendo que apenas foi realizada após o final do período de 35 dias. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 16, onde está representada a curva de DSC, a cheio, e a curva de TG, a tracejado, para cada um dos ácidos abordados.

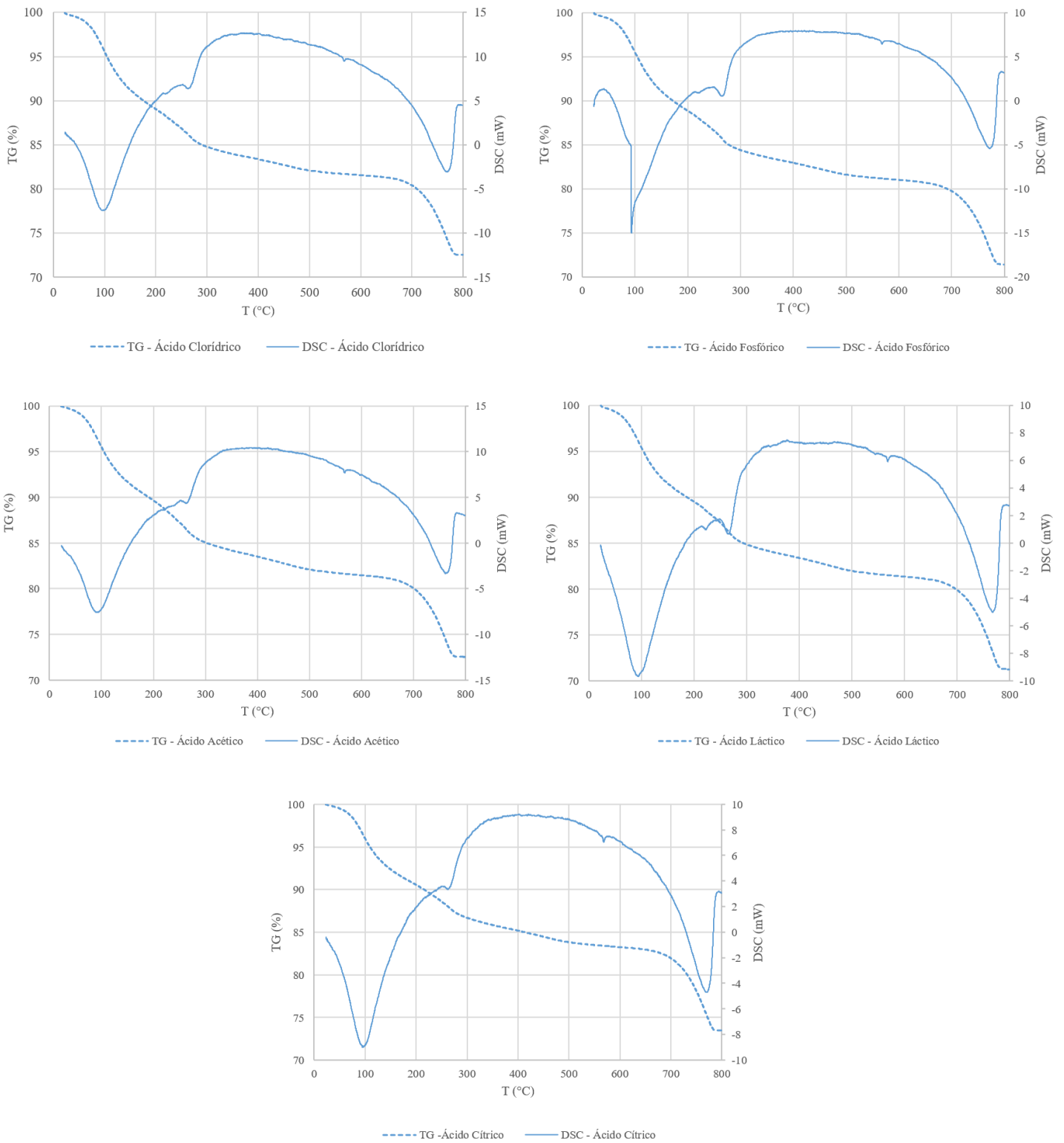


Figura 16 - Curvas de TG e DSC referentes aos provetes imersos em ácidos

Como se pode verificar pela Figura 16, a maior diferença observada entre as curvas de DSC do provete padrão e dos provetes mergulhados em ácido é referente ao

pico que se encontra entre 200 e 300 °C, pois este subdividiu-se em dois picos distintos e tornou-se mais notório. O primeiro, e menos evidente na maior parte dos casos, mantém-se a 230 °C referindo-se, como abordado anteriormente, à fase C-A-P-H. O segundo encontra-se a cerca de 265 °C e é referente à desidroxilação da fase AH₃, que se dá entre 260 e 330 °C, segundo Scheinherrová *et al.* [41] Chavda *et al.* (2015) reporta esta fase como pouco cristalina, uma vez que não foi detetada por XRD, mas foi depois confirmada através da análise feita por espectroscopia NMR (ressonância magnética nuclear) no estado sólido. [38]

Ao verificar estas diferenças entre o padrão e os provetes imersos é de notar que, mesmo ao comparar as curvas de DSC entre os provetes imersos, os picos parecem ter intensidades diferentes de acordo com o ácido.

Relativamente ao pico referente à fase C-A-P-H verifica-se que este é muito pouco perceptível e no caso do ácido cítrico aparenta não estar sequer presente. A sua diminuição de intensidade poderá ser explicada pela sua possível degradação no decorrer do ataque ácido ao cimento. No caso do ácido acético, sendo este o mais concentrado de todos, o pico poderá ser menos evidente, quando comparado com os restantes, devido a esta razão, pois a concentração de ião H⁺ é a mesma, mas a concentração do ácido e o tipo de anião poderá influenciar o ataque à fase referida. Quanto ao ácido cítrico, apesar da sua concentração ser uma das mais baixas, este é um ácido triprótico e, além disso, do mesmo modo que para o ácido acético, o seu anião pode ser bastante importante no que se refere a este ataque. Como estudado para cimento Portland, por Bertron *et al.*, verificou-se que os padrões químicos e mineralógicos dos provetes imersos em ácido acético e em ácido cítrico eram muito semelhantes. [42] Assim, não tendo um estudo específico para o CAC, mas fazendo a analogia, pode-se considerar que o efeito do anião seja importante no ataque e, posteriormente, nos resultados obtidos através das análises realizadas. Para os restantes ácidos o pico está sempre presente, sendo que é mais evidente para uns ácidos do que para outros, podendo ter as mesmas razões, no entanto, nestes o pico já é visível.

Relativamente ao pico a cerca de 265 °C e que se refere à fase AH₃, não se verifica tanta discrepância entre os ácidos, pois está presente em todas as amostras. Para esta fase considera-se que o pico aparece devido ao ataque ácido, uma vez que se sabe que esta fase precipita para pH cerca de 4, de acordo com Allahverdi *et al.*, por outro lado também é referido que para pH abaixo deste a fase AH₃ é atacada e, portanto, dissolve-se. [43]

Desta forma, os picos que parecem ter mais ênfase são os referentes ao ácido láctico, cítrico e fosfórico, sendo que o ácido cítrico e o ácido láctico tinham ambos pH próximo de 3,7 e, por isso, a dissolução desta fase pode ter sido menor quando comparada com as outras. Relativamente ao ácido fosfórico, juntamente com os ácidos láctico e cítrico, é um dos ácidos de menor concentração. Esta questão da concentração, também já foi demonstrado ser bastante importante no que toca à degradação das argamassas e, por isso, também é um aspeto relevante a ser considerado. [36]

A perda de massa correspondente a estes dois picos é de cerca de 5 % em todos os casos analisados, verificada através da curva de TG, o que era de esperar, uma vez que se a fase C_3AH_6 está em pouca quantidade e se a fase AH_3 se forma pelo consumo da primeira, então também será formada em baixa quantidade. Além disso, a percentagem contém também a fase C-A-P-H que, já estava presente anteriormente numa percentagem de cerca de 3 %.

Por fim, é necessário considerar o desaparecimento do pico entre 300 e 400 °C, que será referente à fase C_3AH_6 . Este pico já é pouco acentuado, como explicado devido ao TPF – Na, e com o ataque ácido esta fase aparenta ter deixado de existir, o que está de acordo com o referido anteriormente, pois como abordado no capítulo 2, Eq. 4, esta fase reage, de forma a que o gel AH_3 precipite, a pH de cerca de 4. Assim, o aparecimento do pico referente à gibsita é justificado também com o desaparecimento do pico neste intervalo de temperaturas, referente à fase C_3AH_6 . [17] [43]

Os picos a cerca de 90 °C e a cerca de 750 °C continuam presentes, sendo que o primeiro se deve à desidratação das fases e refere-se a uma perda de massa de 5 %, aproximadamente. A percentagem é ligeiramente superior, quando comparada com o padrão, o que pode dever-se à absorção de água por parte do provete, que leva a uma maior hidratação das fases. O segundo pico referido tem duas hipóteses de atribuição, em que uma delas se refere ao carbonato de cálcio da formulação e a outra se refere às fases CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 que ainda não se decompueram, as duas possibilidades são válidas. Este pico representa uma perda de massa de cerca de 8 %. Não se prevê que haja qualquer alteração deste pico, porque se for referente ao carbonato de cálcio consta na formulação e se for referente às fases referidas, estas também continuarão presentes, mesmo após o ataque das argamassas pelas diferentes soluções ácidas, à exceção da fase C_3AH_6 .

