



**Universidade de
Aveiro**

Departamento de Química

2021

**Diogo Pereira
Coelho**

**Avaliação do impacto do formiato de cálcio na
hidratação de uma argamassa-cola com cimento
Portland e cinzas de biomassa**



**Universidade de
Aveiro**

Departamento de Química

2021

**Diogo Pereira
Coelho**

**Avaliação do impacto do formiato de cálcio na
hidratação de uma argamassa-cola com cimento
Portland e cinzas de biomassa**

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, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva, Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber, na área das argamassas-cola.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos.

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.^a Doutora Carla Maria Duarte da Silva e Costa
Professora coordenadora do Departamento de Engenharia Civil do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva
Especialista na área de argamassas-cola e Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber

agradecimentos

Agradeço à Prof. Doutora Ana Barros, pela orientação, transmissão de conhecimento e pela motivação dada ao longo da realização da minha dissertação.

Ao Luís Silva, co-orientador, pela disponibilidade e conhecimentos transmitidos durante a realização deste trabalho.

À Saint-Gobain Weber a oportunidade da realização deste trabalho.

À Eng. Ana Caço pela disponibilidade na realização dos ensaios de TG/DSC e DSC.

À Dr.^a Maria do Rosário pela disponibilidade na realização dos ensaios de DRX.

Um agradecimento aos meus amigos e companheiros de curso pela amizade e apoio prestado ao longo do meu percurso académico, em especial, ao Bruno Carvalho e ao Rúben Alves.

Por fim, quero agradecer aos meus pais, irmãos e restante família pelo apoio e motivação prestados durante o meu percurso académico.

palavras-chave

argamassa-cola, cinzas de biomassa, cimento Portland, formiato de cálcio, caracterização química e estrutural

resumo

O cimento Portland é um dos constituintes mais utilizados na indústria das argamassas, sendo que a sua produção está associada a uma grande libertação de gases com efeito estufa. Com o objetivo de diminuir o impacto das argamassas na poluição mundial, têm sido desenvolvidas formulações de argamassas com substituição do cimento Portland como ligante, nomeadamente por cinzas de biomassa.

O objetivo deste trabalho é o estudo do impacto da adição de formiato de cálcio como ativador e/ou acelerador da hidratação de argamassas com cimento Portland e cinzas de biomassa.

Foram preparadas 3 formulações de argamassa-cola, uma com cimento Portland, outra com substituição de 50% do cimento Portland por cinzas de biomassa e outra com substituição de 50% do cimento Portland e adição de formiato de cálcio como agente acelerador das reações de hidratação em resposta às reações de hidratação mais lentas das formulações com cimento Portland e cinzas de biomassa.

A reatividade foi avaliada a partir da determinação do tempo de presa e pela interpretação dos resultados da caracterização química e respetivas fases formadas, sobretudo durante os primeiros dias de hidratação.

A caracterização mecânica da argamassa consistiu na medição das resistências à tração perpendicular. A formulação contendo formiato de cálcio mostrou melhores resultados que a formulação só com cimento Portland e cinzas de biomassa, revelando o efeito acelerador do formiato de cálcio na hidratação. Em paralelo, também se determinaram propriedades mecânicas como a resistência à flexão e compressão, a densidade do produto endurecido, a retração e a variação da massa até 60 dias de hidratação, como complemento à caracterização física/estrutural das argamassas e potencial suporte à interpretação dos resultados a nível das aderências.

Por fim, de modo a realizar-se uma caracterização química, para diferentes tempos de cura em estudo, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria acoplada com calorimetria diferencial de varrimento (TG/DSC), de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e difração de raios-X (DRX), tentando relacionar os resultados obtidos na caracterização mecânica das argamassas.

keywords

Adhesives mortar, biomass ash, Portland cement, calcium formate, chemical and structural characterization

abstract

Portland cement is one the most used constituents in the mortar industries and its production is associated with a large level of greenhouse gases emissions. In order to reduce the impact of mortars on global pollution, formulations of mortars have been developed to at least partially replace Portland cement by biomass ash.

The objective of this work is to study the impact of calcium formate addition as activator and/or accelerator in the hydration of mortars with Portland cement and biomass ash.

Three adhesives mortar were prepared: one with Portland cement, another with 50% replacement of Portland cement by biomass ash and third one with 50% replacement of Portland cement and addition of calcium formate. The latter was used as an accelerating agent for hydration reactions to overcome the slower hydration reactions of formulations containing biomass ash.

The reactivity of adhesives mortars was evaluated by determination the setting time and by interpretation of the results of the chemical characterization of the phases formed, especially during the first times of hydration of the mortars.

The mechanical characterization of the mortar consisted of measuring the tensile adhesion strength. The results obtained showed that the formulation with calcium formate yielded better results than the formulation with only Portland cement and biomass ash, revealing the accelerating effect of calcium formate on hydration. In parallel, mechanical properties such the flexural and compressive strength, the density of hardened product, the retraction and mass loss were determined for 60 days of hydration, as a complement to the physical/structural characterization of the mortars and to support the interpretation in terms of the results obtained for adhesion.

Finally, chemical and structural characterization of samples with different curing times was carried out using thermogravimetry coupled with differential scanning calorimetry (TG/DSC), differential scanning calorimetry (DSC) and X ray diffraction (DRX) to further understand the results obtained from the mechanical characterization of mortars.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas.....	iv
Nomenclatura.....	v
1-Enquadramento	1
1.1-Saint-Gobain Weber.....	1
1.2-Enquadramento	1
1.3- Objetivos propostos.....	2
2-Argamassas	3
2.1-Constituintes dos cimentos-cola.....	4
2.1.1-Água de amassadura.....	4
2.1.2-Agregados	4
2.1.3-Aditivos	4
2.1.4-Adjuvantes	4
2.1.5-Ligantes	5
2.1.5.1-Cimento Portland (PC)	6
2.1.5.2-Cimentos Compostos.....	11
2.2-Cinzas de biomassa	12
2.3-Formiato de cálcio.....	14
3- Procedimento experimental	15
3.1- Caracterização da argamassa-cola em pasta	15
3.1.1-Preparação das argamassas em pó.....	15
3.1.2-Preparação das argamassas em pasta	16
3.1.3-Determinação da massa volúmica aparente da pasta	17
3.1.4-Determinação do tempo de presa	18
3.2- Caracterização da argamassa-cola endurecida.....	18
3.2.1-Resistências à tração perpendicular	18
3.2.2- Retração, perda de massa, densidade e resistências à flexão e compressão.....	20
3.2.2.1-Preparação dos provetes	20
3.2.2.2-Avaliação da retração, perda de massa e densidade dos provetes.....	20
3.2.2.3-Testes de resistência à flexão e à compressão	21
3.3- Caracterização química.....	21
3.3.1-Termogravimetra acoplada com calorimetria diferencial de varrimento (TG/DSC)..	21

3.3.2-Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	22
3.3.3-Difração de raios-X (DRX).....	23
4-Apresentação e Discussão dos resultados	25
4.1-Formulações argamassas-cola em estudo	25
4.2-Tempo de presa	28
4.3-Resistências à tração perpendicular	28
4.4-Perda de massa dos provetes	30
4.5-Retração dos provetes	31
4.6-Resistências à flexão e à compressão e densidade do produto endurecido	33
4.7-Characterização das fases formadas na hidratação dos ligantes minerais.....	34
4.7.1-Análises TG/DSC.....	34
4.7.2-Análise DSC	40
4.7.3-Análise DRX	41
4.7.4-Conjugação dos resultados obtidos nas análises de caracterização química das argamassas	46
5-Conclusões gerais.....	47
6-Bibliografia	49
7-Apêndice	51
7.1-Apêndice A	51
7.2-Apêndice B	53
7.3-Apêndice C	55
7.4-Apêndice D	55
7.5-Apêndice E	56
7.6-Apêndice F.....	58

Índice de Figuras

Figura 1-Classificação e exemplos de ligantes	5
Figura 2-Diagrama de fases ternário. Adaptado de[6].....	6
Figura 3-Energia libertada durante a hidratação do PC. Adaptado de [12].....	9
Figura 4-Representação das fases formadas nas partículas de PC durante a hidratação. Adaptado de[12]	9
Figura 5-Caldeira de leite fluidizado borbulhante[13]	13
Figura 6-Misturador de pó, modelo Y	15
Figura 7-Misturador de argamassa	16
Figura 8-Mesa de consistência e copo cilíndrico.....	17
Figura 9-Dinamómetro	19
Figura 10-Aderências obtidas para as diferentes formulações em estudo e diferentes tempos/condições de cura.....	29
Figura 11-Perda de massa (%) dos provetes das formulações em estudo ao longo do tempo de cura.....	31
Figura 12-Retração dos provetes das formulações em estudo ao longo do tempo de cura	32
Figura 13-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 24 h.....	34
Figura 14-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 7 dias	35
Figura 15-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 28 dias	36
Figura 16-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 60 dias	37
Figura 17-DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 7 dias	40
Figura 18-Quantificação obtida por DRX para PC100 aos 7 dias de cura.....	42
Figura 19-Quantificação obtida por DRX para PC100 aos 85 dias de cura.....	42
Figura 20-Quantificação obtida por DRX para PC35L aos 10 dias de cura.....	43
Figura 21-Quantificação obtida por DRX para PC35L aos 88 dias de cura	43
Figura 22-Quantificação obtida por DRX para PC35Lf aos 10 dias de cura.....	44
Figura 23-Quantificação obtida por DRX para PC35Lf aos 89 dias de cura.....	44

Índice de Tabelas

Tabela 1-Símbolos dos óxidos de acordo com a nomenclatura da química do cimento[6]	7
Tabela 2-Abreviatura dos principais compostos químicos do cimento[6].....	8
Tabela 3-Classificação do cimento de acordo com a sua constituição.[6].....	11
Tabela 4-Formulações de argamassas preparadas	26
Tabela 5-Percentagem mássica de água necessária para a preparação da pasta, densidade e trabalhabilidade da pasta para as diferentes formulações.....	27
Tabela 6-Tempo de presa obtidos para as formulações em estudo	28
Tabela 7-Resistências à flexão e compressão e densidade do produto endurecido das formulações em estudo, no tempo de cura de 60 dias	33
Tabela 8-Calor de desidratação associados aos picos observados na TG/DSC para as diferentes formulações e tempos de cura em estudo	38
Tabela 9-Calor de desidratação associado aos picos endotérmicos obtidos na análise de DSC	41
Tabela 10-Presença de fases anidras de silicatos, em percentagem, para as diferentes formulações em estudo, aos 7 e depois de 60 dias de cura	45

Nomenclatura

Abreviaturas e símbolos	Designação	Unidades
<i>A</i>	Área	m ² (SI)
CB	Cinzas de biomassa	-
CF	Cinzas de fundo	-
CV	Cinzas volantes	-
DRX	Difração de raios-X	-
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento	-
<i>L</i>	Comprimento molde de provetes	m
PC	Cimento Portland	-
RPM	rotações por minuto	Nº de rotações/ minuto
<i>m</i>	Massa	kg (SI)
T	Temperatura	°C
TG	Termogravimetria	-
ΔH_d	Calor de desidratação	J/g
ρ	Densidade da pasta	g/dm ³
ρ_e	Densidade argamassa endurecida	g/cm ³

1-Enquadramento

1.1-Saint-Gobain Weber

A Saint-Gobain Weber pertence ao grupo internacional Saint-Gobain, com sede em França e presente em 70 países.[1]

Presente em Portugal desde 1990 com duas unidades industriais; em Aveiro e no Carregado, a Saint-Gobain Weber dedica-se ao desenvolvimento de argamassas com a garantia de qualidade na produção e comercialização das mesmas, segundo as normas europeias.[2]

1.2-Enquadramento

O cimento é o material de construção mais utilizado no mundo. O seu consumo tem vindo a crescer ao longo das últimas décadas, sendo estimado um contínuo aumento do seu consumo para as próximas décadas.[3][4] A sua produção é um dos processos mais poluentes na indústria, onde por cada tonelada de cimento Portland produzida são emitidos, em média, 800 kg de CO_2 . [4] No emergir do combate às alterações climáticas, a indústria do cimento tem vindo a tomar medidas para diminuir o impacto do cimento na poluição mundial, incorporando na produção de cimento materiais com menor impacto ambiental como é o caso de escórias e cinzas volantes como substituto de parte do clínquer. Em Portugal, as cinzas volantes utilizadas na substituição parcial do clínquer na composição dos cimentos são provenientes das centrais energéticas a carvão, que no âmbito de medidas de combate às alterações climáticas tem o seu encerramento previsto para os próximos anos.[4] Assim, a solução de contornar a disponibilidade de cinzas volantes como constituinte da composição do cimento é a procura de outros materiais que permitem a diminuição da pegada carbónica do cimento, como o caso das cinzas de biomassa resultantes da queima de biomassa nas caldeiras da indústria da pasta e papel.[4] Sendo Portugal um produtor de pasta e papel, no âmbito da sustentabilidade e da economia circular, as cinzas de biomassa podem ser o substituto das cinzas volantes já usadas na substituição do cimento Portland.

1.3- Objetivos propostos

Esta dissertação parte do estudo da substituição parcial de cimento Portland por cinzas de biomassa como constituinte das argamassas-cola. Sabendo de antemão que esta substituição tende a reduzir as velocidades das reações de hidratação (tempo de presa), pretende-se avaliar a utilização do formiato de cálcio como acelerador de presa do cimento Portland como potencial resolução corretiva a esta questão. Pretende-se também saber se a presença de formiato de cálcio atua sobretudo como acelerador do cimento Portland ou se também acelera e ativa a reatividade das cinzas de biomassa. A avaliação do impacto do formiato de cálcio em argamassas com cimento Portland e cinzas de biomassa, passa pela caracterização das argamassas em pasta e como produto endurecido. A determinação do tempo de presa e testes de aderência são fundamentais para perceber o efeito do formiato de cálcio na hidratação das argamassas, bem como garantia dos requisitos impostos para a comercialização do produto.

Com a finalidade de realizar uma caracterização das fases formadas durante a hidratação das argamassas, em relação ao ligante, foram efetuadas várias análises como DSC, TG/DSC e DRX, com o intuito de perceber o efeito da presença do formiato de cálcio.

2-Argamassas

As argamassas são definidas como uma mistura de ligantes, agregados finos, normalmente com grãos inferiores a 4 mm, adjuvantes e aditivos. As argamassas podem ter a função de revestimento, acabamento, união de materiais ou promover o isolamento térmico de paredes.[5] Podendo ser classificadas como argamassas de alvenaria, argamassas de reboco, argamassas-cola, argamassa de junta e argamassas de acabamento de pavimentos (betonilha), de acordo com a sua função.[6]

As argamassas-cola têm como finalidade a fixação de azulejo ou ladrilho a outro material, com aplicação interior ou exterior. Estas podem ser classificadas em 3 tipos dependendo da natureza da sua composição química, de acordo com a norma EN 12004.[7]

- ✓ Adesivos à base de cimento (cimentos-cola) (C): mistura de agentes ligantes hidráulicos com agregados e aditivos orgânicos, que são misturados com água antes da sua aplicação;
- ✓ Adesivos em dispersão (D): mistura pronta a aplicar de agentes ligantes orgânicos na forma de polímero aquosos dispersos, aditivos orgânicos e agregados minerais;
- ✓ Adesivos à base de resinas de reação (R): mistura de uma ou mais componentes de resina sintética, agregados minerais e aditivos orgânicos em que o endurecimento ocorre por reação química;

As argamassas do tipo C podem ser ainda classificadas como da classe C1 quando são argamassas-cola com presa normal para aplicação em ladrilhos cerâmicos, apresentando como requisito uma aderência $\geq 0,5 \text{ N/mm}^2$, e da classe C2 quando apresentam características específicas na colagem de ladrilhos cerâmicos, tendo como requisito uma aderência $\geq 1 \text{ N/mm}^2$. Presa entende-se pelo tempo que a argamassa leva até endurecer.[7]

As argamassas alvo de estudo neste trabalho são do tipo C2.

2.1-Constituintes dos cimentos-cola

2.1.1-Água de amassadura

A água a adicionar à argamassa em pó para efetuar a amassadura da mesma deve ser água potável, sem cor, cheiro, substâncias e matéria orgânica dissolvida, pois estas substâncias podem afetar a resistência e características da argamassa.[6][8]

A água é adicionada no momento da preparação da pasta, sendo amassada com argamassa em pó. Este constituinte determina a trabalhabilidade da pasta, sendo a chave para que as reações de hidratação do ligante ocorram.[6] A água adicionada em excesso dá origem a uma pasta muito líquida característica de elevada porosidade e, por consequência, uma argamassa de menor resistência. Por outro lado, a presença de água por defeito traduz uma pasta com baixa trabalhabilidade e de pouca aderência.[9]

2.1.2-Agregados

Os agregados são materiais granulares inertes às reações de endurecimento das argamassa-cola. A sua função na constituição da argamassa é de suporte. Podem ser classificados de acordo com a sua origem, densidade dos grãos e dimensões dos grãos. A areia é um dos materiais mais usados como agregado nas argamassas.[6][8]

2.1.3-Aditivos

Os aditivos são materiais inorgânicos adicionados à argamassa em quantidades superiores a 5% relativamente à massa do ligante, com a finalidade de melhorar ou adicionar propriedades a esta. Exemplos de aditivos são fibras, pigmentos, etc.[6][8]

2.1.4-Adjuvantes

Os adjuvantes são materiais orgânicos ou inorgânicos adicionados à argamassa em quantidades inferiores a 5% relativamente à massa do ligante, com a finalidade de modificar certas propriedades da argamassa em pasta e/ou em produto endurecido. A promoção de aderência, retenção de água, ação plastificante e ação fungicida da

argamassa são exemplos de propriedades que podem ser alteradas com a adição de adjuvantes.[6][8]

2.1.5-Ligantes

Os ligantes são materiais que participam nas reações de endurecimento da argamassa e tem como função ligar todos os outros constituintes da argamassa.

Os ligantes podem ser classificados de acordo com a sua afinidade com a água podendo ser hidrofóbicos ou hidrofílicos. Quando endurecidos e em contato com a água os ligantes podem ser classificados como hidráulicos ou aéreos. São ligantes hidráulicos quando após o endurecimento não perdem as suas características em contacto com a água ao contrário dos ligantes aéreos.[6] Na Figura 1 apresenta-se um esquema com a classificação dos ligantes de acordo com a sua afinidade com a água.