De seguida, apresenta-se a Tabela 3 que permite verificar a diferença entre as áreas dos picos endotérmicos conforme o ácido que se está a considerar, sendo que estes estão numerados da esquerda para a direita, de acordo com as temperaturas indicadas. Os valores que não estão indicados na Tabela 3 significam a ausência desses picos, à exceção do pico 2 no provete padrão. O valor deste pico não foi apresentado devido a ter associado um erro muito elevado, por isso, o valor que seria apresentado não demonstrava o valor aproximado do calor de decomposição.

Tabela 3 - Calor de desidratação ou decomposição de cada pico endotérmico

	ΔH_d (J/g)			
	Pico 1 ~90 °C	Pico 2 ~230 °C	Pico 3 ~265 °C	Pico 4 ~750 °C
Padrão	204,5	—	—	287,1
Ácido Clorídrico	363,6	8,2	19,7	280,3
Ácido Fosfórico	300,7	25,4	35,2	212,8
Ácido Acético	355,7	8,0	15,4	215,1
Ácido Láctico	462,9	41,4	37,0	308,9
Ácido Cítrico	380,8	—	15,0	223,0

A Tabela 3 é comprovativa da discussão que foi feita anteriormente, uma vez que demonstra a clara diferença nos calores de desidratação de um mesmo pico quando se comparam os diferentes ácidos. Tomando como exemplo o pico 2, é possível verificar que, como referido o ácido acético e o ácido clorídrico têm um pico pouco evidente, quando comparado com os restantes. Os valores da Tabela 3 foram calculados através da área dos picos e esta foi calculada de forma muito aproximada e apresenta um elevado erro associado, por dois grandes motivos: (i) relativamente ao primeiro pico, o processo endotérmico ocorre em simultâneo com o transiente de temperatura, isto é, começa a haver um fluxo de calor sem que tenha sido obtida uma linha de base estável; e (ii) dada a dificuldade em estabelecer uma linha de base adequada, a determinação das áreas dos seguintes picos também poderá vir afetada de erro. Face ao exposto os resultados assim obtidos devem ser considerados como semi-quantitativos e/ou indicativos, mas não como rigorosos. Assim, o cálculo do calor de desidratação ou decomposição serve de indicação para a diferença existente entre os picos, pois todos os valores foram calculados da mesma forma e, por isso, o erro associado será muito semelhante entre todos.

4.6. Análise das suspensões referentes ao 14º dia de imersão

Por fim, foram realizadas as análises com o objetivo de identificar os sais de cálcio e de alumínio que possivelmente estavam presentes nas suspensões que foram guardadas. Para estas análises recorreu-se ao FT – IR, pois este permite identificar a presença ou não dos sais, como explicado no capítulo 3.

Como referido anteriormente as suspensões foram colocadas em placas de Petri na estufa, de forma a obter um sólido que fosse possível analisar por FT – IR no modo ATR. Seguiu-se o mesmo procedimento, mas utilizando placas de alumínio (muito leves) de modo a fazer-se um balanço de massa às suspensões. Assim, com o balanço é possível estimar a totalidade de sólidos presentes nas suspensões. Os valores obtidos para a massa de sólidos das amostras, o volume das suspensões e a concentração dos sólidos estão representados na Tabela 4. Como se pode verificar as concentrações mássicas, e mesmo as massas, dos sólidos nas suspensões são muito reduzidas, à exceção do ensaio realizado em ácido acético a pH menor. Este último apresenta maior teor de sólidos, mas também foi o único que causou degradação intensa na argamassa.

Tabela 4 - Massa de precipitado nas suspensões

	Massa de sólidos (g)	Volume da suspensão (mL)	Concentração de sólidos (g/mL)
Ácido Clorídrico	0,0112	249,0	$3,74 \times 10^{-3}$
Ácido Fosfórico	0,0051	220,0	$1,71 \times 10^{-3}$
Ácido Acético	0,0042	218,0	$1,39 \times 10^{-3}$
Ácido Láctico	0,0041	230,5	$1,35 \times 10^{-3}$
Ácido Cítrico	0,0037	215,0	$1,22 \times 10^{-3}$
Ácido Acético pH 2,3	0,2449	177,0	$8,16 \times 10^{-2}$

Estas análises foram realizadas para as suspensões recolhidas aos 14 dias. Na Figura 17 encontra-se o espectro obtido para cada uma das amostras para os vários ácidos. É de realçar que se deu preferência à análise das suspensões recolhidas aos 14 dias, dado que pela observação das mesmas considerou-se ser o dia em que as suspensões poderiam ter formado mais sais e neste dia também se verificou a possível formação de algum sal em todas as suspensões de ácidos.

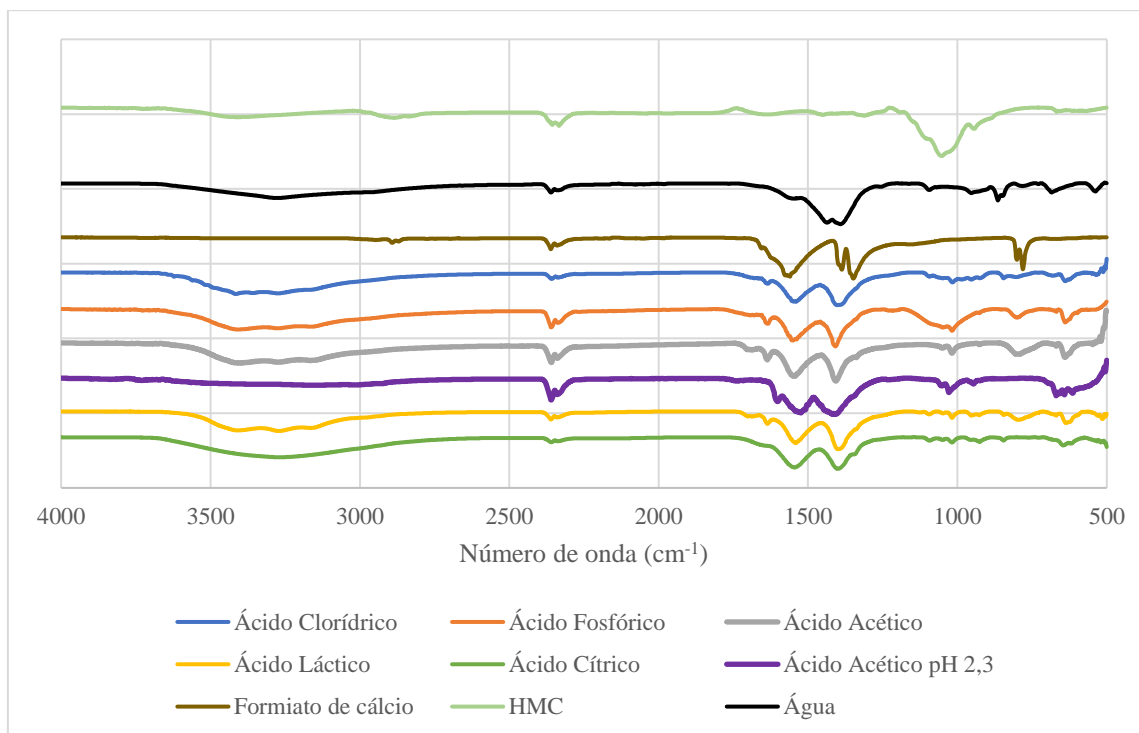


Figura 17 - Espectros de FT-IR dos precipitados de cada suspensão (após 14 dias); do precipitado obtido após imersão em água, do formiato de cálcio e da metil-etil hidroxi celulose

Ao analisar os espectros verificou-se que entre eles há bastantes semelhanças, sendo que as principais se encontram na zona dos 1400 e 1540 cm^{-1} . Desta forma, crê-se que estes picos sejam referentes a algum componente da formulação que tenha sido dissolvido no decorrer da imersão dos provetes nos ácidos, pois tratam-se de ácidos diferentes e estes picos estão presentes em todos, sem exceção. De modo a poder fazer uma correspondência desses picos averiguou-se a natureza da formulação da argamassa. Com alguma pesquisa pôs-se também a hipótese destes picos serem referentes à gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), pois esta é formada através do ataque do ácido à argamassa, como referido na discussão das análises por TG/DSC. No entanto, as bandas indicadas para este caso apresentavam um intervalo de valores bastante vasto, dificultando a atribuição dos picos a esta fase. [44] [45]

Em paralelo, também se admitiu, a hipótese de ser algum composto da formulação, pelo que se analisaram isoladamente dois componentes orgânicos utilizados na formulação, sendo estes o formiato de cálcio e a metil-etil hidroxi celulose (MHC). Através dos espetros obtidos verifica-se que a MHC não é o composto referente aos picos identificados, todavia o espetro obtido para o formiato de cálcio parece ser coincidente

com os picos obtidos, como se pode observar na Figura 17. Os picos encontram-se na mesma zona do espectro, ainda que aparentemente haja uma subdivisão do pico a cerca de 1400 cm^{-1} . Porém, deve ser tido em conta que o ambiente químico do formiato de cálcio usado como referência, certamente será distinto do ambiente do anião formiato eventualmente presente nas suspensões ácidas que estiveram em contacto com os provetes. Inclusive, admite-se que o próprio catião não seja necessariamente o Ca^{2+} .