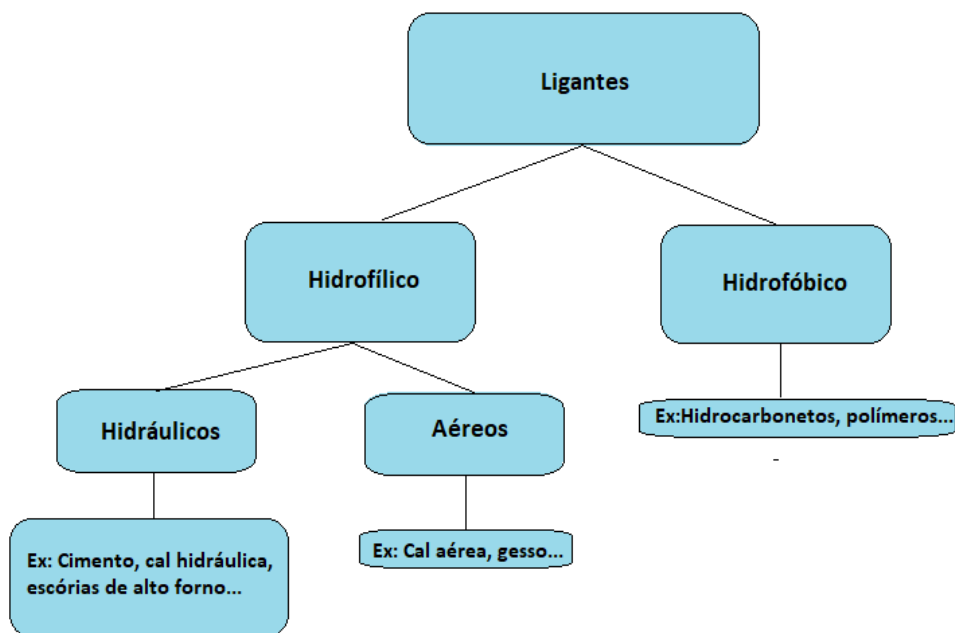


Figura 1-Classificação e exemplos de ligantes

Os ligantes hidráulicos são compostos, maioritariamente, por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e cal (CaO).[6] A Figura 2 apresenta vários ligantes e outros materiais frequentemente associados num diagrama de fases ternário $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$.

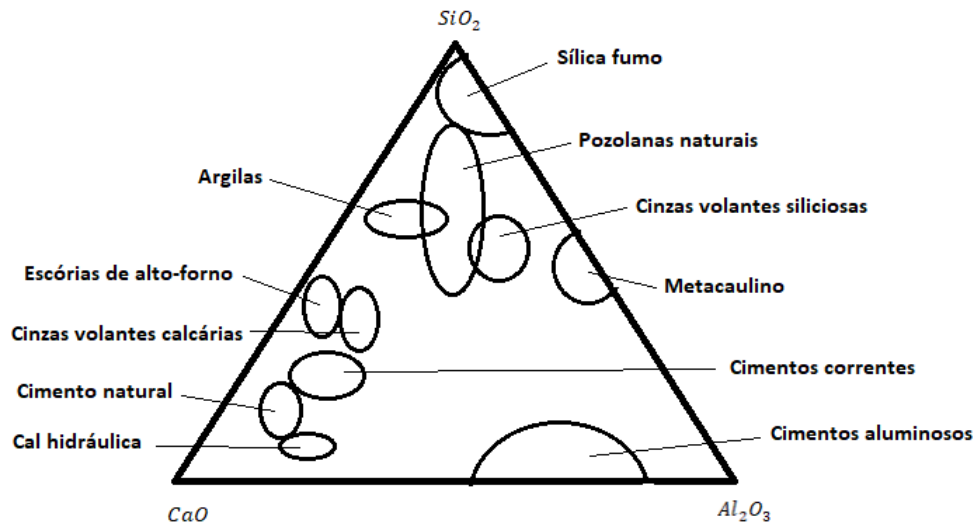


Figura 2-Diagrama de fases ternário. Adaptado de[6]

A composição específica de cada ligante determina a sua reatividade com a água, que, por sua vez, caracteriza as propriedades ligantes.[6]

Os ligantes hidráulicos ainda podem ser classificados de acordo com a sua reatividade, sendo ativos ou latentes se a reação destes com a água é espontânea ou necessita da adição de um ativador, respetivamente. O cimento e a cal hidráulica são exemplos de ligantes ativos e as escórias de alto forno um exemplo de um ligante latente.[6]

2.1.5.1-Cimento Portland (PC)

Atualmente um dos ligantes mais utilizados na formulação de argamassas é o cimento Portland. O PC foi patenteado em 1824, por Joseph Aspin e revolucionou a área da construção, pois veio substituir a cal, utilizada como ligante até então. O PC é conhecido desta forma pois as suas características após endurecido são idênticas às da rocha calcária de Portland.[10]

A produção de cimento Portland inicia-se com a mistura de calcário e argilas que num forno é sujeita a uma temperatura de 1450 °C, onde ocorre a fusão parcial ou total dos constituintes desta mistura, originando silicatos e aluminatos de cálcio na forma de grânulos, designados de clínquer. Com a adição de gesso (sulfato de cálcio hemihidratado), inferior a 5% da massa, ao clínquer e sendo esta mistura moída é obtido

o cimento Portland. A adição de gesso funciona como regulador do tempo de presa e fornece resistência mecânica do cimento depois de endurecido.[10]

A composição química do clínquer de cimento Portland é maioritariamente constituída por quatro óxidos, sendo eles o óxido de cálcio, o óxido de sílica, o óxido de alumínio e o óxido de ferro. [10]

A organização microestrutural dos materiais à base de cimento é complexa, pois apresentam uma grande variabilidade ao nível da composição química e mineralógica. Por este motivo, os compostos formados seguem uma notação abreviada, tendo em conta:[6][11]

- Os elementos químicos são representados em função dos seus óxidos;
- A representação dos óxidos é feita pela primeira letra da sua fórmula química (Tabela 1);
- A proporção em que os óxidos estão no composto é escrita em índice (Tabela 2).

Salienta-se o facto de que a notação apresentada não expressa o modo como os átomos estão ligados entre si, não tendo esta qualquer significado químico.

Tabela 1-Símbolos dos óxidos de acordo com a nomenclatura da química do cimento[6]

Símbolo	Fórmula Química	Composto	Designação
A	Al_2O_3	Óxido de alumínio	Alumina
C	CaO	Óxido de cálcio	Cal
F	Fe_2O_3	Óxido de ferro	Hematite
H	H_2O	Água	-
K	K_2O	Óxido de potássio	-
M	MgO	Óxido de magnésio	-
N	Na_2O	Óxido de sódio	-
P	P_2O_5	Óxido de fósforo	-
S	SiO_2	Dióxido de silício	Sílica
T	TiO_2	Dióxido de titânio	-
\bar{C}	CO_2	Dióxido de carbono	-
\bar{S}	SO_3	Trióxido de enxofre	-

Tabela 2-Abreviatura dos principais compostos químicos do cimento[6]

Abreviatura	Fórmula Química	Composto	Designação
C_3S	$3CaO.SiO_2$	Silicato tricálcico	Alite
C_2S	$2CaO.SiO_2$	Silicato bicálcico	Belite
C_3A	$3CaO.Al_2O_3$	Aluminato tricálcico	Aluminatos
C_4AF	$3CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	Aluminoferrato tetracálcico	Ferrite
CH	$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio	Portlandite
$C\bar{S}$	$CaSO_4$	Sulfato de cálcio	-
$C\bar{S}H_2$	$CaSO_4.2H_2O$	Sulfato de cálcio hidratado	Gesso
$C - S - H$	$xCaO.SiO_2.yH_2O$	Silicatos de cálcio hidratados	-

As fases que constituem o PC são a belite (30%), a alite (60 a 70%), a ferrite (5 a 15%) e os aluminatos (5 a 10%), onde as percentagens são em massa. [10]

A reação do cimento Portland com a água é exotérmica, ou seja, ocorre libertação de calor.[12] A libertação de calor ao longo da hidratação do PC pode ajudar a compreender as reações que ocorrem ao longo do tempo. A Figura 3 representa a libertação de calor na hidratação do PC, podendo-se dividir a hidratação do PC em 5 períodos. Na Figura 4 representa-se a formação das várias fases nas partículas de cimento Portland durante a hidratação.

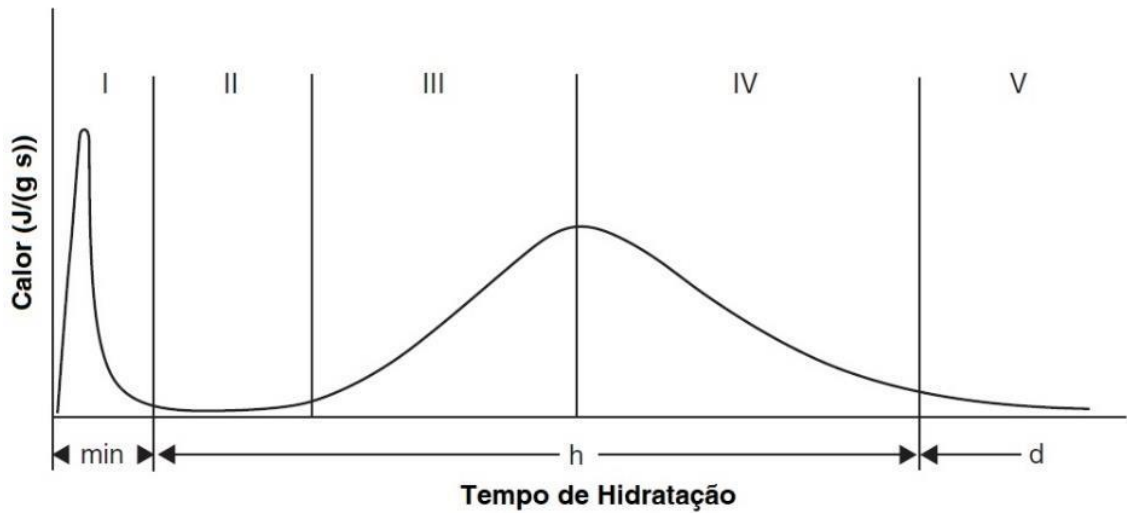


Figura 3-Energia libertada durante a hidratação do PC. Adaptado de [12]

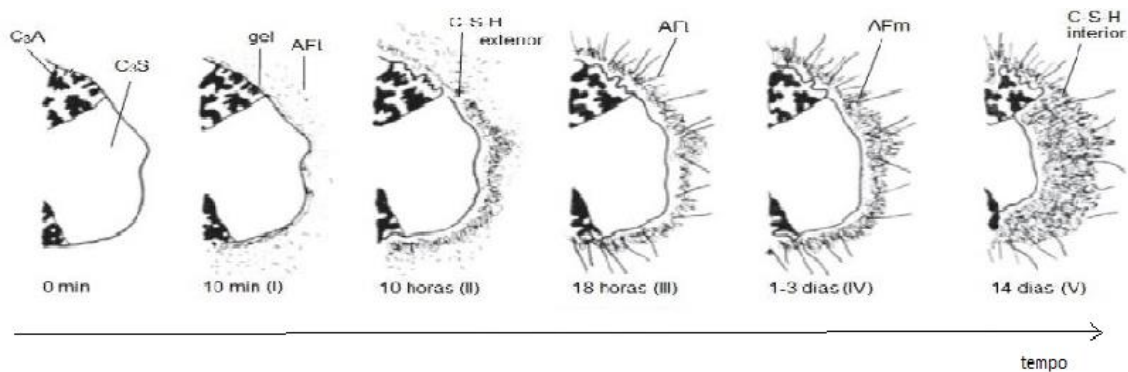


Figura 4-Representação das fases formadas nas partículas de PC durante a hidratação. Adaptado de [12]

O primeiro período é designado de pré-indução (I), onde ocorrem as reações instantâneas que originam uma grande libertação de energia. O aluminato tricálcico é a fase anidra do cimento que apresenta maior reatividade com a água, sendo a reação de hidratação deste expressa pela Equação 1.[6][10]



Na presença de gesso a reação deste com o aluminato tricálcico é instantânea formando-se trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como etringite (AFt). A reação dos aluminoferratos de cálcio (C_4AF) com o gesso também origina a formação de etringite. A Equação 2 representa a hidratação do C_3A na presença de gesso.[6][10]



Neste período é observada a formação de uma camada de um gel amorfo, rico em alumina sobre as partículas de cimento e algumas partículas de AFt.[6][12]

O segundo período é designado de indução (II), no qual ocorre uma deposição dos produtos formados nas partículas criando uma barreira entre as fases que não reagiram e os íons dissolvidos levando a uma diminuição da hidratação, traduzindo-se na diminuição da energia libertada pelas reações neste período.[6][10]

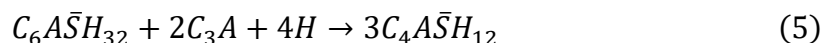
O período de aceleração (III) é o terceiro momento da hidratação do cimento Portland, ocorrendo antes das 12 h após o início da hidratação do cimento. As reações de hidratação são aceleradas verificando-se um aumento da energia libertada pelas mesmas. Inicia-se a formação de silicatos de cálcio hidratados com a formação de uma camada à superfície das partículas, denominada de “C-S-H exterior”. O material começa a apresentar alguma rigidez, não sendo esta traduzida em resistência, iniciando-se o chamado tempo de presa. Neste período, continua a ocorrer formação de etringite. No final deste período, 30% do cimento encontra-se hidratado.[6][10][12]

A formação de C-S-H, que representa grande parte da fase sólida do PC hidratado, resulta da reação da alite (C_3S) e da belite (C_2S) com a água, reações expressas pelas Equações 3 e 4. Neste período, de aceleração (III), o contributo da alite para a formação de C-S-H é superior ao da belite uma vez que a alite é mais reativa do que a belite.[6][10]



No quarto período, pós-aceleração (IV), a formação de C-S-H continua, mas em menor velocidade e inicia-se uma segunda reação de hidratação de C_3A e C_4AF com o gesso, formando-se cristais de AFt de maior dimensão.[6][10][12]

No período de limitação difusional (V), após 1 a 3 dias do início da hidratação do cimento, as reações ocorrem a uma velocidade menor do que no período anterior, continua a formar-se “C-S-H interior” e aparece uma nova fase, o monosulfoaluminato de cálcio (AFm) que resulta da reação do C_3A e do C_3AF com a etringite, após todo o gesso ser consumido.[6][10][12] A Equação 5 representa a formação de AFm.



A hidratação do cimento continua ao longo de anos com a formação de “C-S-H interior” que lhe fornece a resistência. [10]

2.1.5.2-Cimentos Compostos.

Os cimentos compostos são ligantes hidráulicos constituídos por materiais cimentícios ou minerais, que substituem parcialmente o clínquer quer no processo de produção do cimento ou por adição ao cimento na produção de argamassas, substituindo parcialmente este. Materiais cimentícios como as escórias de alto forno, a sílica de fumo, as pozolanas, as cinzas volantes, o xisto cozido e os minerais calcários são adicionados como substituinte parcial do clínquer.[6]

Pela norma EN 197-1:2000, o cimento pode ser dividido em 5 grupos de acordo com a sua composição. Se na mistura de clínquer com materiais cimentícios, estes estiverem presentes em 5% em massa, podem ser considerados como constituintes principais do cimento.[6] A Tabela 3 apresenta a divisão do cimento por grupos de acordo com a sua composição.

Tabela 3-Classificação do cimento de acordo com a sua constituição.[6]

Tipos Principais	Notação	Clínquer (% mássica)	Outro constituinte principal (% mássica)
Cimento Portland	CEM I	95-100	
Cimento Portland Composto	CEM II	65-94	Até 35% de uma adição
Cimento alto forno	CEM III	5-64	36-95% de escória de alto forno
Cimento pozolânico	CEM IV	45-89	11-65% de materiais pozolânicos
Cimento Composto	CEM V	20-64	Mistura de: 18-50% de escória de alto forno e 18-50% de pozolanas e/ou cinzas volantes

Os materiais cimentícios são componentes que participam nas reações hidratação, dando origem a silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Estas fases fornecem a resistência ao produto endurecido, interferindo nas suas propriedades mecânicas.[6]

Os cimentos compostos podem ser divididos em materiais cimentícios ou em calcários dependendo da sua composição química.[6]

Os materiais cimentícios podem ainda ser classificados como pozolanas ou ligantes hidráulicos latentes. As pozolanas, ou materiais pozolânicos, são compostos siliciosos ou aluminossilicatos que na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio (Portlandite) formando C-S-H e/ou C-A-S-H. Os materiais pozolânicos podem ser de origem natural ou de origem industrial, como as cinzas volantes e a sílica de fumo.[6] Os ligantes hidráulicos latentes, como já mencionado, são aluminossilicatos de cálcio que endurecem lentamente com a água, sendo necessária a adição de um ativador alcalino para o seu endurecimento ser significativo.[6]

Por sua vez, os cimentos compostos calcários, designados de “fillers” quando de origem natural, apresentam como principal ação o complemento da granulometria dos agregados finos e o preenchimento de poros dos materiais com base em cimento quando este já está endurecido, sendo a escória de alto forno um exemplo de um ligante hidráulico latente.[6]

2.2-Cinzas de biomassa

Com as metas definidas para a diminuição das emissões de CO_2 para a atmosfera, sendo a indústria cimenteira uma das principais responsáveis pela emissão de gases com efeito estufa, como estratégia ao longo dos anos tem sido estudada a aplicação de outros materiais para a substituição do cimento. Neste contexto, a aplicação de cinzas de biomassa como substituinte parcial do cimento na constituição das argamassas tem sido alvo de estudos.[4]

As cinzas de biomassa (CB) são provenientes de processos de combustão de resíduos de biomassa. As propriedades destas dependem das características dos solos onde a biomassa foi gerada, da tecnologia aplicada no processo de combustão entre outros fatores.[13][14]

Dentro das várias tecnologias para a produção de calor e energia, a tecnologia de leito fluidizado e a fornalha de grelha são as mais usadas.[13][14] Na Figura 5, está representado um equipamento de leito fluidizado borbulhante onde são obtidas CB como resíduo.