Além dos dois picos atribuídos ao anião formiato, verifica-se também a presença de uma banda larga na zona entre 3000 e 3500 cm^{-1} , associados à ligação O – H dos grupos hidroxilo (de hidróxidos metálicos), de grupos ácido carboxílico e de águas. De salientar que nesta zona, verifica-se uma diferença entre os espectros dos sólidos obtidos após exposição a ácido acético com pH 2,3 e pH 3,5. No primeiro caso (pH mais baixo) quase não se verifica a existência desse pico, o que poderá indicar que já não existe ácido e todo o anião se encontra na forma de acetato, pois este foi o que apresentou um ataque mais forte à argamassa e que causou degradação da mesma. Deste modo, ao realizar o ataque, poderá ter ficado todo na forma de acetato e, então, não se verificar o O – H representativo do ácido, ou terem sido consumidos/funcionalizados todos os grupos OH dos hidróxidos metálicos. Por outro lado, nem todas as bandas nesta região são iguais, o que poderá indicar que, por exemplo, no caso do ácido acético existem várias bandas na região entre 3000 e 3500 cm^{-1} , o que poderá indicar que a ligação O – H não está sempre sob a mesma forma, ao contrário do que é percebido no espectro do ácido cítrico. [46]

Além dos compostos analisados anteriormente também se optou pela secagem da suspensão obtida através da imersão dos provetes em água e, conseqüentemente, a sua análise. Esta permitiria verificar se o espectro obtido é semelhante aos restantes e, como verificado através da Figura 17, o espectro apresenta semelhanças. A primeira delas na zona entre 3000 e 3500 cm^{-1} que se refere às ligações O – H da água, como esperado. Além desta banda, também se identificam os picos a cerca de 1400 e 1540 cm^{-1} , que poderão estar associados à lixiviação do formiato de cálcio presente na formulação da argamassa, mas agora num ambiente químico distinto.

No que toca à zona da impressão digital dos espectros FT – IR é muito difícil fazer as atribuições dos picos, pois todos são muito semelhantes independentemente dos ácidos e encontram-se em zonas que se podem dever a diferentes ligações. Além disso, é também

muito difícil fazer atribuições rigorosas sem se conhecer a composição química, nem sequer elementar das amostras. Por exemplo, no caso do ácido fosfórico existe um pico largo a cerca de 1000 cm^{-1} , que poderá ser referente ao ião fosfato, no entanto para o ácido acético também se verificam semelhanças nessa zona, o que poderá significar que esse pico poderá dever-se à presença fosfatos ou acetatos. [47]

Por outro lado, é importante frisar que o pico a cerca de 1630 cm^{-1} pode ser referente à água que pode estar contida nas amostras, como referido por Sujith Karunadasa. [48]

Por último, não se obteve uma conclusão relativamente à presença de sais de alumínio e de cálcio, pois a interpretação pode ser bastante ambígua, sendo que os sais também poderão estar presentes em quantidades muito reduzidas na solução, uma vez que se admite a sua precipitação nos poros da argamassa.

4.7. Análise das argamassas por XRD

Com a suspeita da precipitação de sais de cálcio e alumínio nos poros das argamassas, através do aumento de massa após ser retirado o efeito da absorção de água, decidiu-se avançar para uma análise por XRD, para avaliar a presença dos mesmos. Além disto, a análise por XRD permite a identificação de algumas fases do cimento.

Através dos dados obtidos por esta análise foi possível identificar várias fases do cimento, a fase CA ou krotite (CaAl_2O_4), a CA_2 ou grossite (CaAl_4O_7), que estão presentes no cimento e sofrem hidratação. A gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) foi detetada, embora que numa percentagem reduzida, o que contraria a hipótese de esta ser pouco cristalina (secção 4.5). No entanto, a presença desta fase está de acordo com a sua formação através do ataque ácido. Além desta, também é detetada a fase CAH_{10} , o que se torna coincidente com o último pico detetado na análise por TG/DSC, que se trata de fases como, CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 e AH_3 , que ainda não sofreram decomposição. A fase CAH_{10} está presente numa percentagem reduzida, o que demonstra que a formação das fases não é igual à formação de fases convencional, isto é, quando não se utiliza o TPF – Na no ligante. Além destas fases, também se verificou a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) e de óxido de sílica (SiO_2), o que era expectável, uma vez que estes são utilizados como agregados na

formulação das argamassas. Como demonstração dos resultados apresenta-se a Figura 18, relativa aos provetes mergulhados em ácido acético (pH 3,59), as restantes composições estão apresentadas no Anexo F.

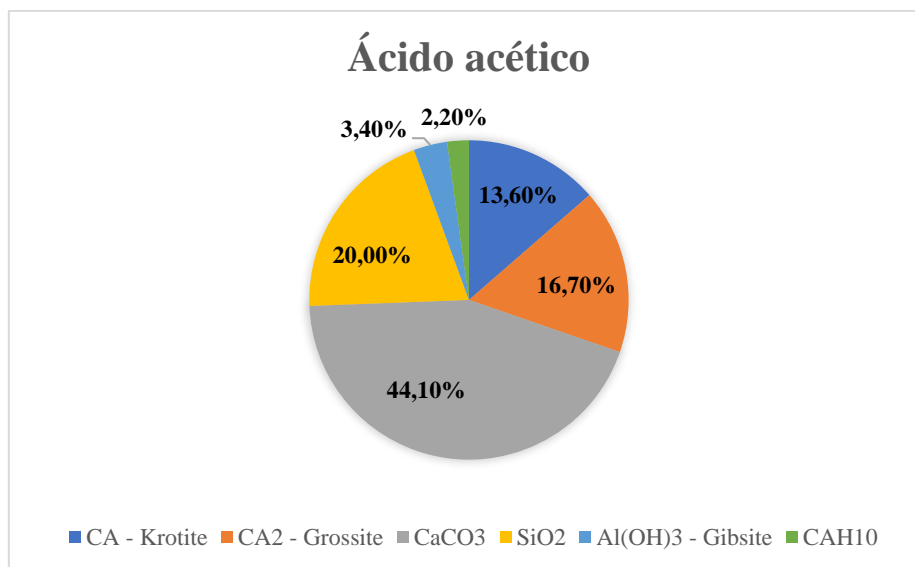


Figura 18 - Análise XRD aos provetes mergulhados em ácido acético (pH 3,59)

Por fim, através desta análise verificou-se que não se detetou a presença de sais nas amostras analisadas, o que não significa que estes não possam estar presentes. A XRD apenas deteta componentes presentes com uma percentagem mínima de cerca de 2 % e como a eventual precipitação dos sais se dá nos poros da argamassa, a sua quantidade é muito reduzida quando comparada com as fases da argamassa e com os outros componentes da mesma. Por esta razão, a XRD pode não permitir a deteção destes sais, por isso sugere-se uma análise da porosidade das argamassas imersas nos ácidos e do padrão para aferir a possibilidade de precipitação desses sais, assim como recurso a outras técnicas de caracterização química e estrutural, nomeadamente o SEM – EDX.

5. Conclusões

5.1. Conclusões gerais

A elevada exposição das argamassas de junta a ambientes agressivos torna necessário o estudo da resistência química dos ligantes presentes nas argamassas. Desta forma, o cimento de aluminato de cálcio é a alternativa apresentada perante este problema. No entanto, o ligante à base de CAC apresenta um problema de expansão quando mergulhado em água e, por isso, foi adicionado tripolifosfato de sódio (TPF – Na). Este permitiu resolver o problema da expansão, uma vez que não permite a conversão do CAC de forma convencional. Todavia, ultrapassado este problema, é necessário verificar a resistência deste cimento a ambientes de agressividade química, como a exposição a ácidos, principalmente orgânicos, pois são encontrados diariamente, mesmo no uso doméstico.

O estudo de resistência a ambientes químicos agressivos foi realizado através da preparação de cinco ácidos diferentes, sendo três orgânicos (ácido acético, láctico e cítrico) e dois inorgânicos (ácido clorídrico e fosfórico). Estas soluções de ácidos foram preparadas com pH de cerca de 3,5 e também com um pH inferior de 2,3, apenas para o ácido fosfórico, acético e láctico. Neste estudo pretendeu-se verificar a resistência química a estes ácidos, a partir da variação de massa e de volume dos provetes ao longo de 35 dias, bem como a variação do pH das soluções em que estes estiveram mergulhados e, por último, as resistências mecânicas. Relativamente à variação de massa não se verificou qualquer redução desta nos provetes mergulhados em soluções com pH entre 3,0 e 3,5. Na verdade, houve um aumento da mesma, sendo que parte desse aumento se deve à absorção de água pela argamassa, pois esta é porosa. No entanto, ao realizar a imersão dos provetes em água e a normalização dos valores da variação de massa, verificou-se que o aumento de massa não é tão elevado e, portanto, suspeitou-se da presença de sais cristalizados nos poros da argamassa, que explicariam o aumento verificado. Deste modo, realizou-se uma análise por XRD, em que se pretendia detetar a presença de sais nos poros da argamassa, todavia isto não foi possível. Isto é, não se obteve a confirmação da presença dos sais, não que isto signifique que estes não estavam presentes, no entanto, comparativamente com as fases do cimento, estarão em quantidades muito inferiores, que não permitem ser detetados. A análise por XRD permitiu ainda a identificação da gibsita e da fase CAH_{10} .

Face aos resultados obtidos não se verificou uma degradação nestes provetes, pois mesmo a variação de volume, em que há um pequeno decaimento do mesmo, não parece estar relacionado com qualquer degradação da argamassa. Ao longo destes ensaios foi ainda medido o pH, que permitiu concluir que a concentração do ácido é um fator determinante para a evolução deste, bem como o tipo de anião presente na solução, assim como o facto de se tratar de um ácido mais forte ou mais fraco.

Com o intuito de verificar a influência da concentração e pH foram preparadas algumas soluções de pH mais baixo e repetidos os testes de imersão, que permitiram confirmar as suspeitas antes apontadas e, além disso, se constatou que os sais poderão determinar o modo de degradação dos provetes.

Por fim, foram realizados ensaios de compressão e análises por TG/DSC e FT – IR. Os ensaios de compressão demonstraram que as argamassas mergulhadas a pH 3,5 apresentam um aumento de compressão quando comparadas com o provete padrão, pelo que não houve degradação das mesmas. Além disso, este ensaio sugeriu a diminuição da porosidade, por presumível precipitação de sais, o que aumenta a resistência à compressão. De seguida, para verificar as fases presentes nas argamassas realizou-se análises de TG/DSC que comprovaram o efeito do TPF – Na, ou seja, a inibição das reações de conversão tradicionais. Além disso, foi possível a identificação do gel C-A-P-H e da fase AH_3 , que se formou através do ataque ácido, pois esta é formada através da fase C_3AH_6 , de forma a proteger o cimento do ataque do ácido. Adicionalmente, também se realizaram análises por FT – IR, de modo a avaliar a presença de sais nas suspensões guardadas, porém os resultados foram globalmente inconclusivos, sendo necessários estudos complementares.

5.2. Desenvolvimentos futuros

Para trabalhos futuros é sugerida a análise da porosidade dos provetes padrão e dos imersos em ácidos, uma vez que esta poderá ser a explicação para o aumento da resistência à compressão. Além disso, é aconselhada a confirmação e análise dos sais presentes nas suspensões, isto é, o acompanhamento dos sais formados ao longo do período em que foi realizada a imersão. É sugerida a análise ao início dos ensaios e no final, pois poderá permitir averiguar se primeiro se dá a formação de sais de cálcio e num período final a formação de sais de alumínio. Esta última análise poderia ser realizada

através de TXRF (fluorescência de raios X por reflexão total), pois permite verificar a presença de elementos em soluções. Esta avaliação é relevante para distinguir se o comportamento observado se deve à formação dos sais ou se, por outro lado, se deve às fases formadas do próprio ligante CAC com a adição de TPF – Na.

Como complemento ao TG – DSC, sugere-se a análise dos fragmentos da argamassa por espectroscopia NMR, de forma a poder comprovar a presença da fase AH_3 , uma vez que é detetada por XRD, contrariando o que foi reportado na literatura, em que era referida a sua baixa cristalinidade.

Por fim, considerando a limitação do uso da TG – DSC nos estágios iniciais do aquecimento, é recomendável fazer uma nova análise, recorrendo ao equipamento dedicado para análises de DSC que além de mais rigoroso, permite operar a temperaturas inferiores à temperatura ambiente e assim, obter uma linha de base estável que permite a melhor análise dos picos de interesse. Ou seja, por exemplo os picos que são referentes às fases de C-A-P-H e AH_3 , pois as áreas destes dois picos são bastante difíceis de calcular devido à instabilidade da linha de base. Além disto, uma vez que se identificou a fase AH_3 , que está relacionada com a expansibilidade da argamassa, sugere-se verificar a possibilidade de existir um aumento de volume, ou seja, deixar os provetes imersos durante mais tempo, pois a expansão pode ocorrer mais tardiamente.

Referências

- [1] A. R. Filipe and Bernardes, “Identificação e caracterização de fases formadas pela combinação de ligantes minerais,” Universidade de Aveiro, 2017.
- [2] “Saint-Gobain Weber.” <https://www.pt.weber/conheca-weber> (accessed May 03, 2021).
- [3] EMO, “Argamassa.” <https://www.euromortar.com/emodico/pt/show/mortar#en> (accessed Mar. 23, 2021).
- [4] P. F. Linhares, “Avaliação de ligantes minerais em argamassas-cola,” Universidade de Aveiro, 2011.
- [5] M. G. Margalha, “Argamassas - Conservação e Recuperação do Património,” 2007. [Online]. Available: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/4969/1/Argamassas.pdf?fbclid=IwAR1DhYmX71Uon4rIvuA8AgRDhW9g4sIi32c8jAAZCmy1JdanJOten9acsE>.
- [6] J. F. Young, “Portland Cements,” in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, pp. 7768–7773.
- [7] K. Scrivener, “Calcium aluminate cements,” in *Advanced Concrete Technology*, Woodhead Publishing Limited, 2003, pp. 1–31.
- [8] J. Ramalhete, “Desenvolvimento de argamassas com base em novas combinações de ligantes minerais, Dissertação de Mestrado,” Universidade de Aveiro, 2017.
- [9] European Committee for Standardization, “EN 13888:2009 Grout for tiles - Requirements, evaluation of conformity, classification and designation.” 2009.
- [10] D. Zamri, “Biogenic and Chemical Corrosion of Calcium Aluminate Cement in Sour Media,” University of Sydney, 2012.
- [11] A. Gomes, A. P. F. Pinto, and J. B. Pinto, “Cimento Portland e Adições,” 2013.
- [12] H. A. Khan, A. Castel, M. S. H. Khan, and A. H. Mahmood, “Durability of calcium aluminate and sulphate resistant Portland cement based mortars in aggressive sewer environment and sulphuric acid,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, no. February, p. 105852, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105852.
- [13] M. A. Chavda, H. Kinoshita, and J. L. Provis, “Phosphate modification of calcium aluminate cement to enhance stability for immobilisation of metallic wastes,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 113, no. 8, pp. 453–459, 2014, doi: 10.1179/1743676114Y.0000000147.
- [14] M. Ltifi, A. Guefrech, and P. Mounanga, “Effects of sodium tripolyphosphate addition on early-age physico-chemical properties of cement pastes,” *Procedia Eng.*, vol. 10, pp. 1457–1462, 2011, doi: 10.1016/j.proeng.2011.04.242.
- [15] P. Swift, H. Kinoshita, N. C. Collier, and C. A. Utton, “Phosphate modified calcium aluminate cement for radioactive waste encapsulation,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 112, no. 1, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1179/1743676112Y.0000000033.
- [16] W. Ma and P. W. Brown, “Hydration of sodium phosphate-modified high