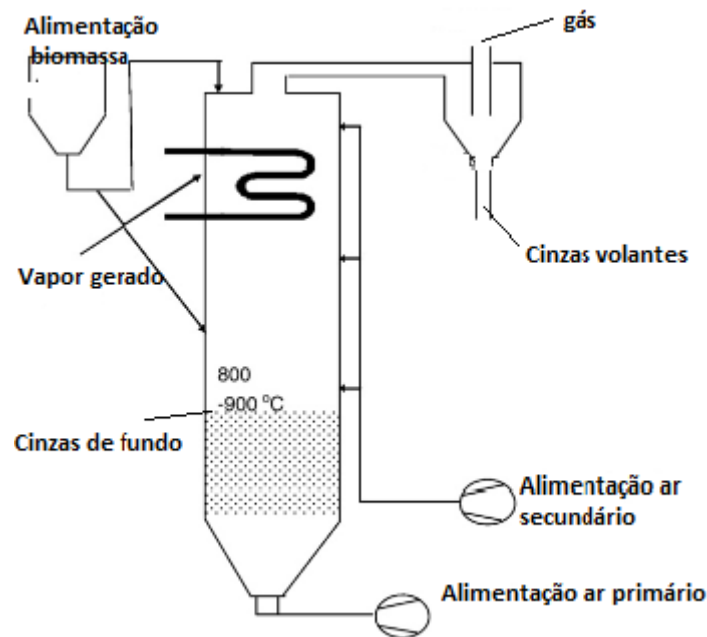


Figura 5-Caldeira de leito fluidizado borbulhante[13]

As cinzas podem ser classificadas como cinzas volantes (CV) ou como cinzas de fundo (CF), dependendo de onde são obtidas no equipamento de combustão.[13][14] As cinzas volantes são provenientes do topo da caldeira, consistem em partículas de baixa granulometria, ao contrário das cinzas de fundo que são extraídas do leito da caldeira e consistem em partículas maiores e são acompanhadas de areia do leito.[14]

O uso de cinzas volantes como substituto parcial do clínquer do cimento Portland numa mistura de cimento é benéfica em termos ambientais, permitindo valorizar um produto que eventualmente teria como destino o aterro.[10][15] A sua composição é baseada no sistema ternário $CaO - SiO_2 - Al_2O_3$, e dependendo das características da matéria-prima as CV podem ser classificadas como siliciosas ou como calcárias, segundo o teor de CaO . As impurezas contendo cloro e sulfatos são frequentes na composição das CV.[10] As cinzas volantes de biomassa provenientes de processos de produção de calor são ricas em metais pesados quando comparadas com as CF.[15]

A adição de cinzas de biomassa como aditivo ao cimento Portland tem demonstrado efeitos positivos em materiais de base cimentícia.[15] Estudos efetuados sobre a adição de cinzas volantes de biomassa ao cimento Portland, demonstraram que as cinzas de biomassa retardam a hidratação da argamassa, prolongando o período de indução. Um aumento da porosidade da pasta de cimento foi verificado com a presença das cinzas de biomassa. Na hidratação de cinzas volantes de biomassa a formação de C-

S-H pode ser resultado das reações de hidratação do C_3S ou de reações pozolânicas (reação do C_3S com a portlandite).[16]

2.3-Formiato de cálcio

O formiato de cálcio é um composto orgânico com a fórmula química $Ca(CHO_2)_2$. A reação principal, na sua produção, ocorre entre o carbonato de cálcio e o ácido fórmico, sendo o formiato de cálcio obtido na forma de grânulos cristalinos.[17] Os cristais apresentam uma cor branca/amarela, e o seu odor é característico do ácido acético. Relativamente à toxicidade, é um produto irritante e corrosivo.[18]

As aplicações do formiato de cálcio passam pela alimentação animal, a indústria das tintas, a indústria do cimento, entre outras.[18] Na indústria do cimento, o formiato de cálcio é aplicado como acelerador do tempo de presa. Estudos da aplicação de formiato de cálcio em pastas de cimento Portland revelaram o seu efeito como acelerador do tempo de presa, permitindo que o tempo de presa da pasta seja atingido mais rapidamente, após o início das reações de hidratação.[19]

No cimento Portland, a hidratação do C_3S é determinada pela dissolução dos iões Ca^{2+} e OH^- . O efeito acelerador na hidratação é proporcionado pela presença dos catiões Ca^{2+} . O formiato de cálcio promove o aumento de iões OH^- em torno das partículas do hidratado, acelerando assim a hidratação, com a formação de etringite e C-S-H.[20]

3-Procedimento experimental

Esta secção apresenta o procedimento experimental, os testes e análises realizadas para a caracterização das argamassas-cola em estudo. A apresentação desta secção segue a ordem com que, normalmente, estes são efetuados no estudo de argamassas-cola.

3.1- Caracterização da argamassa-cola em pasta

3.1.1-Preparação das argamassas em pó

Na pesagem das matérias-primas que compõem a argamassa-cola como os agregados, os ligantes, os adjuvantes e os aditivos, foram utilizadas duas balanças digitais, uma com precisão de $\pm 0,01\text{g}$ e outra com precisão de $\pm 0,1\text{g}$, dependendo da massa de cada componente a pesar. Para misturar as matérias-primas foi utilizado um misturador de pó, modelo Y, durante 6 minutos de modo a se obter uma mistura homogénea. Na Figura 6 apresenta-se o misturador de pó utilizado.



Figura 6-Misturador de pó, modelo Y

3.1.2-Preparação das argamassas em pasta

Para a preparação das argamassas em pasta foi determinada a quantidade de água a adicionar à argamassa em pó de modo a obter-se uma boa trabalhabilidade do produto em pasta. Para tal, para uma massa de 200 g foi-se adicionando água e mexendo com uma espátula até ser obtida a trabalhabilidade da pasta, desejada. Relacionando o peso da amostra amassada com a quantidade de água adicionada obtém-se a percentagem de água no amassado. Este procedimento foi realizado para cada uma das formulações de argamassa-cola em estudo.

Para uma massa de 2000 g de argamassa em pó foi medida, numa balança, a massa de água necessária para preparar o amassado, através da proporção de água determinada para a preparação de 200 g de argamassa. Adicionou-se a água ao pó e com uma espátula envolveu-se a mistura. De seguida, a mistura foi amassada num misturador de argamassas, a 140 ± 5 RPM, durante 30 segundos. Posto isto, durante 1 minuto raspou-se a paredes do recipiente para garantir que todo o pó era envolvido no amassado, voltando ao misturador de argamassas durante mais 1 minuto. De seguida, o amassado repousou 2 minutos e volta a ser amassado mais 15 segundos, ficando a pasta formada pronta a ser aplicada.

Na Figura 7 apresenta-se o misturador de argamassas utilizado.



Figura 7-Misturador de argamassa

3.1.3-Determinação da massa volúmica aparente da pasta

Para a determinação da massa volúmica aparente da pasta recorre-se a um copo cilíndrico de volume conhecido. Começa-se por medir a massa do copo vazio e depois enche-se o copo até metade do seu volume com a pasta em estudo. Coloca-se o copo na mesa de medição de consistência e efetuam-se 5 batidas, com um 1 segundo entre cada batida para garantir a compactação da pasta. Acaba-se de encher o copo e recorre-se de novo à mesa de medição de consistência repetindo o procedimento anterior. Por fim, com o auxílio de uma espátula retira-se o excesso de pasta e pesa-se o copo cilíndrico cheio. Pela Equação 6 determina-se a massa volúmica aparente da pasta (ρ).

$$\rho = \frac{m_{c,c} - m_{c,v}}{V_c} \quad (6)$$

Na Equação 6, V_c é o volume do copo cilíndrico, $m_{c,c}$ e $m_{c,v}$ são a massa do copo cheio e vazio, respetivamente. A determinação da massa volúmica aparente da pasta é realizada de acordo com a Norma EN 1015-6.

A Figura 8 apresenta a mesa de consistência e o copo cilíndrico utilizados para a medição da massa volúmica aparente.



Figura 8-Mesa de consistência e copo cilíndrico

3.1.4-Determinação do tempo de presa

Para determinar o tempo de presa foi aplicado o método de Vicat que consiste na penetração da agulha de Vicat na argamassa amassada que está num molde cilíndrico. O tempo de presa é o tempo que demora desde o momento em que a argamassa apresenta uma resistência à penetração da agulha no centro da pasta (a agulha não consegue penetrar a pasta a uma distância de 5 mm do fundo do molde cilíndrico (início de presa)), até ao momento em que a pasta adquire resistência à penetração da agulha à superfície, ou seja, está totalmente endurecida. O aparelho Vicat na superfície tem um suporte onde é registada, numa folha, a distância que a agulha perfurou. O tempo de presa é determinado de acordo com a Norma EN NP 196-3.

3.2-Characterização da argamassa-cola endurecida

3.2.1-Resistências à tração perpendicular

A caracterização do cimento-cola endurecido é realizada recorrendo a testes de resistências à tração perpendicular que permitem determinar a aderência do cimento-cola ao suporte e a uma peça cerâmica (Norma EN 12004).[7]

O ensaio de aderência consiste em determinar a força necessária para descolar uma peça de grés, com absorção de água inferior a 0,5%, com recurso a um dinamómetro, cumprindo o estipulado na Norma EN 12004. O valor da força necessária para descolar a peça foi obtido no próprio dinamómetro. Em face do valor limite (0,5 ou 1 N/mm²) a argamassa é classificada como C1 ou C2, de acordo com a mesma norma.

Com uma talocha espalha-se uma camada fina da argamassa-cola sobre a superfície do suporte, placa de betão, para garantir a adesão da argamassa ao suporte. Aplica-se uma segunda camada mais espessa e passa-se com a parte dentada da talocha. Após 5 minutos da aplicação da argamassa são coladas as peças de grés.

Neste estudo, as placas foram submetidas a diferentes condições de cura. Para a avaliação das aderências ao tempo de cura de 1, 3, 7, 14, 28 e 60 dias, as placas foram colocadas numa sala, com uma temperatura de 23 ± 2 °C e humidade relativa de $50\pm 5\%$. Para o teste de aderência em condições de imersão as placas estão 7 dias em cura normal, sendo imersas num tanque de água por mais 21 dias, à temperatura de 23 ± 2 °C. Para os testes de aderências às condições de calor, as placas estão 14 dias em cura normal, sendo

introduzidas numa câmara de calor por mais 14 dias, à temperatura de $70\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Figura 9 apresenta-se o dinamómetro utilizado nos ensaios de aderência.



Figura 9-Dinamómetro

Durante os testes de aderência é possível identificar o tipo de rotura que ocorre no momento em que a peça cerâmica perde a aderência. Os tipos de rotura são: [7]

Rotura adesiva AF-S (separação do adesivo em conjunto com a peça do suporte)

Rotura adesiva AF-T (separação da peça do adesivo que fica ligado ao adesivo)

Rotura adesiva BT (separação da base de tração perpendicular do cerâmico, este fica ligado ao adesivo que fica no suporte)

Rotura coesiva CF-A (rotura no adesivo)

Rotura coesiva CF-S (rotura no suporte)

Rotura coesiva CF-T (rotura no cerâmico)

3.2.2- Retração, perda de massa, densidade e resistências à flexão e compressão

3.2.2.1-Preparação dos provetes

Para os testes de retração e resistência à flexão e à compressão foram preparados provetes com as dimensões 4x4x16 cm³, de acordo com a Norma EN 1015-11. Segundo a norma, o enchimento do molde é efetuado por duas camadas equivalentes, sendo que cada camada deve ser compactada por 25 batimentos do molde. Após a compactação da segunda camada é removido o excesso de pasta, de modo que a superfície fique plana e ao nível do topo do molde.

Após 5h, os provetes são retirados do molde e submetidos às condições de cura de 23±2 °C e humidade relativa de 50±5%.

3.2.2.2-Avaliação da retração, perda de massa e densidade dos provetes

Após desmoldar os provetes, estes foram pesados e medido um valor de referência para as dimensões dos provetes, no estudo da perda de massa e de retração dos provetes, respetivamente.

Os tempos de cura em que os provetes foram avaliados neste ensaio foi de 7, 14, 28 e 60 dias.

A perda de massa dos provetes foi determinada relativamente à massa inicial, para um tempo t , de acordo com a Equação 7.

$$perdademassa(\%) = \frac{m_i - m_t}{m_i} \times 100 \quad (7)$$

Na Equação 7, m_i é a massa inicial e m_t a massa do provete no tempo t .

A retração dos provetes ao fim do tempo t foi determinada segundo a Equação 8.

$$retração(mm/m) = \frac{x_i - x_t}{L} \quad (8)$$

Na Equação 8, x_i é o valor do deslocamento da ponta do retratómetro provocado pelo provete, em mm, x_t o valor do deslocamento da ponta do retratómetro provocado pelo provete ao fim do tempo t , em mm, e L o comprimento inicial do provete (0,16 m) de acordo com o molde utilizado.

A densidade do produto endurecido (ρ_e) foi determinada, no tempo de cura de 60 dias, através da Equação 9, tendo em consideração a retração do provete.

$$\rho_e = \frac{m_p}{V_p x \left(1 - \frac{\text{retração}}{1000}\right)} \quad (9)$$

Na Equação 9, m_p é a massa do provete aos 60 dias de cura, V_p o volume do provete após desmoldar ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$).

3.2.2.3-Testes de resistência à flexão e à compressão

Ao fim dos 60 dias de cura, os provetes foram submetidos ao teste de flexão, e uma das metades de cada provete, obtida após este teste, foi submetida ao teste de compressão, segundo a Norma EN 1015-11.[21] Na realização destes testes foi utilizado o equipamento de avaliação de resistência mecânica da marca CONTROLS, modelo 65-1142. O valor das resistências à flexão e compressão foi obtido diretamente no aparelho.

3.3-Caracterização química

Para a caracterização química das fases hidratadas, com base no ligante da argamassa, foram utilizadas técnicas de análise como termogravimetria acoplada com calorimetria diferencial de varrimento (TG/DSC), calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e difração de raios-X (DRX).

3.3.1-Termogravimetria acoplada com calorimetria diferencial de varrimento (TG/DSC)

A acoplação das técnicas de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento permite uma análise mais completa dos resultados. Da termogravimetria

obtem-se informação sobre a variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou tempo.

A análise foi realizada numa balança termogravimétrica da marca Setaram, modelo Setsys EV 1750. O módulo utilizado foi o TG-DSC 1500 com as seguintes condições de análise:

- Atmosfera de azoto, com um caudal do gás de 200 L/min;
- Gama de temperatura na análise 20-1100 °C;
- Velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Para a calibração do equipamento foi realizada a fusão de quatro padrões (índio, chumbo, alumínio e ouro) a três velocidades de aquecimento diferentes (5, 10 e 15 °C/min).

Antes da realização da análise foi realizada uma linha de base, nas mesmas condições das amostras, com os cadinhos vazios para eliminar o impulso provocado pelo gás nos cadinhos das balanças.

Com os termogramas obtidos e posterior identificação dos picos endotérmicos é possível quantificar a sua área. Com a área dos picos quantificada, pela Equação 10, pode-se calcular o calor envolvido na desidratação/decomposição da fase formada, correspondente a cada pico.

$$\Delta H_d = \frac{A}{m \cdot \frac{dT}{dt}} \quad (10)$$

Onde ΔH_d é o calor associado à desidratação/decomposição da fase formada, A a área do pico, m a massa da amostra analisada e $\frac{dT}{dt}$ a velocidade de aquecimento utilizada no ensaio.

3.3.2-Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento é uma técnica térmica quantitativa que pelo fluxo de calor gerado em função do tempo ou da temperatura permite compreender a composição da amostra através da identificação dos picos endotérmicos. Esta técnica tem como limitação a baixa gama de temperatura aplicada, 0 a 280°C.

As análises foram realizadas num DSC com compensação de potência da marca PerkinElmer, modelo Diamond DSC. As amostras foram encapsuladas em cápsulas de aço inox 24 bar. A gama de temperaturas de varrimento foi de -20 a 280 °C com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

3.3.3-Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X permite identificar as fases cristalinas de uma amostra sendo uma análise quantitativa não destrutiva. Esta técnica permite a identificação de fases que não reagiram (anidras) como de fases formadas nas reações de hidratação, como a etringite. Resumidamente, esta técnica consiste na difração de raios-X numa amostra.

O equipamento utilizado foi um difractómetro de pó PANalytical Empyrean, em geometria Bragg-Brentano com radiação $C_u K\alpha$ de 1,54018 Angstrom de comprimento de onda e um detetor PIXCEL 1D com comprimento ativo de 3,3473 °. O passo foi de 0,039 °, numa faixa 2θ de 4 ° a 80 ° com um tempo equivalente por passo de 95 segundos e radiação de $C_u K\alpha$.

4-Apresentação e Discussão dos resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização do trabalho.

4.1-Formulações argamassas-cola em estudo

Na formulação das argamassas-cola, foram utilizados os seguintes constituintes: cimento Portland 42,5, cinzas volantes de biomassa, escória, areia siliciosa, éter de celulose, resina, éter de amido e formiato de cálcio.

As cinzas volantes de biomassa utilizadas pertencem ao lote de 16/12/2021 da indústria da pasta e papel, Fábrica Navigator Company localizada em Cacia (Aveiro). No Apêndice A encontra-se a composição química das cinzas utilizadas.

Foram preparadas 3 formulações em que a diferença é a quantidade de cimento Portland presente na composição do ligante e a presença/ausência de acelerador de presa, formiato de cálcio. A formulação em que o ligante é 100% cimento Portland foi designada como PC100, representando 35% da massa da argamassa em pó. Segue-se uma formulação, designada de PC35L, em que o ligante continua a ser 35% da massa da argamassa em pó, sendo que destes 35%, 50% é cimento Portland e os outros 50% cinzas volantes de biomassa. A última formulação em estudo apresenta a mesma composição de ligante em relação à massa da argamassa em pó, tendo sido adicionado uma quantidade de formiato de cálcio superior, em relação à PC100 e à PC35L, sendo designada de PC35Lf.

As formulações PC35L e PC35Lf apresentam escórias na sua composição de modo a contornar o efeito da presença das cinzas de biomassa para condições de cura das argamassas em imersão. A composição química das escórias encontra-se no Apêndice A.

As formulações PC100 e PC35L têm como objetivo ser a referência para o estudo da utilização do formiato de cálcio como ativador e acelerador da hidratação de uma argamassa-cola com composição 50/50 de cimento Portland e cinzas de biomassa como ligantes. Como acelerador, entende-se a capacidade do adjuvante em acelerar as reações de hidratação do cimento Portland, medido através do ensaio de tempo de presa pelo método de Vicat. Como ativador, entende-se a capacidade do adjuvante provocar a ativação de fases pozolânicas, potencialmente existentes nas cinzas de biomassa. Nos dois casos, a perspectiva é obter resistências mecânicas, particularmente aderências, inferiores

nas formulações com cinzas de biomassa para tempos de hidratação iniciais como 24 h, 3 e 7 dias.

Na Tabela 4 é apresentada a composição em percentagem mássica dos constituintes das formulações preparadas, seguindo os trabalhos prévios realizados com orientação neste sentido.[22][23]

Tabela 4-Formulações de argamassas preparadas

		PC100	PC35L	PC35Lf
	Função	(%)	(%)	(%)
Cimento Portland 42,5	Ligante hidráulico	35	17,5	17,5
Cinzas de Biomassa	Ligante hidráulico	-	17,5	17,5
Escória	Promotor de aderência em imersão	-	2,5	2,5
Areia siliciosa	Agregado	51,71	49,22	48,22
Éter de celulose	Adjuvante reológico e retardador de presa	0,25	0,25	0,25
Resina	Ligante orgânico	2,5	2,5	2,5
Éter de amido	Adjuvante reológico	0,03	0,03	0,03
Formiato de cálcio	Acelerador	0,50	0,50	1,50

Para a preparação do produto em pasta foi medida a água necessária para a preparação do amassado e determinada a densidade da pasta. A quantidade de água, em percentagem da massa de argamassa preparada, necessária para a preparação das formulações em estudo encontra-se na Tabela 5, bem como as densidades e a trabalhabilidade das argamassas em pasta respetivas.

Tabela 5-Percentagem mássica de água necessária para a preparação da pasta, densidade e trabalhabilidade da pasta para as diferentes formulações

	PC100	PC35L	PC35Lf
% água	21	22,5	22
Densidade da pasta (g/dm ³)	1,48	1,38	1,42
Trabalhabilidade (Avaliação empírica)	Boa goma	Menos goma que OPC100, mas aceitável	Menos goma que OPC100, mas aceitável

Em ambas as formulações que apresentam cinzas de biomassa na sua composição, verificou-se que necessitam de um pouco mais de água para a amassadura da argamassa, não sendo uma quantidade muito significativa quando comparado com a PC100. A trabalhabilidade das pastas com cinzas de biomassa revelou-se inferior à trabalhabilidade da pasta PC100, sendo, no entanto, aceitável por definição empírica no recurso a um técnico experiente da Saint-Gobain.

4.2-Tempo de presa

Os resultados obtidos pelo método Vicat para a determinação dos tempos de presa das formulações em estudo estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6-Tempo de presa obtidos para as formulações em estudo

	PC100	PC35L	PC35Lf
Tempo presa (h) (início/fim)	11-11h15	12h35-12h50	6h15-6h30

Pela análise dos tempos de presa obtidos para as diferentes formulações em estudo, verifica-se que a PC35Lf é a que apresenta menor tempo de presa, indicando uma maior reatividade na hidratação da argamassa, como esperado, devido à presença de uma quantidade superior de formiato de cálcio na sua formulação, que tem a função de acelerador do tempo de presa. A formulação PC35L é a que apresenta maior tempo de presa, devido à presença de cinzas volantes como substituinte de 50% do ligante cimento Portland. Com efeito, neste caso, os adjuvantes como o éter de celulose apresentam rácios maiores relativamente ao cimento Portland presente, que conduzirá ao retardamento da presa. No caso da formulação PC35Lf, esta questão parece ser ultrapassada pela percentagem adicional de formiato de cálcio. Ao compararem-se os resultados de presa das formulações PC35L e PC35Lf parece indicar que o formiato de cálcio atua como acelerador e não como ativador das cinzas de biomassa, mas isto só poderá ser comentado em conjugação com a interpretação das fases formadas na hidratação e com os valores das aderências.

4.3-Resistências à tração perpendicular

Os resultados obtidos nos testes de tração perpendicular encontram-se no Apêndice B. Na Figura 10 estão representados os valores médios e os respetivos erros obtidos no teste de aderências para as diferentes formulações em estudo e diferentes tempos/condições de cura.

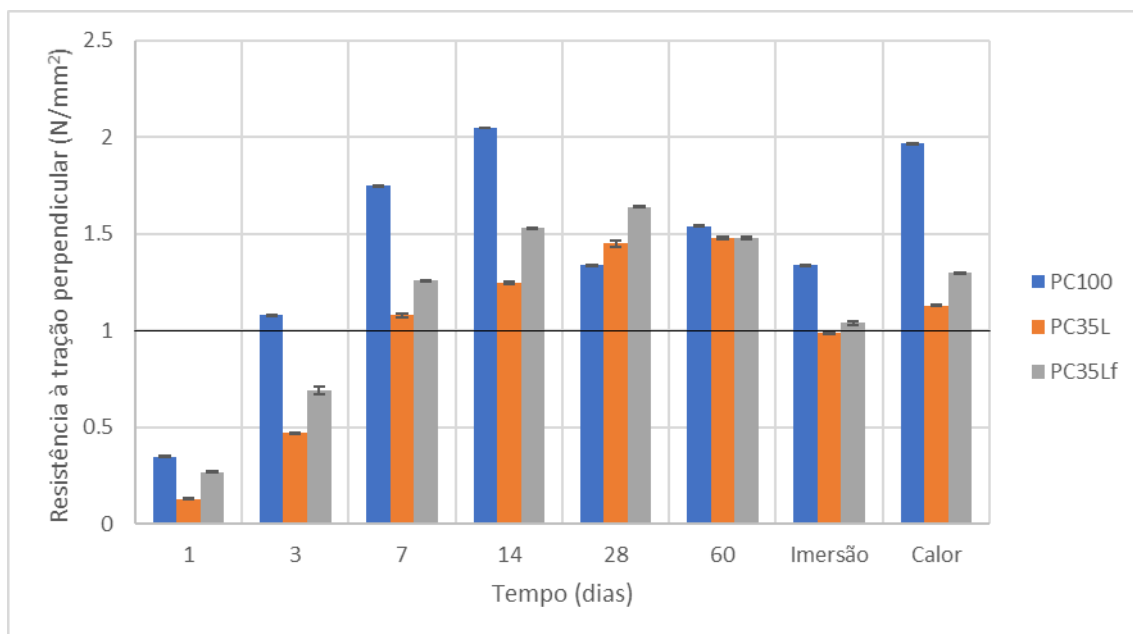


Figura 10-Aderências obtidas para as diferentes formulações em estudo e diferentes tempos/condições de cura.

A Norma EN 12004 define que a resistência mínima à tração perpendicular para as argamassas-cola da classe C2, nas condições de cura em estudo, têm de ser superiores a 1 N/mm^2 após 28 dias de cura, imersão e ação do calor. A norma também exige o teste de resistência à tração perpendicular após ciclos gelo-degelo, que não foram consideradas neste trabalho.[7]

Analisando as aderências para as diferentes formulações em estudo, ao longo do tempo de cura, verifica-se que para tempos de cura inferiores a 7 dias, a formulação PC100 é a que apresenta maior resistência à tração perpendicular, seguindo-se a formulação com cimento Portland e cinzas de biomassa na proporção 50/50 como ligante e com formiato de cálcio na sua composição (PC35Lf), sendo a formulação composta por cinzas de biomassa e PC na proporção 50/50 como ligante a que apresenta menor resistência à tração perpendicular. Este fato pode ser devido a uma menor reatividade das formulações que contêm cinzas de biomassa como ligante na hidratação das argamassas. Com o passar do tempo de cura, aos 14 dias, as resistências à tração perpendicular das 3 formulações em estudo vão aumentando, continuando a ser a formulação PC100 a que apresenta maior resistência, seguindo-se a PC35Lf e a PC35L.

Para o tempo de cura de 28 dias, verifica-se um decaimento da aderência na formulação PC100, sendo inferior à aderência obtida para as formulações PC35L e PC35Lf.

Ao fim dos 60 dias, as 3 formulações em estudo apresentam resistências à tração perpendicular muito próximas, acima do valor mínimo ditado pela Norma EN 12004 para a classe C2.[7]

Os resultados de aderências observados vão de encontro ao esperado, e podem ser associados às reações de hidratação das pastas, embora a aderência registrada para a formulação PC100 apresente um decaimento dos 14 para os 28 dias de cura, sendo recomendada a repetição do ensaio para esta formulação. É de salientar o impacto da adição de formiato de cálcio para os na argamassa com cimento Portland e cinzas de biomassa na proporção 50/50, como tendo um efeito de aceleração da hidratação que fornece resistências à argamassa ao longo do tempo, pela formação de C-S-H. [10] Porém, quando comparadas as aderências obtidas para a PC35Lf e para a PC100, o acréscimo das aderências da PC35Lf não acontece até 28 dias de cura, sendo razoável admitir que o formiato de cálcio atua apenas no cimento Portland, uma vez que o efeito das cinzas (latente) apenas começa a ser observado bastante mais tarde. Se com a adição do formiato de cálcio, para tempos de cura iniciais (até 28 dias), os valores das aderências nas formulações PC100 e PC35Lf fossem idênticos, poderiam ser indicadores do efeito do formiato de cálcio como ativador das cinzas de biomassa, situação que não é observada.

Para o caso das condições de cura em imersão as formulações PC100 e PC35Lf cumprem os requisitos mínimos de resistência à tração perpendicular para a comercialização da argamassa, sendo que a PC100 apresenta uma resistência muito superior em relação às restantes formulações, estando o valor acima dos 1 N/mm² exigidos.[7] A diferença observada entre as formulações poderá estar relacionada com as aderências após os 7 dias (período antes da imersão), onde a PC100 é a formulação com maior valor de aderência.

Nas condições de cura ao calor, as 3 formulações cumprem os requisitos mínimos da resistência à tração perpendicular, onde mais uma vez a PC100 foi a que apresentou maior resistência seguindo-se a PC35Lf e a PC35L, respetivamente.

4.4-Perda de massa dos provetes

A perda de massa dos provetes ao longo do tempo de cura, para as diferentes formulações em estudo, encontra-se representada graficamente na Figura 11. Os valores das massas dos provetes medidos para os diferentes tempos de cura encontram-se no Apêndice C.

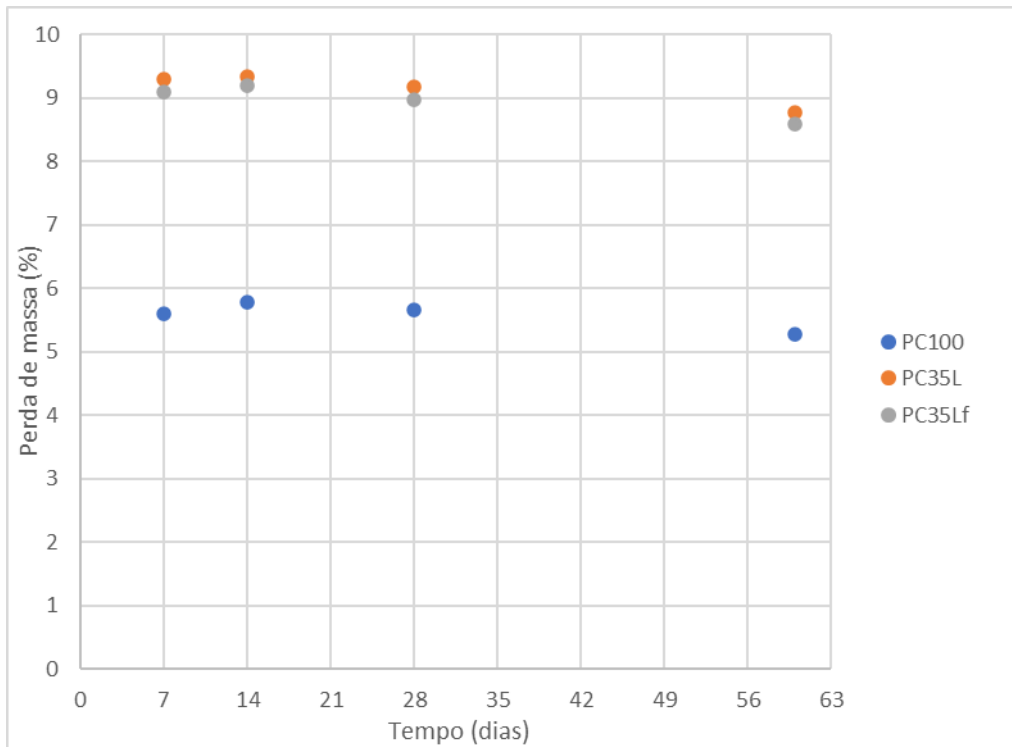


Figura 11-Perda de massa (%) dos provetes das formulações em estudo ao longo do tempo de cura

Os resultados obtidos para a perda de massa dos provetes revelam que as formulações que apresentam a substituição de 50% do cimento Portland por cinzas de biomassa, PC35L e PC35Lf, são as que apresentam maiores perdas de massa quando comparadas com a formulação PC100. Nas 3 formulações, é verificado que a perda de massa ocorre nos primeiros tempos de cura, até 14 dias. A partir dos 28 dias verifica-se um aumento na massa dos provetes, nas 3 formulações, traduzindo-se numa menor perda de massa dos provetes em relação à massa dos provetes medida inicialmente, que poderá relacionar-se com a carbonatação.

4.5-Retração dos provetes

O estudo da retração dos provetes das diferentes formulações em estudo foi realizado para os tempos de cura de 7, 14, 28 e 60 dias de cura. Os resultados obtidos encontram-se representados em gráfico na Figura 12, sendo que os valores medidos encontram-se no Apêndice D.

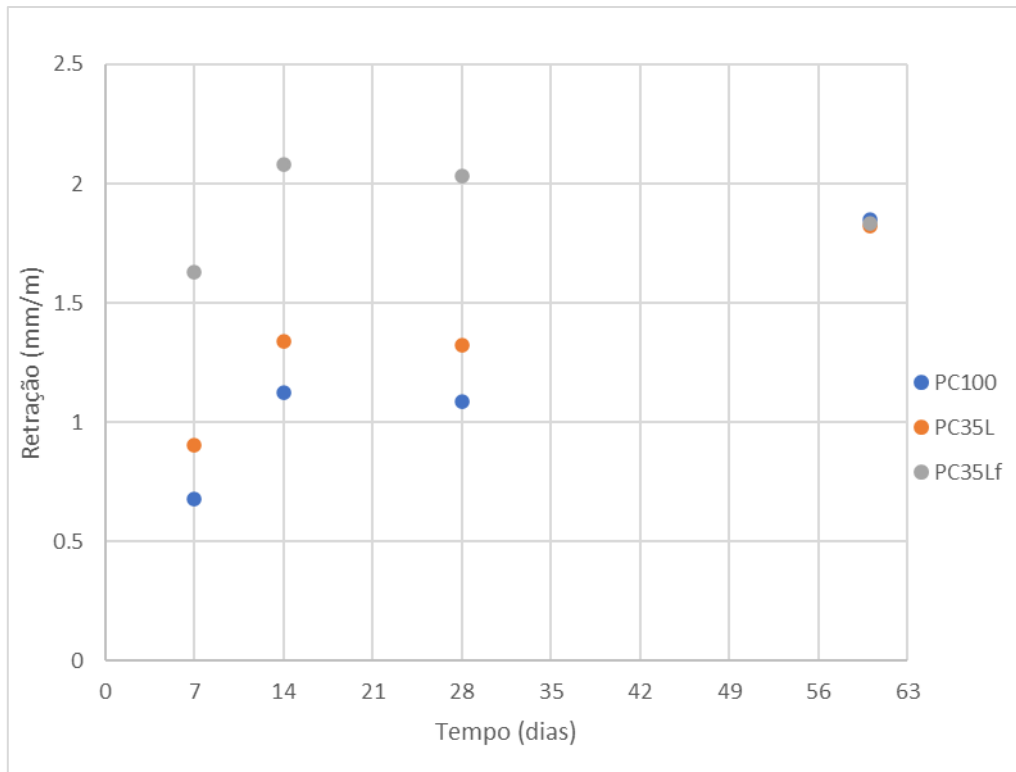


Figura 12-Retração dos provetes das formulações em estudo ao longo do tempo de cura

Da análise dos resultados, o provete da formulação PC35Lf é o que apresenta maior retração nos tempos de cura de 7, 14 e 28 dias. O provete da formulação PC100, nos tempos de cura referidos é o que apresenta menor retração.

Nas 3 formulações a retração dos provetes aumenta significativamente com o tempo de cura de 7 dias para 14 dias, diminuindo ligeiramente no tempo de cura de 28 dias. A retração dos provetes das 3 formulações é idêntica para um tempo de cura de 60 dias, indicando que a principal diferença do comportamento ocorre nos primeiros 28 dias de hidratação e que pode dever-se ao efeito da introdução das cinzas. A retração na PC100 pode ser explicada pela presença de água no sistema que tende a ser superior à necessária para as reações de hidratação, observando-se que a retração tende a ocorrer até tempos mais longos (após 28 dias).[24]

Por outro lado, parece existir uma linha comportamental desta propriedade com as aderências, isto é, as formulações com cinzas tendem a estabilizar a retração com o tempo de hidratação e apresentam uma tendência crescente nos valores de aderências, ao contrário, a formulação PC100 tende a aumentar a retração e a diminuir as aderências. Estas tendências são de tal forma que parece encontrarem-se iguais aos 60 dias de hidratação.

4.6-Resistências à flexão e à compressão e densidade do produto endurecido

Os testes de resistências à flexão e à compressão foram realizados para as 3 formulações em estudo aos 60 dias de cura, bem como a determinação da densidade do produto endurecido. Na Tabela 7 são apresentados os valores obtidos.