- alumina cement,” *J. Mater. Res.*, vol. 9, no. 5, pp. 1291–1298, 1994, doi: 10.1557/JMR.1994.1291.
- [17] K. L. Scrivener and A. Capmas, “Calcium Aluminate Cements,” *Lea’s Chem. Cem. Concr.*, pp. 713–782, 1998, doi: 10.1016/B978-075066256-7/50025-4.
- [18] R. J. MANGABHAI, *Calcium Aluminate Cements*, First edit. New York: Taylor and Francis, 1990.
- [19] V. Pavlík, “Acid attack on hardened cement paste by acids forming low soluble calcium salts,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 549, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/549/1/012020.
- [20] M. Alexander, A. Bertron, and N. De Belie, *Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments*, vol. 10. Springer, 2013.
- [21] Zumdahl, “Table of Acids with Ka and pKa Values,” in *Lab Manual for Zumdahl/Zumdahl’s Chemistry*, Sixth Edit., no. 6, 2003, p. 656.
- [22] J. H. Ideker, K. L. Scrivener, H. Fryda, and B. Touzo, “Calcium aluminate cements,” in *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 2019, pp. 537–584.
- [23] D. Naus, C. Mattus, and L. Dole, “Assessment of Potential Phosphate Ion-cementitious Materials Interactions,” 2006, [Online]. Available: <http://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub5014.pdf>.
- [24] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. CRC Press.
- [25] BSI, “BS EN 12808-1:2008 Grouts for tiles Part 1: Determination of chemical resistance of reaction resin mortars.” pp. 1–9, 2008.
- [26] E. 1015-11, “Methods of test for mortar for masonry — Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar.” 1999.
- [27] LED&MAT, “Análise Térmica (TG-DSC/DTA).” <https://www.ipn.pt/laboratorio/LEDMAT/ensaio/2> (accessed May 13, 2021).
- [28] J. M. Fernández, C. Plaza, A. Polo, and A. F. Plante, “Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application,” *Waste Manag.*, vol. 32, pp. 158–164, 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2011.08.011.
- [29] P. Mohamed Shameer and P. Mohamed Nishath, “Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization,” in *Advanced Biofuels: Applications, Technologies and Environmental Sustainability*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 181–213.
- [30] Thermo Fisher Scientific, “FTIR.” <https://www.thermofisher.com/pt/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html> (accessed Jun. 01, 2021).
- [31] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” in *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, Bucharest: Taylor and Francis Group, 2015, pp. 289–299.

- [32] S.-G. Weber, “Relatório interno da Saint-Gobain Weber.” Aveiro.
- [33] Aspentech, “Aspen Plus V10.” .
- [34] K. L. Scrivener, J. L. Cabiron, and R. Letourneux, “High-performance concretes from calcium aluminate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1215–1223, 1999, doi: 10.1016/S0008-8846(99)00103-9.
- [35] K. Irisawa, I. Garcia-Lodeiro, and H. Kinoshita, “Influence of mixing solution on characteristics of calcium aluminate cement modified with sodium polyphosphate,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 128, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105951.
- [36] M. V. J. P. Bayoux, J.P. Letourneux, S. Marcdargent, “Acidic corrosion of high alumina cement,” in *Calcium Aluminate Cements*, 1990, pp. 230–240.
- [37] T. Matusinović, J. Šipušić, and N. Vrbos, “Porosity-strength relation in calcium aluminate cement pastes,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 11, pp. 1801–1806, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00201-1.
- [38] M. A. Chavda, S. A. Bernal, D. C. Apperley, H. Kinoshita, and J. L. Provis, “Identification of the hydrate gel phases present in phosphate-modified calcium aluminate binders,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 70, pp. 21–28, 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.01.007.
- [39] W. Xu, J. G. Dai, Z. Ding, and Y. Wang, “Polyphosphate-modified calcium aluminate cement under normal and elevated temperatures: Phase evolution, microstructure, and mechanical properties,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 15525–15536, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.102.
- [40] F. Guirado, S. Galí, and J. S. Chinchón, “Thermal Decomposition of Hydrated Alumina Cement (CAH10),” *Cem. Concr. Res.*, vol. 28, no. 3, pp. 381–390, 1998.
- [41] L. Scheinherrová and A. Trník, “Hydration of calcium aluminate cement determined by thermal analysis,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1866, 2017, doi: 10.1063/1.4994514.
- [42] A. Bertron, S. Larreur-cayol, T. Minh, T. Le, and G. Escadeillas, “Degradation of Cementitious Materials By Some Organic Acids Found in Agroindustrial Effluents,” no. June, pp. 96–107, 2009.
- [43] A. Allahverdi and F. Škvára, “Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part 1. Mechanism of the phenomenon,” *Ceram. - Silikaty*, vol. 44, no. 3, pp. 114–120, 2000.
- [44] A. H. López, J. L. G. Calvo, J. G. Olmo, S. Petit, and M. C. Alonso, “Microstructural evolution of calcium aluminate cements hydration with silica fume and fly ash additions by scanning electron microscopy, and mid and near-infrared spectroscopy,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 4, pp. 1258–1265, 2008, doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02283.x.
- [45] M. A. González-Gómez *et al.*, “Development of superparamagnetic nanoparticles coated with polyacrylic acid and aluminum hydroxide as an efficient contrast agent for multimodal imaging,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 11, 2019, doi: 10.3390/nano9111626.

- [46] M. R. Derrick, D. Stulik, and J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*. 1999.
- [47] A. A. Ahmed, S. Gypser, P. Leinweber, D. Freese, and O. Kühn, “Infrared spectroscopic characterization of phosphate binding at the goethite-water interface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 8, pp. 4421–4434, 2019, doi: 10.1039/c8cp07168c.
- [48] S. Lanka, “Dehydration of Calcium Chloride as Examined by High-temperature X-ray Powder Diffraction Sujith Karunadasa,” no. July, pp. 37–43, 2019.

**Anexo A – Cálculos do volume de ácido necessário para a
obtenção das soluções acídicas**

Para iniciar a preparação de soluções sabia-se que se pretendiam soluções com um volume de 4 L e com um pH de 3,50. Desta forma, encontram-se de seguida os cálculos referentes aos volumes necessários para cada um dos ácidos que foram preparados.

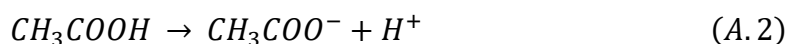
Ácido acético

$$pH = -\log [H^+] \quad (A.1)$$

$$\Leftrightarrow 3,50 = -\log [H^+]$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 3,16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Através do pH e da Eq. A. 1 é possível calcular a concentração de ião hidrogénio presente numa solução com pH 3,50, ainda assim não é possível afirmar que para o ácido acético a concentração de H^+ é igual à concentração do ácido e, portanto, é necessário utilizar a constante de acidez (Ka) para o mesmo. Desta forma, recorre-se às Eqs. A. 2 e A. 3.



$$Ka = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} \quad (A.3)$$

Através da Eq. A. 2 sabe-se que uma mol de ácido acético origina uma mol de ião acetato e uma mol de ião hidrogénio, desta forma a concentração de ambos deve ser igual e, portanto, através da Eq. A. 3 calcula-se o valor da concentração de ácido acético necessário para obter uma solução com pH 3,50, sendo que a constante de acidez é conhecida através do capítulo 2. Aplicando a Eq. A. 3 obtém-se:

$$1,76 \times 10^{-5} = \frac{(3,16 \times 10^{-4})^2}{[CH_3COOH]}$$

$$\Leftrightarrow [CH_3COOH] = 5,67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Além dos dados apresentados anteriormente também se conhece a massa molar deste ácido, bem como a sua densidade e pureza, como demonstrado na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Propriedades do ácido acético

Propriedades	Valor das propriedades
Massa molar (g/mol)	60,05
Densidade (g/mL)	1,052
Pureza (%)	99,7

Desta forma, através da densidade é possível calcular a massa de ácido acético presente, num volume de 1 L deste ácido.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (A.4)$$

$$\Leftrightarrow 1,052 = \frac{m}{1000}$$

$$\Leftrightarrow m = 1052 \text{ g}$$

Desta forma, é conhecida a massa da solução de ácido acético a 99,7 %, no entanto, como o ácido não é 100 % puro, necessita-se de verificar a massa que efetivamente existe de ácido acético na solução, como de seguida:

$$m = 1052 \times 0,997 = 1049 \text{ g}$$

Após ser conhecida a massa é possível saber a quantidade, em mol, a que corresponde a massa que foi calculada anteriormente, para isso utiliza-se a Eq. A.5.

$$M = \frac{m}{n} \quad (A.5)$$

$$\Leftrightarrow 60,05 = \frac{1049}{n}$$

$$\Leftrightarrow n = 17,47 \text{ mol}$$

Desta forma, a concentração também é conhecida, pois estas moles estão contidas em 1 L de solução, logo a concentração será 17,47 mol/L. Assim, é possível aplicar a regra da diluição, através da Eq. A. 6.

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f \quad (A.6)$$

$$\Leftrightarrow 17,47 \times V_i = 5,67 \times 10^{-3} \times 4$$

$$\Leftrightarrow V_i = 1,30 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,300 \text{ mL}$$

Deste modo, obtém-se o volume que é necessário medir da solução de ácido acético a 99,7 % para que seja possível obter uma solução de ácido acético de pH 3,50.

Ácido láctico

Como calculado anteriormente para o ácido acético é conhecida a concentração de íão hidrogénio que equivale a um pH de 3,50, sendo que esta é igual para qualquer solução de ácido, pois não depende do ácido que está a ser utilizado. Desta forma, conhece-se também a dissociação do ácido láctico, como demonstrado na Eq. A. 7.