Tabela 7-Resistências à flexão e compressão e densidade do produto endurecido das formulações em estudo, no tempo de cura de 60 dias

		PC100	PC35L	PC35Lf
Resistência (MPa)	Flexão	2,15	2,48	2,56
	Compressão	11,73	5,03	4,88
ρ_e (g/cm ³)		1,48	1,34	1,33

Pela análise dos valores obtidos para a resistência à flexão, verifica-se que a formulação PC35Lf é a que apresenta maior resistência e a PC100 a que apresenta menor resistência. Quanto à resistência à compressão a formulação PC100 é a que apresenta maior resistência e a PC35Lf a que tem menor resistência. Os resultados relativos à resistência à flexão sugerem que a presença de cinzas de biomassa poderá substituir com eficiência o cimento Portland como ligante, uma vez que esta propriedade dependerá muito das ligações internas da argamassa. Por outro lado, as formulações com cinzas de biomassa apresentam valores de resistências à compressão muito inferiores ao valor obtido para a formulação sem cinzas de biomassa, sugerindo alterações ao nível da porosidade interna das argamassas, conforme sugerido pelas densidades do produto endurecido.

4.7- Caracterização das fases formadas na hidratação dos ligantes minerais

Para a caracterização das fases formadas na hidratação das formulações em estudo foram realizadas as técnicas de análise de TG/DSC, DSC e DRX.

4.7.1- Análises TG/DSC

Iniciou-se pela realização das análises de TG/DSC para as três formulações nos tempos de cura de 24 h, 7, 28 e 60 dias.

Na Figura 13 apresentam-se as curvas obtidas pela análise TG/DSC para as formulações em estudo no tempo de cura de 24 h.

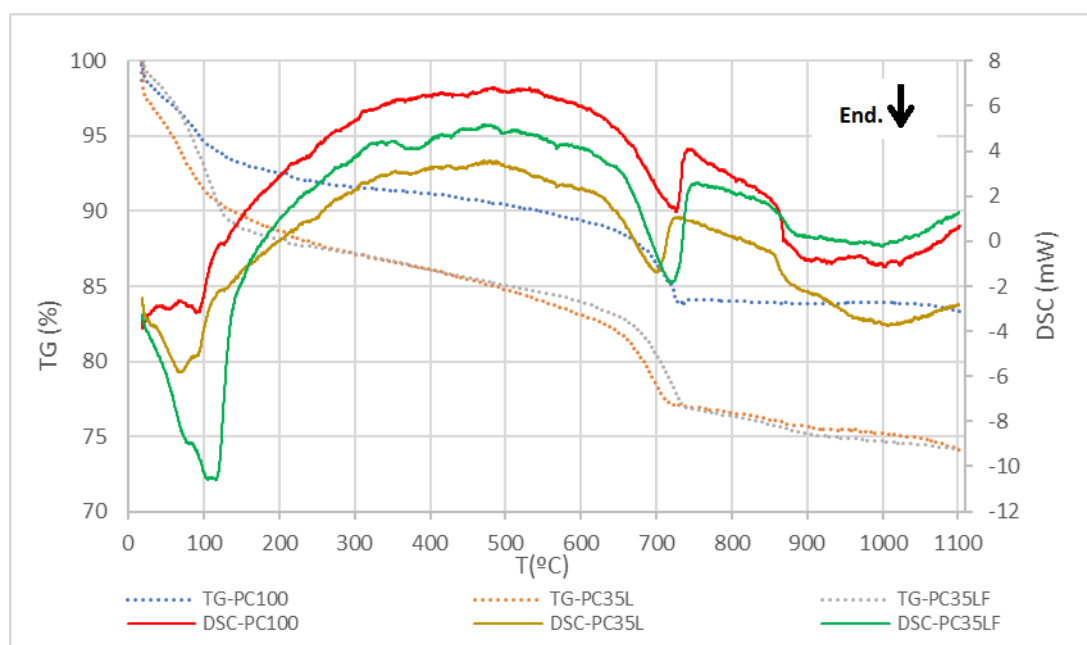


Figura 13-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 24 h

Na análise aos resultados obtidos para a curva de DSC no tempo de cura de 24 h, verificam-se no intervalo de temperatura de 50-200 °C picos que não estão bem definidos, associando-se este intervalo à libertação de água livre e à eventual desidratação de silicatos de cálcio hidratados e etringite.[25] As curvas de TG salientam a perda de massa verificada no intervalo de temperaturas referido.

Cerca dos 370 °C é verificado um pequeno pico endotérmico nas formulações com cinzas de biomassa (PC35L e PC35Lf). Na zona dos 450 °C é visível um pico nas formulações PC100 e PC35L, sendo o pico característico da presença de portlandite,

podendo ser indicador que já se iniciaram as reações de hidratação da alite.[25][26] Seria de esperar a presença de portlandite na PC35Lf, uma hipótese é da amostra analisada não ser representativa. No entanto não se verifica uma significativa perda de massa, pelas curvas de TG a essa temperatura, que demonstraria a presença de portlandite.

No intervalo entre 600 e 800 °C, nas 3 formulações é verificada perda de massa pelas curvas de TG, associando-se a um pico endotérmico obtido na DSC. Este pico, é relacionado com a descarbonatação do carbonato de cálcio presente nas amostras. [25] [26]

Na Figura 14 apresentam-se as curvas obtidas pela análise TG/DSC para as formulações em estudo no tempo de cura de 7 dias.

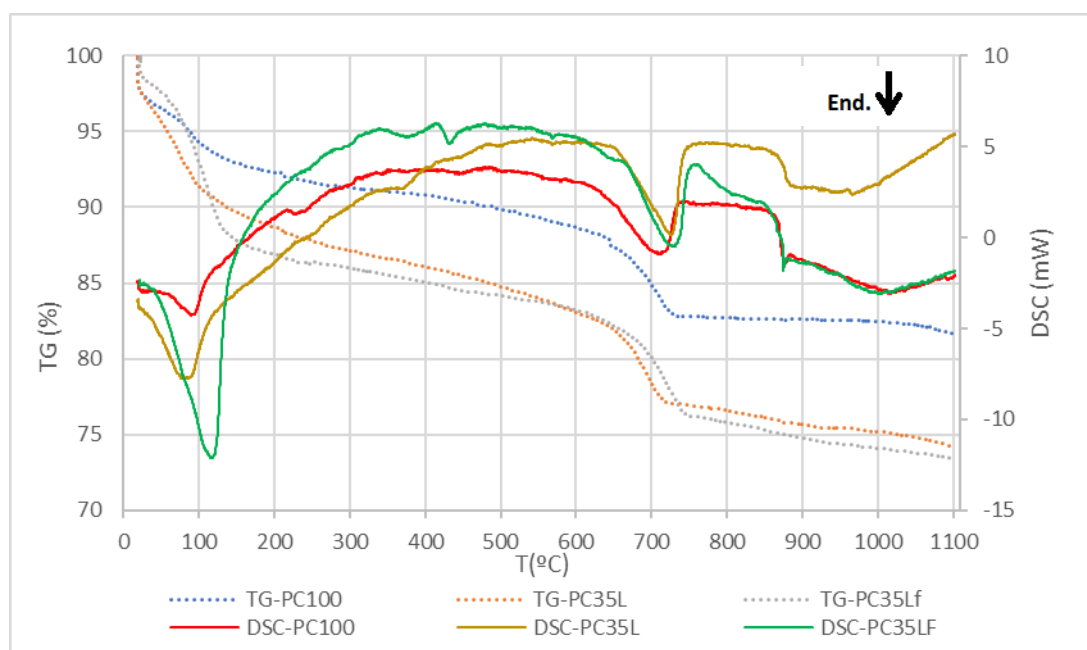


Figura 14-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 7 dias

Aos 7 dias de cura das argamassas em estudo, volta a ser identificada a presença de picos endotérmicos no intervalo de temperaturas de 50 a 250 °C, associados em parte à perda de água livre e à eventual presença de C-S-H e etringite.[25]

Perto dos 370 °C é identificado um pico nas formulações PC35L e PC35Lf.

A uma temperatura de cerca 450 °C é visualizada a presença de um pico nas formulações PC100 e PC35Lf, sendo que nesta última o pico apresenta uma boa definição. A portlandite é associada ao pico que ocorre a esta temperatura, evidenciando a presença desta fase nas formulações referidas.[26]

Na zona de temperaturas dos 600 a 800 °C é saliente a presença do pico endotérmico, nas 3 formulações em estudo. O pico está associado à presença de carbonato de cálcio nas amostras analisadas.[26]

As curvas TG obtidas corroboram as curvas DSC obtidas nos picos identificados nas temperaturas dos 50 a 250 °C e 600 a 800 °C, onde é saliente a perda de massa das amostras durante a análise térmica.

Na Figura 15 apresentam-se os termogramas obtidas pela análise TG/DSC para as formulações em estudo no tempo de cura de 28 dias.

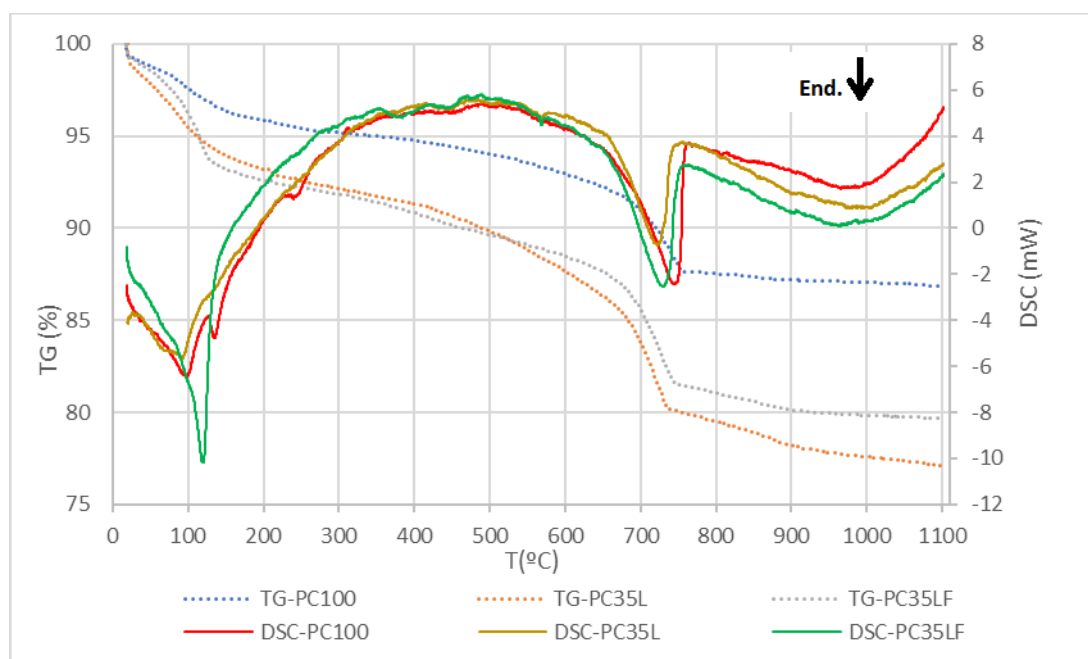


Figura 15-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 28 dias

Aos 28 dias de cura das argamassas em estudo, volta a ser identificada a presença de picos endotérmicos nos intervalos de temperaturas de 50 a 250 °C, representativo da libertação de água livre e à eventual presença de C-S-H e etringite. Na PC100 é de salientar a presença de picos desdobrados na curva de DSC, neste intervalo de temperaturas, sendo espectável a presença de fases hidratadas.

Na formulação PC35Lf é visível um pico endotérmico a cerca dos 370 °C.

Na zona dos 450 °C são verificados picos para as 3 formulações em estudo, estimando-se a presença de portlandite. No Apêndice E, são apresentados os termogramas obtidos para os 28 dias de cura, com uma melhor definição dos picos referidos.

No intervalo de temperaturas de 600 a 800 °C são verificados picos endotérmicos para as 3 formulações em estudo, relevando uma eventual presença de carbonato de cálcio.

A curva de TG indica a perda de massa, nas 3 formulações, nos intervalos de temperatura de 50 a 250°C e dos 600 a 800°C, estando de acordo com os picos identificados a essas temperaturas.

Na Figura 16 apresentam-se as curvas obtidas pela análise TG/DSC para as formulações em estudo no tempo de cura de 60 dias.

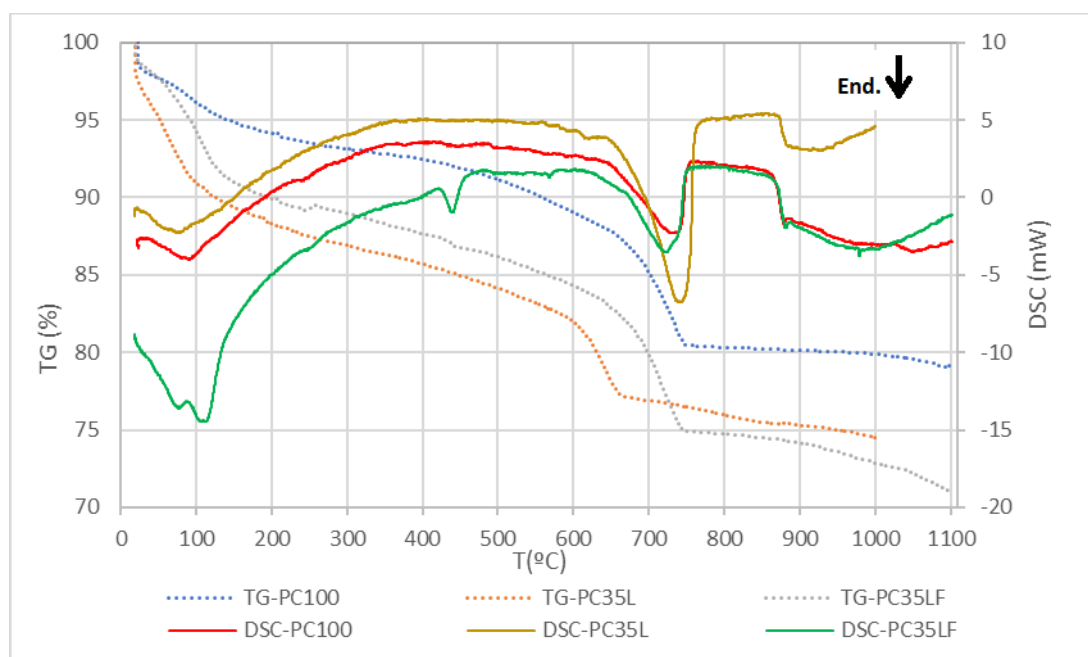


Figura 16-TG/DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 60 dias

Da análise aos resultados de DSC da TG/DSC das formulações em estudo, para o tempo de cura de 60 dias é verificada a presença de um pico no intervalo de temperaturas dos 50 a 250 °C nas 3 formulações, sendo que na PC35Lf o pico apresenta uma eventual conjugação de 2 picos.

Para os 60 dias de cura não é visível a presença de picos a 370 °C, ao contrário dos tempos de cura já abordados.

A 450 °C é identificado um pico bem definido na formulação PC35Lf, associado à presença de portlandite. Um pequeno pico é também identificado a esta temperatura para a formulação PC100.

No intervalo de temperatura de 600 a 800 °C é identificado um pico, nas 3 formulações em estudo, identificando-se, como já abordado, a presença de carbonato de cálcio nas 3 formulações.

As curvas de TG obtidas evidenciam a perda de massa das amostras em estudo nos intervalos de temperatura dos 50 a 250 °C e dos 600 a 800 °C. No caso da formulação PC35Lf é verificada uma perda de massa à temperatura de 450 °C, estando de acordo com o pico identificado a essa temperatura, para esta formulação.

De modo a quantificar os picos endotérmicos presentes nas curvas de TG/DSC obtidos para os diferentes tempos de cura e formulações em estudo foi determinada a áreas de cada pico endotérmico e o respetivo calor associado. Na Tabela 8 apresentam-se os valores obtidos para o calor de desidratação/decomposição associado aos picos identificados nas análises de TG/DSC.

Tabela 8-Calor de desidratação associados aos picos observados na TG/DSC para as diferentes formulações e tempos de cura em estudo

		T (°C)	Pico 1+2	Pico3	Pico4	Pico 5
			50-250	~370	~450	700-800
PC100	24 h	ΔH (J/g)	39,63		5,98	112,31
	7 d	ΔH (J/g)	54,09	–	4,05	128,09
	28 d	ΔH (J/g)	377,91	–	2,15	108,50
	60 d	ΔH (J/g)	42,92	–	4,37	174,16
PC35L	24 h	ΔH (J/g)	126,42	3,95	3,16	121,30
	7 d	ΔH (J/g)	136,55	4,47	–	142,18
	28 d	ΔH (J/g)	107,63	–	4,73	124,77
	60 d	ΔH (J/g)	146,38	–	–	433,19
PC35Lf	24 h	ΔH (J/g)	296,50	3,79	–	124,24
	7 d	ΔH (J/g)	312,70	8,69	9,67	102,46
	28 d	ΔH (J/g)	165,44	7,26	3,77	131,89
	60 d	ΔH (J/g)	188,85	–	18,27	161,76

Os valores apresentados na Tabela 8 a vermelho estão associados a um erro associado à dificuldade de definir a linha de base dos picos.

Analisando os resultados, salienta-se que a quantificação dos picos no intervalo de temperatura de 50 a 200 °C é questionável, uma vez que o pico se encontra na zona transiente, não sendo por isso possível estabelecer uma linha de base que permita a determinação rigorosa da entalpia do processo. Estes picos podem estar associados a uma libertação de água livre e eventualmente de algum C-S-H e etringite.[25][26] A presença de escórias nas formulações PC35L e PC35Lf, apesar de esta estar presente em pequena quantidade, podem reagir levando à formação de diferentes formas de silicatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio hidratados com a picos característicos na zona de temperaturas de 50 a 200 °C.

No pico presente nas formulações que contêm as cinzas de biomassa, PC35L e PC35Lf, a uma temperatura de cerca 370 °C não foi identificada a associação a uma eventual fase formada na hidratação das argamassas em estudo.

O pico que ocorre a uma temperatura a rondar os 450 °C é indicador da presença de portlandite (CH). A sua observação é particularmente relevante para a formulação PC35Lf, para tempos de cura mais avançados (28 e 60 dias) e também para a formulação PC100, embora mais difícil de perceber. Para o caso da PC35Lf, admite-se que a sua formação ocorra potenciada pela aceleração provocada pelo formiato de cálcio, que impedirá o consumo da portlandite, quase em simultâneo, pela potencial pozolanicidade das cinzas. Por outro lado, no caso PC35L, que parece revelar tendência para o desaparecimento desta fase no avançar do tempo de cura, que resultará do seu consumo pelas cinzas, com formação de CSH e respetivo aumento de aderências no tempo.[10]

Para o pico representativo da presença de carbonato de cálcio, na PC100 é visível um aumento desta fase ao longo do tempo de cura, à exceção do tempo de cura dos 28 dias onde é verificada uma diminuição da quantidade de carbonato de cálcio. Na formulação PC35L a tendência é igual à observada na PC100. A PC35L segue a tendência das restantes formulações ao longo do tempo de cura, sendo que o decaimento de carbonato de cálcio detetado ocorreu aos 7 dias.

4.7.2-Análise DSC

A análise DSC foi realizada com mais detalhe para as amostras das 3 formulações para o tempo de cura de 7 dias, de modo a compreender os picos na gama das temperaturas de 50-280 °C, uma vez que estes picos na análise TG/DSC não se apresentaram bem definidos levando a que a quantificação dos picos estivesse associada a um erro considerável.

Foi escolhido o tempo de cura de 7 dias, por ser o mais quantificado e assim permitir ter uma análise detalhada para este tempo de cura.

Na Figura 17, são apresentados os resultados obtidos pela análise das 3 formulações ao tempo de cura de 7 dias.

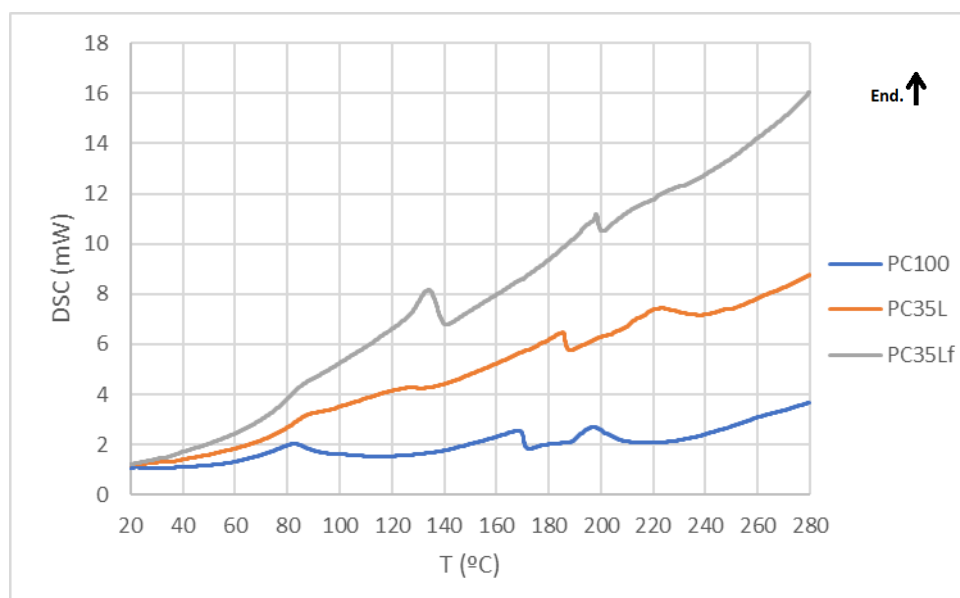


Figura 17-DSC das formulações em estudo para o tempo de cura de 7 dias

De modo a quantificar os resultados obtidos pela análise de DSC, determinou-se o calor de desidratação associado aos picos endotérmicos obtidos, apresentando-se os resultados na Tabela 9.

Tabela 9-Calor de desidratação associado aos picos endotérmicos obtidos na análise de DSC

	PC100			PC35L				PC35Lf		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 1	Pico 2	Pico 3
T (°C)	83,47	169,52	198,64	85,47	126,56	185,65	223,11	85,30	135,19	198,30
ΔH (J/g)	23,14	25,04	13,02	2,64	2,47	16,34	16,78	1,86	14,60	7,26

Da análise aos resultados obtidos por DSC para ao tempo de cura de 7 dias, podem-se identificar os seguintes intervalos de temperatura: 50-100 °C, 100-150 °C e 150-220 °C, de acordo com os picos observados.

No intervalo de 50-100 °C, em todas as formulações são identificados picos endotérmicos que podem estar relacionados com a libertação de água livre.

À temperatura de cerca 120 °C, nas formulações PC35L e PC35Lf é verificado um pico que poderá estar relacionado com a libertação de água na desidratação de C-S-H e/ ou AFt.[27][28][29] Seria esperado identificar algum C-S-H na PC100, o que não se verifica.

No intervalo 150-220 °C são verificados vários picos nas diferentes formulações. O pico a 198 °C que é verificado nas formulações PC100 e PC35Lf leva a supor que se trata da mesma fase, talvez monossulfato.e/ou monossulfoaluminato (AFm).[30] O pico detetado aos 169 °C na PC100 e o pico da PC35L a 185 °C são os mais complexos de explicar, levantando questões sobre se ambos representam a mesma fase, tratando-se apenas de um deslocamento num dos casos e se poderão ser representativos de diferentes formas de C-S-H e/ou AFm.

4.7.3-Análise DRX

De modo a compreender a formação de fases hidratadas cristalinas, foi realizada uma análise por DRX para as 3 formulações em estudo e para os tempos de cura representativos dos 7 e dos 60 dias. A análises de DRX para a PC100 foram realizadas aos 7 e aos 85 dias de cura, para a PC35L aos 7 e aos 88 dias de cura, e para a PC35Lf aos 10 e aos 89 dias de cura.

Os difratogramas obtidos nesta análise encontram-se no Apêndice F, bem como a tabela com a quantificação das fases identificadas nas diferentes formulações em estudo.

A quantificação das fases presentes na formulação do PC100 para os tempos de cura de 7 e 85 dias estão apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

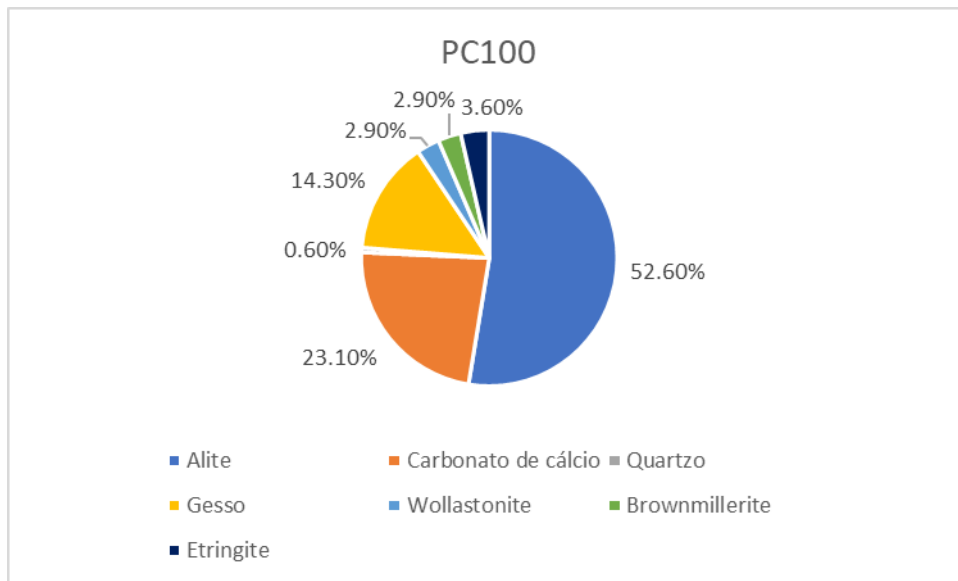


Figura 18-Quantificação obtida por DRX para PC100 aos 7 dias de cura

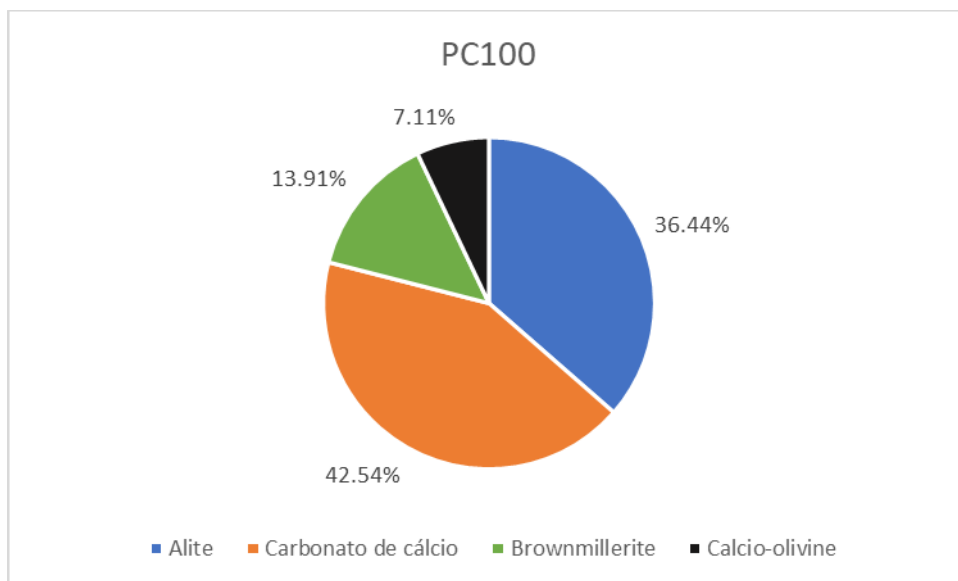


Figura 19-Quantificação obtida por DRX para PC100 aos 85 dias de cura

Na análise aos resultados obtidos para a formulação do PC100 aos tempos de cura das análises, salienta-se o desaparecimento da alite indicando uma eventual formação de C-S-H e conseqüente formação de portlandite (CH).[29] A etringite e o gesso também deixam de ser identificados no tempo de cura de 85 dias, podendo dever-se ao consumo total do gesso na formação de etringite e com 85 dias de cura a etringite já terá sido

convertida em AFm. O aumento do teor de carbonato de cálcio com o tempo de cura pode ser justificado por reações de carbonatação, onde eventualmente a cal livre (CH) e/ou os silicatos de cálcio hidratados reagem com o dióxido de carbono presente na atmosfera.

Nas Figuras 20 e 21 apresentam-se os resultados obtidos na quantificação das fases na formulação PC35L para os tempos de cura de 10 e 88 dias.

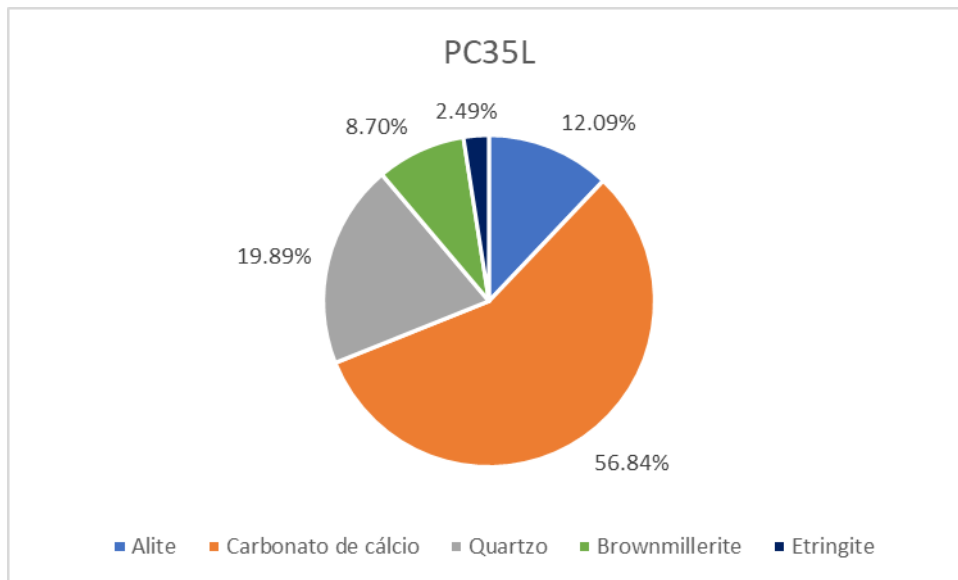


Figura 20-Quantificação obtida por DRX para PC35L aos 10 dias de cura

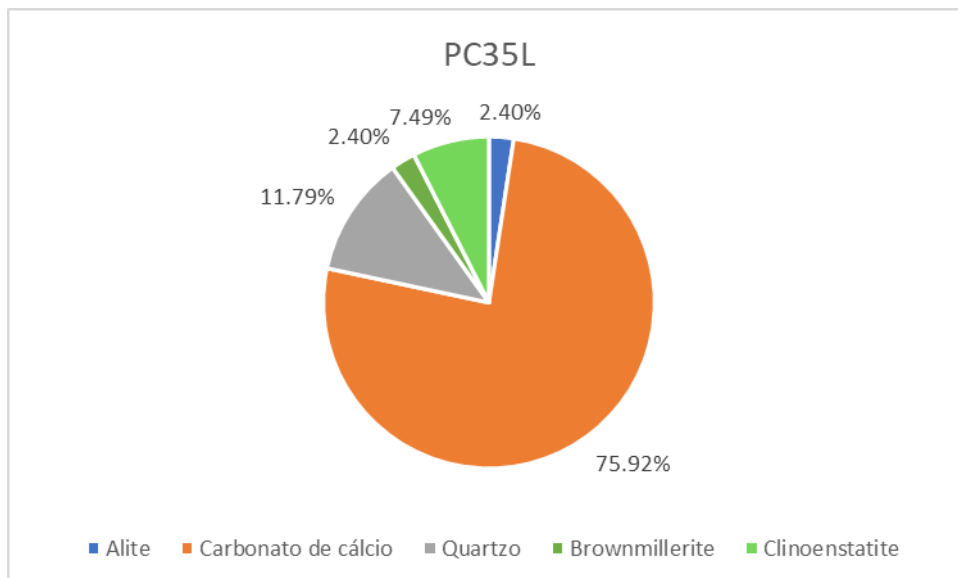


Figura 21-Quantificação obtida por DRX para PC35L aos 88 dias de cura

Para os resultados obtidos na formulação PC35L, ainda é verificada a presença de alite ao fim 88 dias de cura podendo ser explicada pela reatividade lenta que as cinzas apresentam em relação ao cimento Portland. A etringite não é identificada aos 88 dias, sendo espectável que se tenha convertido em outra fase, nomeadamente AFm. O aumento da quantidade de carbonato de cálcio é verificado dos 10 para os 88 dias indicando reações de carbonatação.

As Figuras 22 e 23 apresentam os resultados obtidos na quantificação das fases na formulação do PC35Lf para os tempos de cura de 10 e 89 dias.

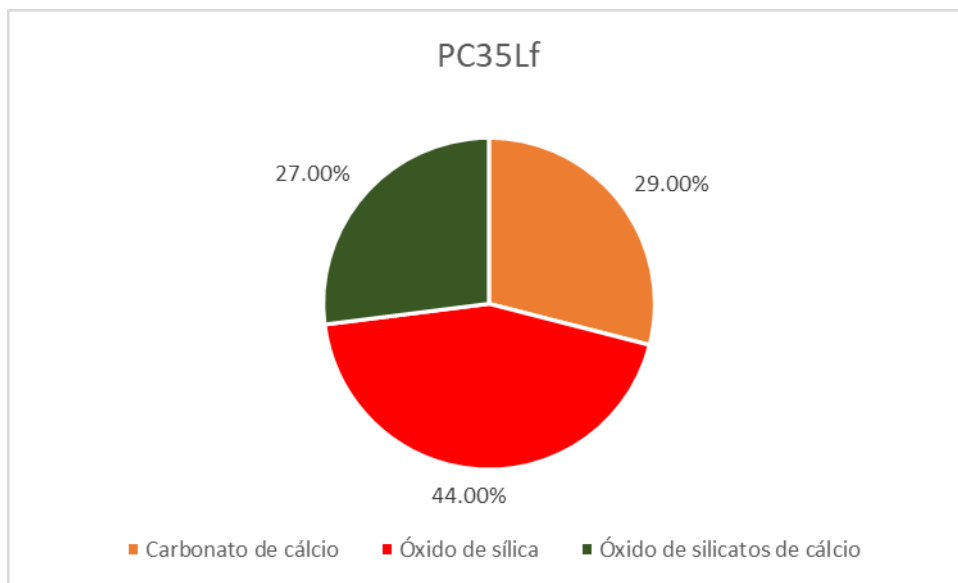


Figura 22-Quantificação obtida por DRX para PC35Lf aos 10 dias de cura

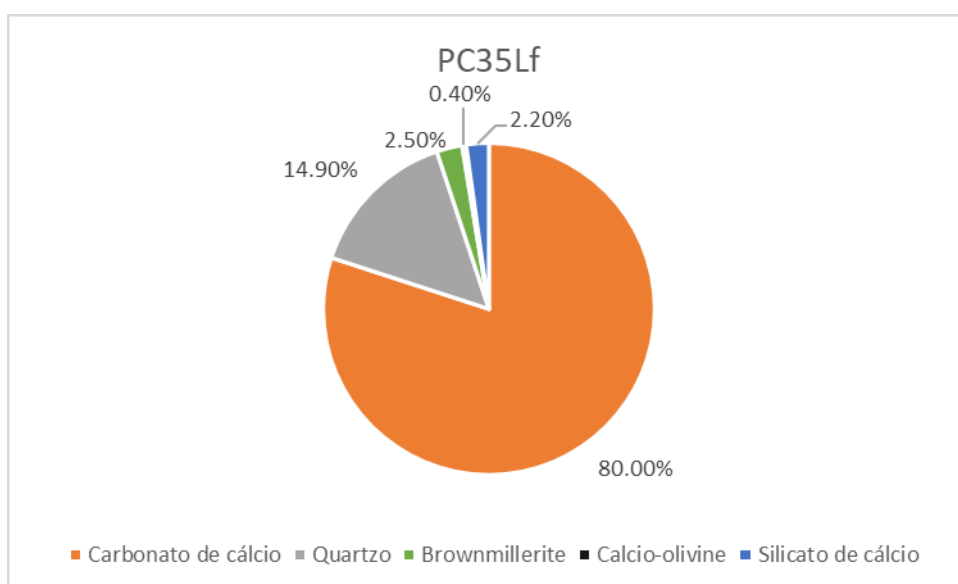


Figura 23-Quantificação obtida por DRX para PC35Lf aos 89 dias de cura

Na análise aos resultados obtidos por DRX para a formulação PC35Lf salienta-se o fato de não ser identificada alite no tempo de cura de 10 dias, podendo ser indicativo da ação do formiato de cálcio como acelerador na hidratação da PC35Lf. Também nesta formulação foi verificado o aumento da quantidade de carbonato de cálcio dos 10 dias para os 89 dias de cura. Das fases anidras identificadas nos tempos de cura em estudo, verifica-se que estas apresentam nomenclaturas diferentes, no entanto são compostas pelos mesmos elementos químicos, como o caso do óxido de sílica, aos 7 dias, e do quartzo aos 89 dias, representando ambos a presença de sílica (SiO_2). A identificação de mais fases anidras na amostra dos 89 dias em relação à dos 7 dias, pode estar relacionada com a representatividade das amostras analisadas.