Além disto, também se conhece a constante de acidez do ácido e a sua massa molar, densidade e pureza do mesmo, como demonstrado na Tabela A.2.

Tabela A.2 - Propriedades do ácido láctico

Propriedades	Valor das propriedades
Massa molar (<i>g/mol</i>)	90,08
Densidade (<i>g/mL</i>)	1,21
Pureza (%)	90,0

Conhecendo todas as propriedades apresentadas na Tabela A.2 e a reação de dissociação deste ácido em água é possível calcular o volume necessário para a preparação da solução de pH 3,50, como demonstrado de seguida. Assim, começou-se pelo cálculo da concentração de ácido láctico na solução final, através da Eq. A. 7, sendo que o *K_a* deste ácido é conhecido através da tabela presente no capítulo 2.

$$K_a = \frac{[CH_3CHOHCOO^-][H^+]}{[CH_3CHOHCOOH]} \quad (A.7)$$

$$\Leftrightarrow 1,38 \times 10^{-4} = \frac{(3,16 \times 10^{-4})^2}{[CH_3CHOHCOOH]}$$

$$\Leftrightarrow [CH_3CHOHCOOH] = 7,24 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Assim, conhecida a concentração de ácido láctico pode-se prosseguir para o cálculo da massa e posteriormente a correção desta, devido à pureza não ser 100 %, bem como o cálculo do número de moles, para isso são utilizadas as Eqs. A. 4 e A. 5. Primeiro aplica-se a Eq. A. 4 e utiliza-se a densidade referida acima.

$$m = 1,21 \times 1000$$

$$\Leftrightarrow m = 1210 \text{ g}$$

Como a pureza não é 100 %, tem-se:

$$m = 1210 \times 0,900 = 1089 \text{ g}$$

De seguida aplica-se a Eq. A. 5 em que se utiliza a respetiva massa molar. É de notar que como a massa foi calculada para 1 L, então a concentração será equivalente ao número de moles.

$$n = \frac{1089}{90,08} = 12,09 \text{ mol}$$

Conhecido o número de moles e a concentração é possível aplicar a Eq. A. 6, de forma a calcular o volume que é necessário medir para a preparação do ácido:

$$V_i = \frac{7,24 \times 10^{-4} \times 4}{12,09} = 0,240 \text{ mL}$$

Ácido clorídrico

O ácido clorídrico é um ácido muito forte e, portanto, o método de cálculo é ligeiramente diferente, pois considera-se que a sua dissociação em água é total. A reação de dissociação deste encontra-se na Eq. A. 8.



Desta forma, como a sua dissociação é total considera-se que a concentração de íão hidrogénio é igual à concentração de ácido clorídrico, por isso, tem-se:

$$[H^+] = [HCl] = 3,16 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

De seguida apresentam-se as propriedades deste ácido através da Tabela A.3.

Tabela A.3 - Propriedades do ácido clorídrico

Propriedades	Valor das propriedades
Massa molar (g/mol)	36,46
Densidade (g/mL)	1,20
Pureza (%)	37,0

Assim sendo, pode-se calcular a massa, recorrendo à Eq. A. 4 e, posteriormente, calcula-se o número de moles (que é igual à concentração, pois o cálculo é feito para 1 L) através da Eq. A. 6. É ainda de notar que, como a pureza não é 100 %, tem de ser feita a correção da massa através da pureza do ácido.

$$m = 1,2 \times 1000 = 1200 \text{ g}$$

$$m = 1200 \times 0,370 = 444 \text{ g}$$

$$n = \frac{444}{36,46} = 12,2 \text{ mol}$$

Por fim, através da Eq. A. 6 calcula-se o volume que é necessário medir para obter a solução com o pH pretendido.

$$V_i = \frac{3,16 \times 10^{-4} \times 4}{12,2} = 0,104 \text{ mL}$$

Ácido fosfórico

Os cálculos realizados para o ácido fosfórico seguem o procedimento utilizado para os restantes, em que é necessário realizar o cálculo da sua concentração através da constante de acidez, devido a não ter uma dissociação total em água. Assim, a sua reação de dissociação está representada através da Eq. A. 9 e a concentração de ácido fosfórico pode ser calculada através da Eq. A. 10.



$$K_a = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} \quad (A. 10)$$

$$7,52 \times 10^{-3} = \frac{(3,16 \times 10^{-4})^2}{[H_3PO_4]}$$

$$[H_3PO_4] = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

De seguida, procedeu-se da mesma forma que nos anteriores, utilizando a Eq. A. 4 e A. 5 para calcular a massa e corrigi-la através da pureza e para calcular o número de moles, respetivamente, logo a concentração. Desta forma, apresenta-se a Tabela A.4 com as propriedades do ácido fosfórico e depois desta segue-se os cálculos referidos.

Tabela A.4 - Propriedades do ácido fosfórico

Propriedades	Valor das propriedades
Massa molar (g/mol)	98,00
Densidade (g/mL)	1,71
Pureza (%)	85,0

$$m = 1,71 \times 1000 = 1710 \text{ g}$$

$$m = 1710 \times 0,850 = 1454 \text{ g}$$

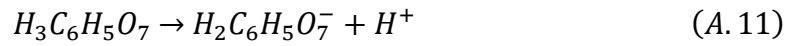
$$n = \frac{1454}{98,00} = 14,84 \text{ mol}$$

Por fim, é possível calcular o volume de ácido fosfórico, com pureza de 85,0 %, que é necessário medir para obter o pH pretendido para a solução, sendo que para isso se utiliza a Eq. A. 6.

$$V_i = \frac{1,33 \times 10^{-5} \times 4}{14,84} = 3,580 \mu L$$

Ácido cítrico

O ácido cítrico distingue-se dos restantes devido ao modo de preparação da solução, isto é, enquanto os restantes ácidos se encontram em estado líquido e, portanto, é necessário calcular os volumes para estes, no caso do ácido cítrico este está no estado sólido e, por isso, é necessário calcular a massa que tem de ser medida para a sua preparação. Assim, a primeira parte do procedimento de cálculo é realizado da mesma forma, pelo que se apresenta a sua reação de dissociação (Eq. A. 11) e a equação da constante de acidez para o mesmo (Eq. A. 12).



$$K_a = \frac{[H_2C_6H_5O_7^-][H^+]}{[H_3C_6H_5O_7]} \quad (A.12)$$

$$8,4 \times 10^{-4} = \frac{(3,16 \times 10^{-4})^2}{[H_3C_6H_5O_7]}$$

$$\Leftrightarrow [H_3C_6H_5O_7] = 1,19 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Uma vez que é conhecida a concentração de ácido cítrico que se pretende ter na solução final de 4 L, é possível através destes 2 dados calcular o número de moles, para isso utiliza-se a Eq. A.13.

$$c = \frac{n}{V} \quad (A.13)$$

$$1,19 \times 10^{-4} = \frac{n}{4}$$

$$n = 4,76 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

De seguida, para prosseguir com o cálculo, é necessário conhecer algumas propriedades do ácido cítrico utilizado (ácido cítrico monohidratado), pelo que estas são demonstradas na Tabela A.5.

Tabela A.5 - Propriedades do ácido cítrico

Propriedades	Valor das propriedades
Massa molar (<i>g/mol</i>)	210,14
Pureza (%)	99,5

Conhecendo as propriedades do ácido cítrico prossegue-se para o cálculo da massa de ácido cítrico através da Eq. A. 5.

$$m = 210,14 \times 4,76 \times 10^{-4} = 1,00 \text{ g}$$

A massa apresentada seria a massa de ácido cítrico que é necessário medir para a preparação da solução caso o ácido fosse 100 % puro, como não é o que acontece calcula-se a massa como descrito de seguida:

$$m = \frac{1,00 \times 100}{99,5} = 1,0050 \text{ g}$$

**Anexo B – Cálculos do volume de ácido necessário para a
obtenção das soluções acídicas com pH menor**

Este anexo destina-se à apresentação dos cálculos dos volumes de ácido necessários para a preparação das soluções de ácido acético, láctico e fosfórico com um pH de 2,30. É de notar que os volumes das soluções preparadas não foram os mesmos e, portanto, para a solução de ácido acético preparou-se um volume de 1 L, enquanto que para as soluções de ácido láctico e fosfórico se prepararam 4 L para cada uma. De seguida, encontram-se os cálculos tendo em conta o ácido que está a ser considerado.