Salienta-se o facto de não ter sido observada a presença de portlandite nas análises por DRX, que comprovariam a formação de C-S-H. No entanto, a análise TG/DSC evidencia a presença deste composto, completando os resultados, especialmente para as formulações PC100 e PC35Lf.

Na análise por DRX, das fases presentes e identificadas nas diferentes formulações, considerando, pela nomenclatura do cimento, por C_xS as diferentes fases anidras de silicatos, temos: $C_xS = C_3S, C_2S, MgS$.

Na Tabela 10 apresentam-se as percentagens de C_xS presente nas diferentes formulações, para os tempos de 7 e mais de 60 dias de cura.

Tabela 10- Presença de fases anidras de silicatos, em percentagem, para as diferentes formulações em estudo, aos 7 e depois de 60 dias de cura

C_xS (%)		
Formulação	7 dias	>60 dias
PC100	55.5%	43.5%
PC35L	22.2%	9.9%
PC35Lf	27%	2.6%

Da análise da Tabela 10, o teor de C_xS nas formulações PC35L e PC35Lf é cerca de 50% do presente na PC100, aos 7 dias de cura. Este fato deve-se a 50% do cimento Portland ter sido substituído por cinzas de biomassa. Aos 60 dias de cura, o C_xS presente no PC100 é muito superior ao presente nas formulações PC35L e PC35Lf o que pode indicar a existência de um efeito sinérgico com as cinzas de biomassa. O C_xS na

PC35Lf é o que maior diminuição apresenta dos 7 para os 60 dias de cura, relacionando-se este fato com o efeito acelerador das reações de hidratação devido à presença de formiato de cálcio.

Deste modo, os resultados levam a concluir que a PC35Lf, devido à presença de formiato de cálcio, apresenta um consumo acelerado de C_xS pelas reações de hidratação, com a formação de C-S-H e CH, que se sobrepõe à possibilidade do seu consumo pela pozolanicidade das cinzas. Na formulação PC100, a uma formação de C-S-H e CH será originada, somente pelas reações de hidratação do C_xS . Na formulação PC35L, a formação de C-S-H será originada pela reação de hidratação do C_xS e por eventuais reações pozolânicas, do C_xS com CH, como mostram os resultados.

4.7.4-Conjugação dos resultados obtidos nas análises de caracterização química das argamassas

Conjugando os resultados obtidos nas técnicas de análise aplicadas no estudo da caracterização química das formulações em estudo, salienta-se a coerência e complementaridade dos resultados.

A presença de C-S-H e AFt é evidenciada pelas análises TG/DSC, DSC e DRX. Pela análise DRX não é observada a presença de portlandite, mas com os resultados da TG/DSC, onde é verificada a sua presença nas diferentes formulações, torna-se evidente a formação de C-S-H.

A presença de carbonato de cálcio é corroborada pelas análises DRX e TG/DSC.

A análise de DRX permite perceber as reações de hidratação, através da quantificação das fases presentes nas argamassas.

Dos resultados em geral paras as fases formadas na hidratação das formulações em estudo, tendo em conta o tempo de cura das formulações no qual foram realizadas as análises, sobressai o efeito do formiato de cálcio como acelerador das reações de hidratação na formulação com cimento Portland e cinzas de biomassa.

5-Conclusões gerais

O cimento Portland é o principal ligante utilizado na formulação das argamassas, sendo que a sua produção está associada a uma grande libertação de gases com efeito estufa. O estudo da substituição parcial do cimento Portland por cinzas de biomassa na formulação de argamassas tem sido alvo de estudos e revela reações de hidratação mais lentas, ainda que possíveis de atingir ao fim de um tempo mais longo, comparativamente com formulações puras de cimento Portland.

Este trabalho foi realizado no sentido de avaliar o impacto da adição de formiato de cálcio como acelerador das reações de hidratação de argamassa com cimento Portland e cinzas de biomassa, de forma a compensar os atrasos verificados.

Na avaliação do tempo de presa, o formiato de cálcio proporcionou tempos de presa inferiores, em relação às formulações que não apresentam este na sua composição, revelando o efeito acelerador do processo de hidratação.

No estudo das propriedades mecânicas das formulações em estudo, a adição de formiato de cálcio nas formulações que apresentam cinzas de biomassa revelou os melhores resultados. Nos testes de resistência à tração perpendicular foram obtidos melhores resultados na OPC35Lf do que na OPC35L, ao longo dos tempos de cura, relevando que a adição deste tem o efeito acelerador da hidratação. Ainda assim, quando em comparação com a OPC100, revelou aderências menores para tempos de cura antes dos 28 dias, admitindo-se que o formiato de cálcio só tem o efeito acelerador na hidratação do cimento Portland e não como ativador das cinzas de biomassa. Aos 28 dias todas as formulações apresentavam os requisitos de aderência para serem comercializadas, segundo a Norma EN 12004. Para as condições de cura sobre ação do calor também foi cumprido o valor de aderência para as 3 formulações, sendo que no caso de condições de cura em imersão a OPC35L ficou ligeiramente abaixo do valor de 1 N/mm².

Já nas resistências à compressão a OPC35Lf foi a que obteve os piores resultados, ao contrário da resistência à flexão onde apresentou ser a formulação mais resistente. As formulações com cinzas de biomassa apresentaram resistências à compressão muito baixas em relação à resistência obtida para a formulação com cimento Portland como ligante, podendo este fato estar relacionado alterações a nível das porosidades.

No que concerne à caracterização química das fases, relativas à hidratação do ligante, os resultados obtidos entre as várias técnicas de análise aplicadas foram

concordantes. Entre as formulações com cinza de biomassa, a OPC35Lf foi a que apresentou uma reatividade maior, expressa nas fases hidratadas presentes e identificadas nas análises realizadas por TG/DSC, DSC e DRX. Com a conjugação dos resultados obtidos pelas técnicas de análise, foi possível corroborar o efeito de acelerador do formiato de cálcio em relação ao cimento Portland, mas não como potencial ativador das cinzas de biomassa.

Como trabalhos futuros é sugerido o estudo da retração e da resistência à compressão das formulações com cimento Portland e cinzas de biomassa, onde a adição do formiato de cálcio revelou os piores resultados. O estudo da porosidade nas formulações com cinzas de biomassa poderá ser alvo estudo, de modo a perceber as resistências à compressão observadas. Também o estudo da adição de um agente ativador das cinzas de biomassa é sugerido, com a finalidade de se obter uma argamassa com um comportamento semelhante quando usado o cimento Portland puro, para fases mais prematuras da cura.

Em trabalhos futuros em que sejam aplicadas as análises de TG/DSC e/ou DSC é sugerida a interrupção das reações de hidratação e uma secagem das amostras para que a perda de água indicada nas técnicas de análise não comprometa a interpretação dos picos iniciais obtidos por estas técnicas.

6-Bibliografia

- [1] "Saint Gobain Group," *Saint-Gobain Group*, 2021. [Online]. Available: <https://www.saint-gobain.com/en/group>. [Accessed: 15-Jun-2021]
- [2] "Weber Portugal," *Weber Portugal*, 2021. [Online]. Available: <https://www.pt.weber/conheca-weber>. [Accessed: 15-Jun-2021]
- [3] L. Rodgers, "Climate change: The massive CO2 emitter you may not know about," *BBC News*, 2018. [Online]. Available: <https://www.bbc.com/news/science-environment-46455844>. [Accessed: 15-Jun-2021]
- [4] L. Ribeiro, "O cimento é um dos maiores poluidores do mundo. Porque não podemos de o deixar de usar?," *Visão*, 2019. [Online]. Available: <https://visao.sapo.pt/actualidade/sociedade/2019-08-03-o-cimento-e-um-dos-maiores-poluidores-do-mundo-porque-nao-podemos-deixar-de-o-usar/>
- [5] "EMO," *Mortar*. [Online]. Available: <https://www.euromortar.com/product-range/mortar>. [Accessed: 04-May-2021]
- [6] M. C. Gonçalves and F. Margarido, *Materials for Construction and Civil Engineering*, 1st ed. Lisbon: SpringerInternacional Publishing, 2015.
- [7] E. S. E. 12004-1, "Adhesives for ceramic tiles- Part1: Requiriments, assessment and verification of constancy of performace, classification and marking." 2017.
- [8] A. de Sousa Coutinho, *Fabrico e Propriedades do Betão - Volume 1*, 2ª Ed. Lisboa: Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1988.
- [9] J.Ramalhete, "Desenvolvimento de argamassas com base em novas combinações de ligantes minerais, Dissertação de Mestrado," Universidade de Aveiro, 2017.
- [10] G. Bye, *Portland Cement*, 3rd Ed. London: Institution of Civil Engineers, 2011.
- [11] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd Ed. London, 1997.
- [12] W. Kurdowski, *Cement and Concret Chemistry*, vol. 53, no. 9. Krakow: Springer, 2013.
- [13] P. Chaunsali *et al.*, "Mineralogical and microstructural characterization of biomass ash binder," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 89, pp. 41–51, 2018 [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.011>
- [14] R. C. E. Modolo *et al.*, "Bottom ash from biomass combustion in BFB and its use in adhesive-mortars," *Fuel Process. Technol.*, vol. 129, pp. 192–202, 2015 [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.015>
- [15] Tarelho *et al.*, "Characteristics, Management and Applications of Ashes From Thermochemical Conversion of Biomass To Energy," *World Bioenergy 2012, Confernce Exhib. Biomass Energy*, no. September 2019, pp. 154–163, 2012.
- [16] E. Tkaczewska and J. Małolepszy, "Hydration of coal-biomass fly ash cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 2694–2700, 2009 [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.018>
- [17] "Calcium Formate Production Process," *SIDLEYCHEM*, 2018. [Online]. Available: <https://celluloseether.com/calcium-formate-production-process/>. [Accessed: 06-Jul-2021]

- [18] "Formiato de cálcio," *PubChem*. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Calcium-formate>. [Accessed: 06-Jul-2021]
- [19] M. Heikal, "Effect of calcium formate as an accelerator on the physicochemical and mechanical properties of pozzolanic cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 6, pp. 1051–1056, 2004.
- [20] T. Hemalatha, K. Arthi, and M. Mapa, "Effect of calcium formate on hydration mechanism of cement fly ash blends," *ACI Mater. J.*, vol. 116, no. 4, pp. 51–59, 2019.
- [21] E. S. E. 1015-11, "Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar," 2001.
- [22] L. R. B. Martins, "Efeito de cinzas volantes nas fases de hidratação de argamassas-cola, Dissertação de Mestrado," Aveiro, Aveiro, Portugal, 2020.
- [23] E. T. C. C. e Silva, "Estabilidade de fases formadas resultantes da hidratação de cimento de aluminato de cálcio , por adição de outros ligantes minerais, Dissertação de Mestrado," Universidade de Aveiro, 2018.
- [24] H. Ye, C. Cartwright, F. Rajabipour, and A. Radlińska, "Understanding the drying shrinkage performance of alkali-activated slag mortars," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 76, pp. 13–24, 2017.
- [25] A. E. Al-Salami, M. A. Ahmed, A. Al-Hajry, and S. Taha, "Differential scanning calorimetry study of ordinary portland cements mixed with fly ash and slag," *AIP Conf. Proc.*, vol. 748, no. April 2005, pp. 182–190, 2005.
- [26] W. Sha and G. B. Pereira, "Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 23, no. 6, pp. 455–461, 2001.
- [27] I. Barauskas, R. Kaminskas, and L. Liaudanskyte, "Influence of pozzolana additive on portland cement in chloride and sulfate environment at low temperature," *Ceram. - Silikatų*, vol. 58, no. 2, pp. 138–144, 2014.
- [28] N. C. Collier, "Transition and decomposition temperatures of cement phases - a collection of thermal analysis data," *Ceram. - Silikatų*, vol. 60, no. 4, pp. 338–343, 2016.
- [29] M. Heikal, H. El-Didamony, and M. S. Morsy, "Limestone-filled pozzolanic cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 30, no. 11, pp. 1827–1834, 2000.
- [30] S. Zhutovsky and A. Shishkin, "Recycling of hydrated Portland cement paste into new clinker," *Constr. Build. Mater.*, vol. 280, 2021.

7-Apêndice

7.1-Apêndice A

Na Tabela A.1 apresenta-se a composição das cinzas de biomassa em teor dos óxidos, obtida por FRX.

Tabela A.1-Composição química das cinzas de biomassa, através de FRX

Óxidos	%
<i>F</i>	0,07
<i>Na₂O</i>	1,12
<i>MgO</i>	2,90
<i>Al₂O₃</i>	12,4
<i>SiO₂</i>	36,4
<i>P₂O₅</i>	1,43
<i>SO₃</i>	2,62
<i>Cl</i>	1,09
<i>K₂O</i>	5,46
<i>CaO</i>	21,9
<i>TiO₂</i>	0,73
<i>Cr</i>	0,04
<i>MnO</i>	0,56
<i>Fe₂O₃</i>	5,28
<i>Zn</i>	0,02
<i>Rb</i>	0,02
<i>Sr</i>	0,06
<i>Zr</i>	0,03
<i>Ba</i>	0,04

Na Tabela A.2 apresenta-se a composição química das escórias em teor dos óxidos, presentes nas formulações PC35L e PC35Lf.

Tabela 11

Óxidos	%
CaO	42,9
SiO_2	38,0
Al_2O_3	10,8
MgO	6,6
Fe_2O_3	0,7
TiO_2	0,7
SO_3	0,1
S^{2-}	0,7
Na_2O	0,28
K_2O	0,35
Na_2O éq.	0,51
Cl^-	0,01

7.2-Apêndice B

Neste apêndice são apresentados os resultados obtidos nos testes de tração perpendicular.

Na Tabela B.1 estão os valores obtidos nos ensaios de aderências das 3 formulações em estudo.

Tabela B.1-Valores obtidos no teste de aderências para as 3 formulações em estudo, nas diferentes condições de cura

Tempo de cura (dias)	Formulação								
	PC100			PC35L			PC35Lf		
	Aderência (N/mm ²)			Aderência (N/mm ²)			Aderência (N/mm ²)		
1	0,35	0,34	0,35	0,13	0,12	0,14	0,27	0,27	0,28
3	1,06	1,08	1,08	0,47	0,46	0,48	0,69	0,65	0,74
7	1,75	1,75	1,76	1,08	1,06	1,1	1,26	1,25	1,26
14	2,05	2,05	2,05	1,25	1,27	1,24	1,53	1,52	1,54
28	1,34	1,34	1,35	1,45	1,42	1,48	1,64	1,64	1,63
60	1,54	1,55	1,54	1,48	1,47	1,46	1,46	1,48	1,48
Imersão	1,34	1,35	1,34	1	0,99	0,99	1,02	1,06	1,04
Calor	1,97	1,97	1,96	1,13	1,12	1,14	1,3	1,31	1,3

Na Tabela B.2 estão os valores médios e erros associados, determinados para os ensaios de aderências das 3 formulações em estudo.

Tabela B.2-Valor médio e erro associado das aderências das formulações em estudo, nos diferentes tempos de cura

Tempo de cura (dias)	Formulação								
	PC100			PC35L			PC35Lf		
	Valor médio (N/mm ²)	Desvio (N/mm ²)	Erro (N/mm ²)	Valor médio (N/mm ²)	Desvio (N/mm ²)	Erro (N/mm ²)	Valor médio (N/mm ²)	Desvio (N/mm ²)	Erro (N/mm ²)
1	0,35	0,0047	0,0027	0,13	0,0082	0,0047	0,27	0,0047	0,0027
3	1,08	0,0094	0,0054	0,47	0,0082	0,0047	0,69	0,037	0,021
7	1,75	0,0047	0,00272	1,08	0,016	0,0094	1,26	0,0047	0,0027
14	2,05	0	0	1,25	0,013	0,0072	1,53	0,0082	0,0047
28	1,34	0,0047	0,0027	1,45	0,025	0,014	1,64	0,0047	0,0027
60	1,54	0,0047	0,0027	1,48	0,0082	0,0047	1,48	0,0094	0,0054
Imersão	1,34	0,0047	0,0027	0,99	0,0047	0,0027	1,04	0,016	0,0094
Calor	1,97	0,0047	0,0027	1,13	0,0082	0,0047	1,30	0,0047	0,0027

7.3-Apêndice C

Neste apêndice são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de retração dos provetes, para as diferentes formulações em estudo.

Na Tabela C.1 estão os valores registados para a retração dos provetes.

Tabela C.1-Retração dos provetes das diferentes formulações nos diferentes tempos de cura

Retração (mm/m)/dia	Formulação		
	PC100	PC35L	PC35LF
7	0,681	0,906	1,631
14	1,125	1,338	2,081
28	1,088	1,325	2,031
60	1,85	1,825	1,831

7.4-Apêndice D

Neste apêndice são apresentados os resultados obtidos na determinação da massa dos provetes e a respetiva variação mássica, para as diferentes formulações em estudo.

Na Tabela D.1 estão as massas dos provetes registadas ao longo do tempo.

Tabela D.1-Massa dos provetes das diferentes formulações nos diferentes tempos de cura

Tempo (dias)	Massa PC100 (g)	Massa PC35L (g)	Massa PC35Lf (g)
inicial (pós desmoldar)	401,3	375,7	371,8
7	378,9	340,8	337,8
14	378,14	340,57	337,58
28	378,61	341,22	338,4
60	380,14	342,76	339,89

Na Tabela D.2, são apresentadas as variações de massa dos provetes ao longo do tempo.