Ácido Acético pH 2,30

Apesar da diferença de pH e de volume desta solução em comparação com a solução de ácido acético de pH 3,50, o método de cálculo é exatamente o mesmo, pelo que se inicia o cálculo através da concentração de ião hidrogénio, para um pH de 2,30, Eq. A. 1 (Anexo A).

$$2,30 = -\log [H^+]$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 5,01 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Uma vez conhecida a concentração de ião H^+ , prossegue-se para o cálculo da concentração de ácido acético através da Eq. A. 3.

$$1,76 \times 10^{-5} = \frac{(5,01 \times 10^{-3})^2}{[CH_3COOH]}$$

$$\Leftrightarrow [CH_3COOH] = 1,43 \text{ mol/L}$$

Seguindo o mesmo método de cálculo de anteriormente, sabe-se a massa e, posteriormente, a concentração da solução de ácido acético de pureza 99,7 %, pois é a mesma de anteriormente, $17,47 \text{ mol/L}$. Assim, passa-se para a aplicação da Eq. A. 6, de

modo a obter o volume de ácido que é necessário medir para que se obtenha a concentração final pretendida e, conseqüentemente, o pH de 2,30, recordando que se pretende obter 1 L de solução final.

$$\Leftrightarrow 17,47 \times V_i = 1,43 \times 1$$

$$\Leftrightarrow V_i = 81,90 \text{ mL}$$

Ácido Láctico pH 2,30

De seguida, adota-se o mesmo método de cálculo utilizado para o ácido acético, sendo que o primeiro passo já não é necessário, pois a concentração de ião H^+ será a mesma e, portanto, já é conhecida à partida.

Desta forma, conhecida a concentração de ião H^+ , calcula-se a concentração de ácido láctico na solução final através da Eq. A. 7.

$$1,38 \times 10^{-4} = \frac{(5,01 \times 10^{-3})^2}{[CH_3CHOHCOOH]}$$

$$\Leftrightarrow [CH_3CHOHCOOH] = 1,82 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$$

Como calculado no Anexo A, sabe-se que a pureza do ácido láctico é 90,0 % e, portanto, a concentração da solução inicial é 12,09 mol/L. Com o conhecimento desta concentração é possível calcular o volume necessário de solução inicial para a preparação de uma solução de concentração $1,82 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$, para isso utiliza-se a Eq. A. 6, sendo que também se conhece o volume da solução final, 4 L.

$$\Leftrightarrow 12,09 \times V_i = 1,82 \times 10^{-1} \times 4$$

$$\Leftrightarrow V_i = 60,20 \text{ mL}$$

Assim, o valor que é necessário medir da solução original é 60,2 mL, que permitirá obter uma solução de ácido láctico de pH 2,30 quando diluído em 4 L de água.

Ácido Fosfórico pH 2,30

Por fim, foi preparada uma solução de ácido fosfórico, sendo que apresenta a mesma concentração de íons H^+ , pois é pretendido obter o mesmo pH. Desta forma, passa-se diretamente para o cálculo da concentração de ácido fosfórico na solução final através da Eq. A.10.

$$7,52 \times 10^{-3} = \frac{(5,01 \times 10^{-3})^2}{[H_3PO_4]}$$

$$\Leftrightarrow [H_3PO_4] = 3,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

De seguida, conhecida a concentração da solução inicial, $14,84 \text{ mol/L}$, pois a pureza é conhecida (85,0 %), aplica-se a Eq. A.6 para calcular o volume desta solução que é necessário medir de forma a ser obtida uma solução final de 4 L com pH 2,30 e concentração de $3,34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

$$\Leftrightarrow 14,84 \times V_i = 3,34 \times 10^{-3} \times 4$$

$$\Leftrightarrow V_i = 0,900 \text{ mL}$$

**Anexo C – Cálculos da concentração das soluções acídicas
com pH cerca de 3,5 após a sua preparação**

Como referido no subcapítulo 3.2, as soluções não foram acertadas ao pH exato de 3,5, logo obtém-se soluções de concentração superior ao que era estimado. Deste modo, apresentam-se de seguida o cálculo das concentrações para cada um dos ácidos preparados.

Ácido Acético

A solução de ácido acético preparada apresenta um pH de 3,59 e, por isso, terá uma concentração bastante semelhante ao que foi calculada para pH 3,50, no entanto será recalculada para obter o valor final correto. Para o cálculo da concentração de ácido acético começa-se pelo cálculo da concentração de ião H^+ através da Eq. A. 1.

$$[H^+] = 10^{-3,59}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 2,57 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

De seguida, é necessário utilizar a equação que relaciona a constante de acidez do ácido com a concentração deste e de ião H^+ , sendo que esta é a Eq. A. 3 e permite obter a concentração de ácido da solução que foi preparada.

$$[CH_3COOH] = \frac{(2,57 \times 10^{-4})^2}{1,76 \times 10^{-5}} = 3,75 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Ácido Láctico

Para o cálculo da concentração do ácido acético procede-se de igual modo, sendo que o pH da solução obtida é 3,70 e, por isso, calcula-se a concentração de ião H^+ , através da Eq. A. 1.

$$[H^+] = 10^{-3,70}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 1,995 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

De seguida, recorre-se à Eq. A.7 para o cálculo da concentração desta solução, uma vez que este é o valor final pretendido.

$$[CH_3CHOHCOOH] = \frac{(1,995 \times 10^{-4})^2}{1,38 \times 10^{-4}} = 2,88 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Ácido Clorídrico

O ácido clorídrico ficou com um pH final de 2,73, pelo que através deste é possível calcular a concentração de ião H^+ , para isso recorre-se à Eq. A.1.

$$[H^+] = 10^{-2,73}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 1,86 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Neste caso, a concentração do ácido clorídrico na solução é coincidente com a concentração do ião H^+ , pois a dissociação deste ácido em água é total e, portanto, a concentração do ácido é a calculada anteriormente.

Ácido Fosfórico

O ácido fosfórico apresenta uma solução de pH 3,00 e desta forma recorre-se à mesma equação de anteriormente para calcular a concentração do ião H^+ .

$$[H^+] = 10^{-3,00}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

No entanto, o ácido fosfórico não apresenta uma dissociação total em água e, por isso, é necessário recorrer à Eq. A. 10.

$$[H_3PO_4] = \frac{(1,00 \times 10^{-3})^2}{7,52 \times 10^{-3}} = 1,33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Esta é a concentração de ácido fosfórico da solução final preparada com pH de 3,00.

Ácido Cítrico

O cálculo para o ácido cítrico é feito da mesma forma, utilizando a Eq. A. 1 para o cálculo da concentração de ião H^+ , sabendo que o pH da solução é de 3,66, e a Eq. A. 12 para o cálculo da concentração que se pretende saber.

$$[H^+] = 10^{-3,66}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 2,19 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

Aplicando agora a Eq. A. 12:

$$[CH_3COOH] = \frac{(2,19 \times 10^{-4})^2}{8,4 \times 10^{-4}} = 5,71 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

**Anexo D – Cálculos da concentração das soluções acídicas
com pH cerca de 2,3 após a sua preparação**

Como demonstrado no anexo anterior as concentrações dos ácidos variam quando não se obtém o pH exato, desta forma também se fará o cálculo das concentrações das soluções preparadas para um pH de 2,3. Para os cálculos segue-se o mesmo procedimento que anteriormente, usando as mesmas equações que dependem do ácido que se está a tratar.

Ácido acético

A preparação de ácido acético de pH 2,3 levou a uma solução de pH 2,26, desta forma utiliza-se este último pH para o cálculo da concentração de ião H^+ , através da Eq. A. 1.

$$[H^+] = 10^{-2,26}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 5,50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

De seguida, com a concentração deste ião calculada e com a constante de acidez deste ácido recorre-se à Eq. A. 3 para o cálculo da concentração final da solução.

$$[CH_3COOH] = \frac{(5,50 \times 10^{-3})^2}{1,76 \times 10^{-5}} = 1,719 \text{ mol/L}$$

Ácido Láctico

Os cálculos para a solução de ácido láctico seguem o mesmo princípio e utilizam-se as Eqs. A. 1 e A. 7, sabendo que o pH da solução é 2,15.

$$[H^+] = 10^{-2,15}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 7,08 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[CH_3CHOHCOOH] = \frac{(7,08 \times 10^{-3})^2}{1,38 \times 10^{-4}} = 0,363 \text{ mol/L}$$

Ácido Fosfórico

Por fim, procede-se de igual forma para o ácido fosfórico, recorrendo às Eqs. A. 1 e A. 10, sendo que esta última é a equação que permite o cálculo da concentração da solução de ácido fosfórico com um pH de 2,33.

$$[H^+] = 10^{-2,33}$$

$$\Leftrightarrow [H^+] = 4,68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[H_3PO_4] = \frac{(4,68 \times 10^{-3})^2}{7,52 \times 10^{-3}} = 2,91 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Anexo E – Valores dos ensaios de resistência à compressão

Neste anexo estão presentes os valores do ensaio de resistência à compressão para cada um dos provetes de cada um dos ácidos, uma vez que por cada ácido se realizou a compressão a 3 provetes, sendo que estes são os provetes que apresentavam no momento a massa estabilizada. Assim, a Tabela E.1 apresenta os valores de cada provete, bem como o valor médio obtido. Além destes valores é também apresentado o valor do desvio padrão para cada um dos casos.

Tabela E.1 - Valores de resistência à compressão de cada ensaio, valores médios e respectivos desvios padrões

	Ensaio			Resistência (MPa)	Desvio Padrão
	1	2	3		
Padrão	34,76	—	—	34,76	0
Ácido Clorídrico	60,85	59,87	39,95	53,56	11,79
Ácido Fosfórico	35,92	32,67	41,30	36,63	4,36
Ácido Acético	36,04	38,72	56,72	43,83	11,25
Ácido Láctico	70,07	53,34	40,47	54,63	14,84
Ácido Cítrico	39,00	42,62	38,47	40,03	2,26

Anexo F – Resultados da análise por XRD

Com a finalidade de detetar a presença de sais nos poros das argamassas foram analisadas as mesmas através de XRD, onde se utilizaram os fragmentos dos provetes obtidos através do ensaio de resistência à compressão. Como discutido no subcapítulo 4.6.2., não foi possível identificar os sais, pelo que apenas se identificaram algumas fases e compostos da formulação, como demonstrado de seguida através das Figuras F.1 a F.4 para o ácido láctico, cítrico, clorídrico e fosfórico, respetivamente.

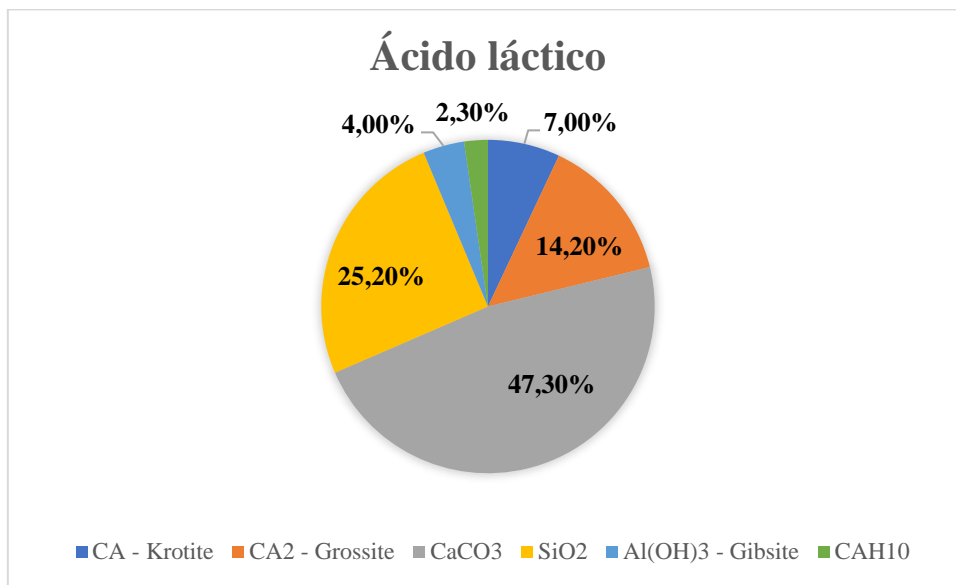


Figura F.1 - Análise por XRD realizada aos provetes mergulhados em ácido láctico

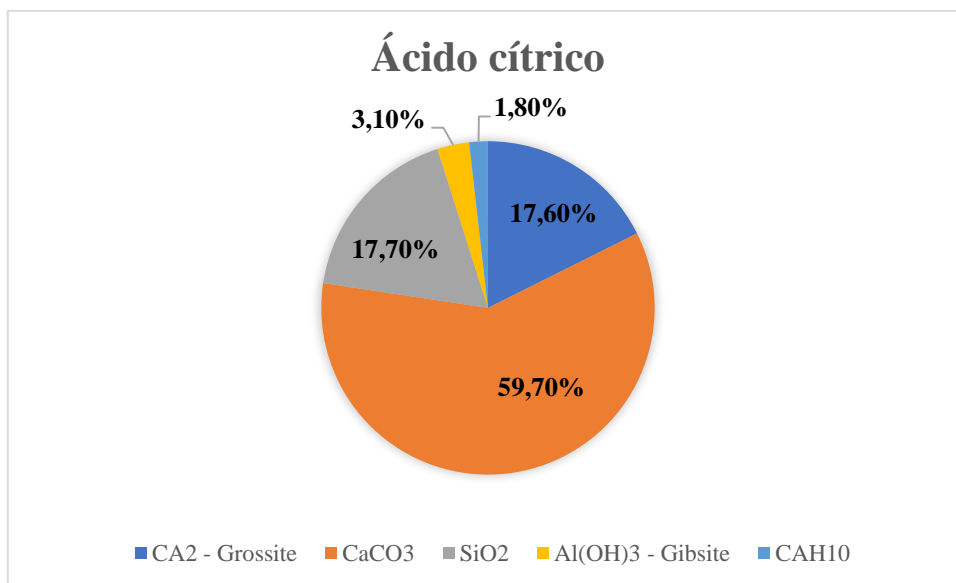


Figura F.2 - Análise por XRD realizada aos provetes mergulhados em ácido cítrico

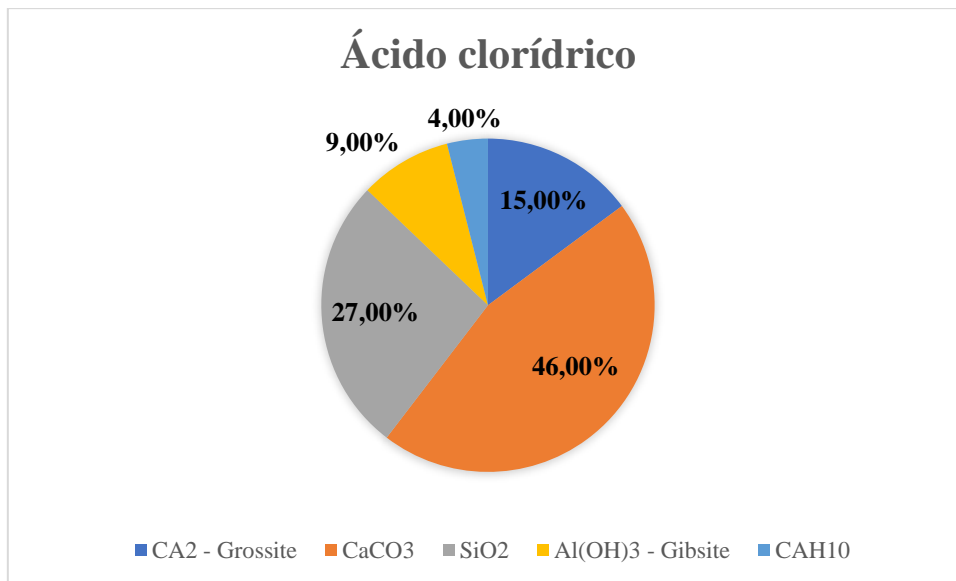


Figura F.3 - Análise por XRD realizada aos provetes mergulhados em ácido clorídrico

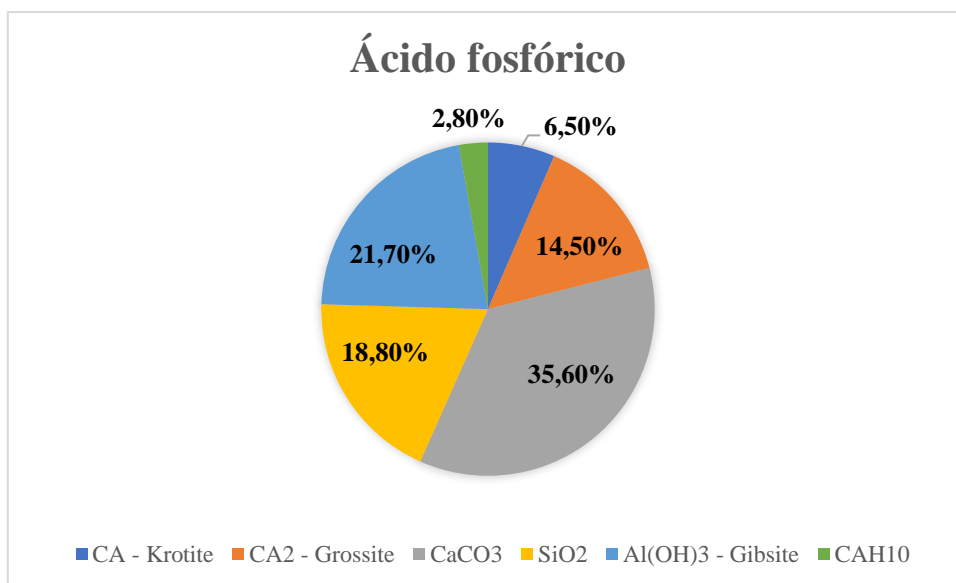


Figura F.4 - Análise por XRD realizada aos provetes mergulhados em ácido fosfórico