Tabela D.2-Varição % da massa dos provetes das diferentes formulações nos diferentes tempos de cura

Tempo (dias)	% variação massa PC100	% variação massa PC35L	% variação massa PC35Lf
7	5,6	9,3	9,1
14	5,77	9,34	9,2
28	5,65	9,17	8,98
60	5,27	8,76	8,58

7.5-Apêndice E

Neste apêndice são apresentados os termogramas de TG/DSC no tempo de cura de 28 dias.

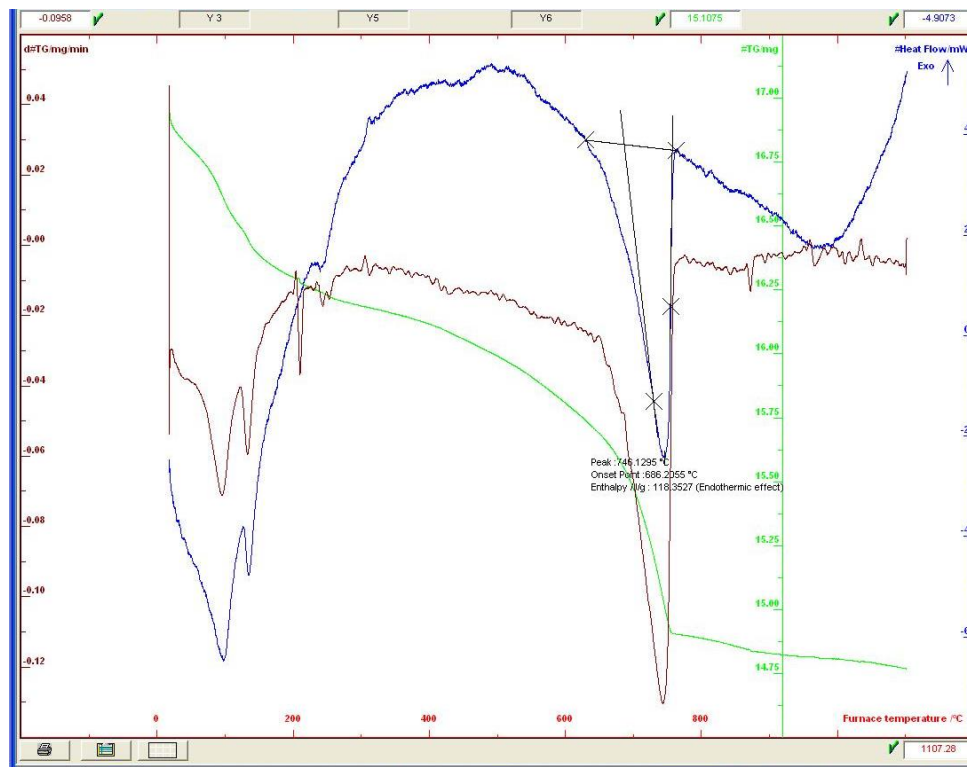


Figura E.1-TG/DSC obtido para a PC100 aos 28 dias de cura

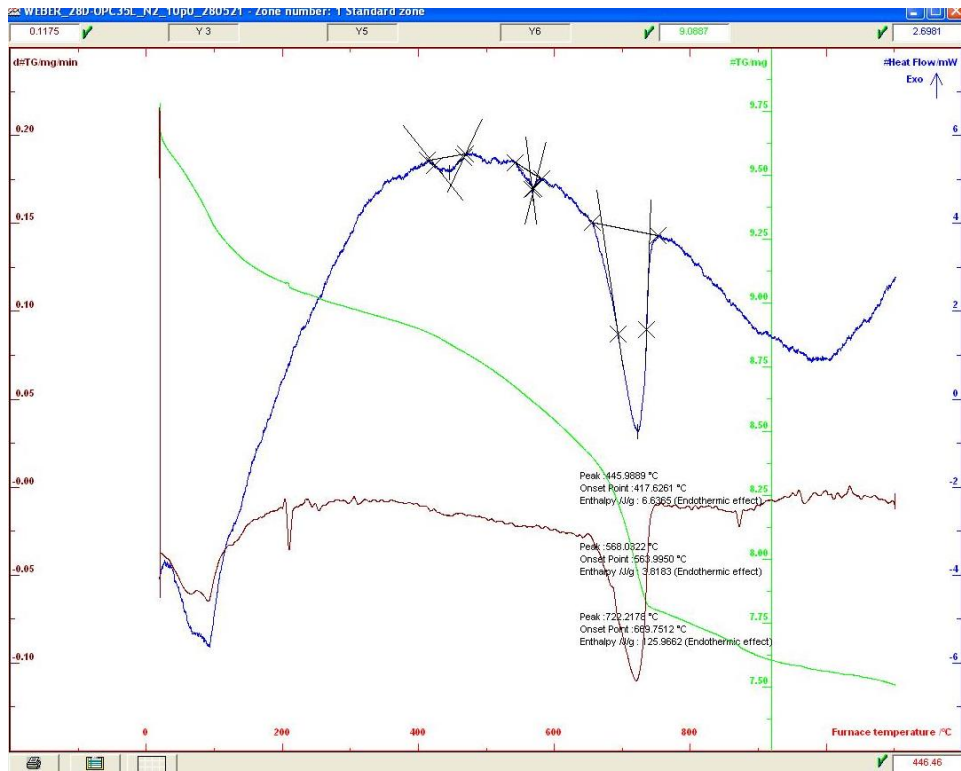


Figura E.2-TG/DSC obtido para a PC35L aos 28 dias de cura

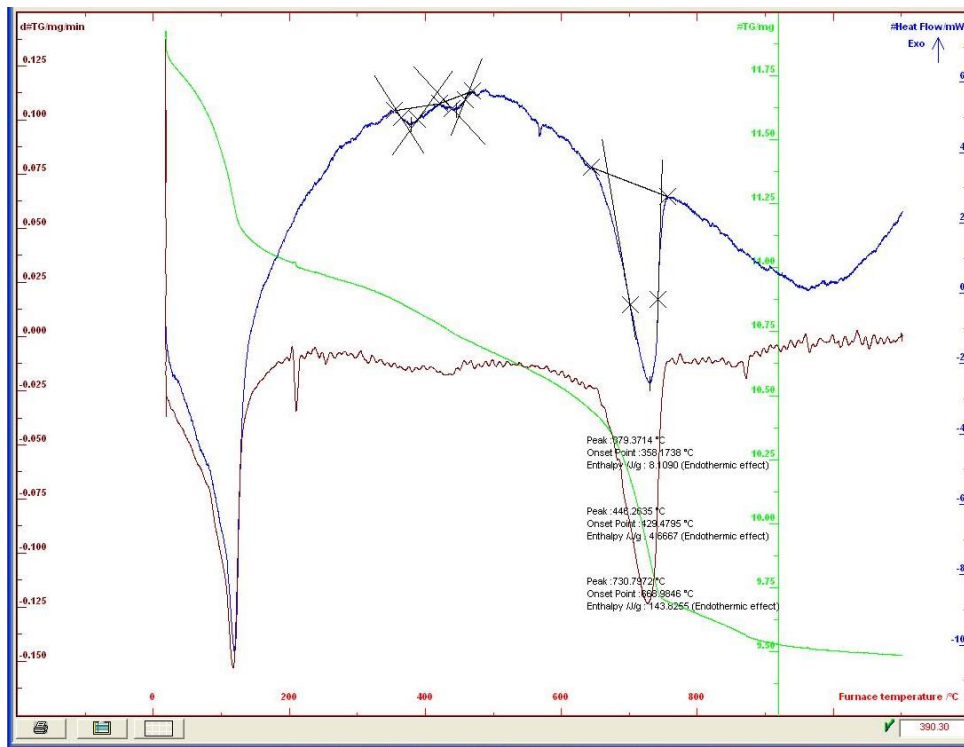


Figura E.3-TG/DSC obtido para a PC35Lf aos 28 dias de cura

7.6-Apêndice F

Neste apêndice são apresentados os resultados obtidos nas análises de DRX.

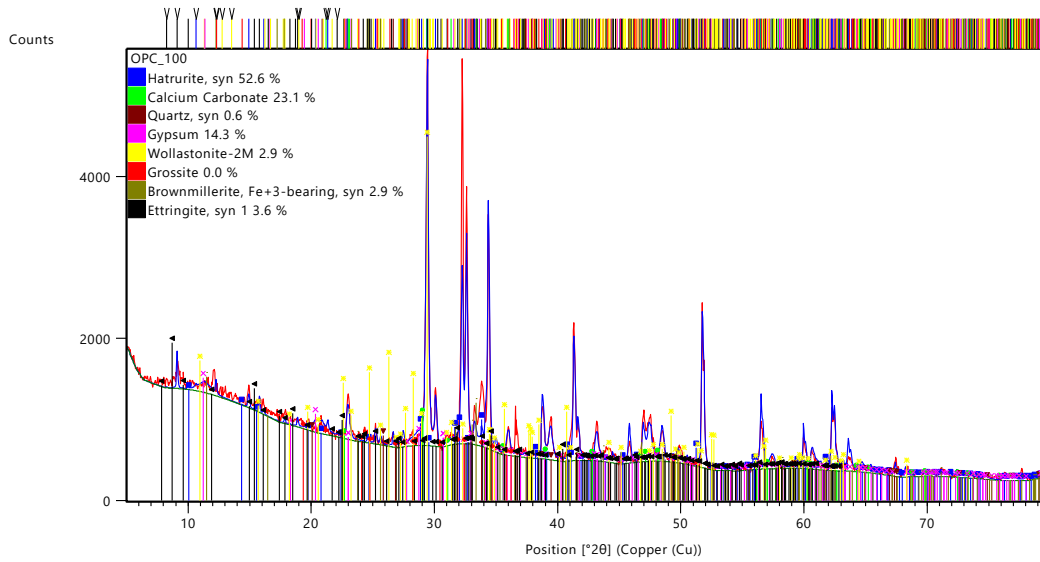


Figura F.1-Difratograma obtido para PC100 aos 7 dias de cura

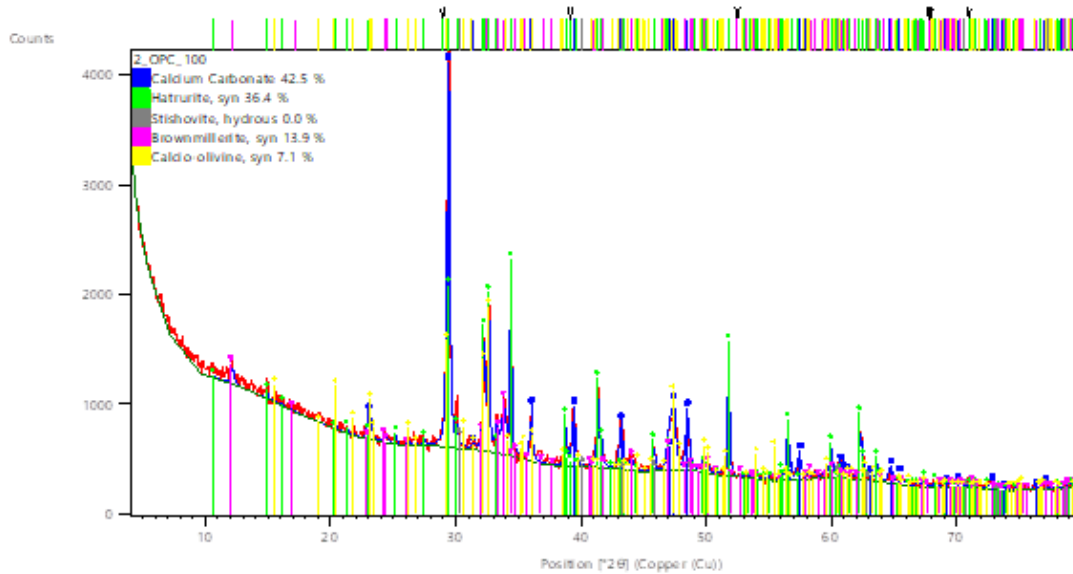


Figura F.2-Difratograma obtido para PC100 aos 85 dias de cura

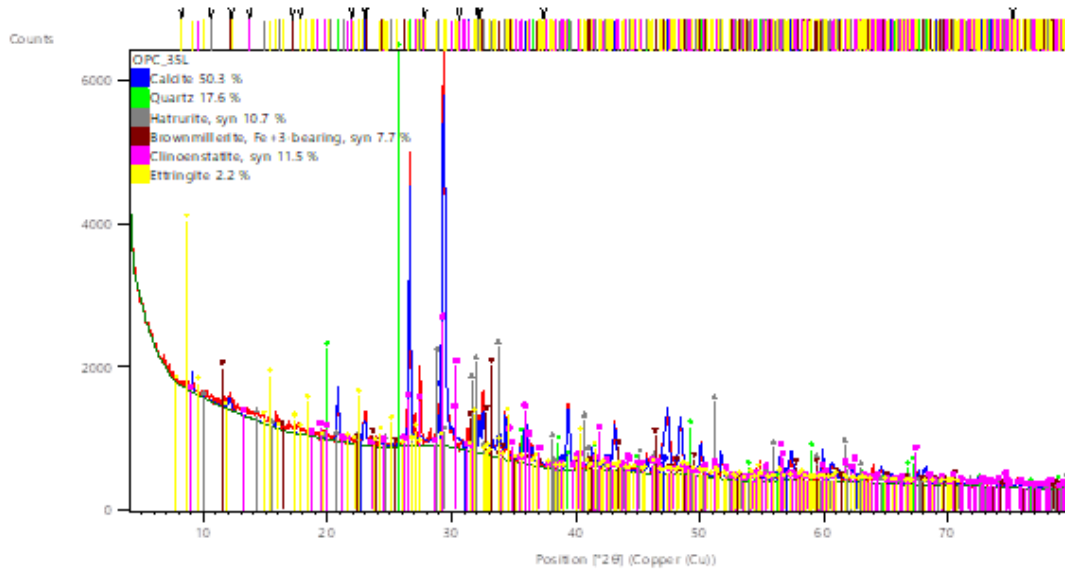


Figura F.3-Difratograma obtido para PC35L aos 88 dias de cura

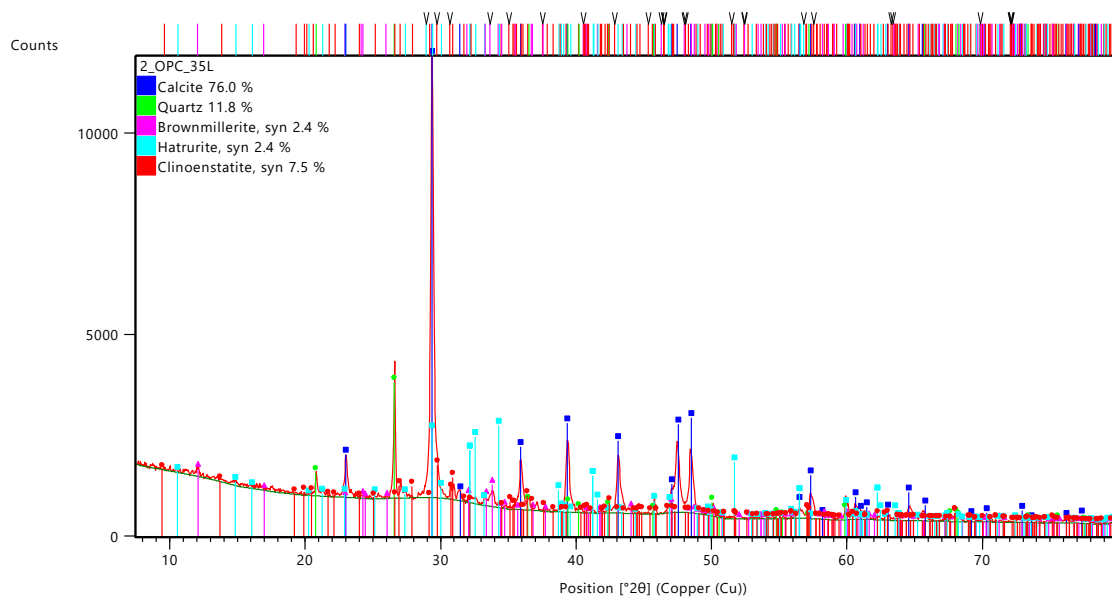


Figura F.4-Difratograma obtido para PC35L aos 88 dias de cura

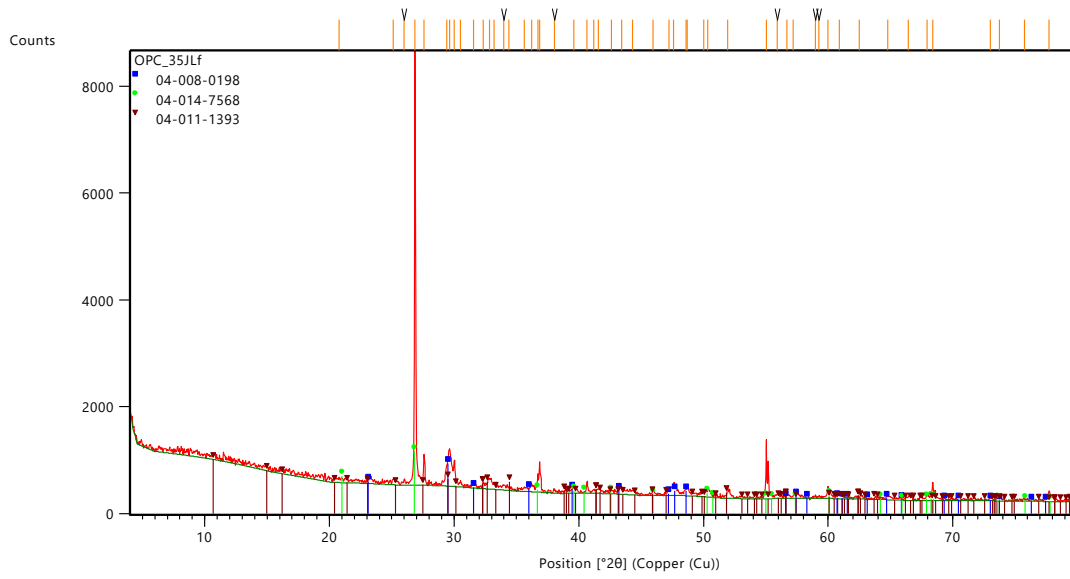


Figura F.5-Difratograma obtido para PC35Lf aos 89 dias de cura

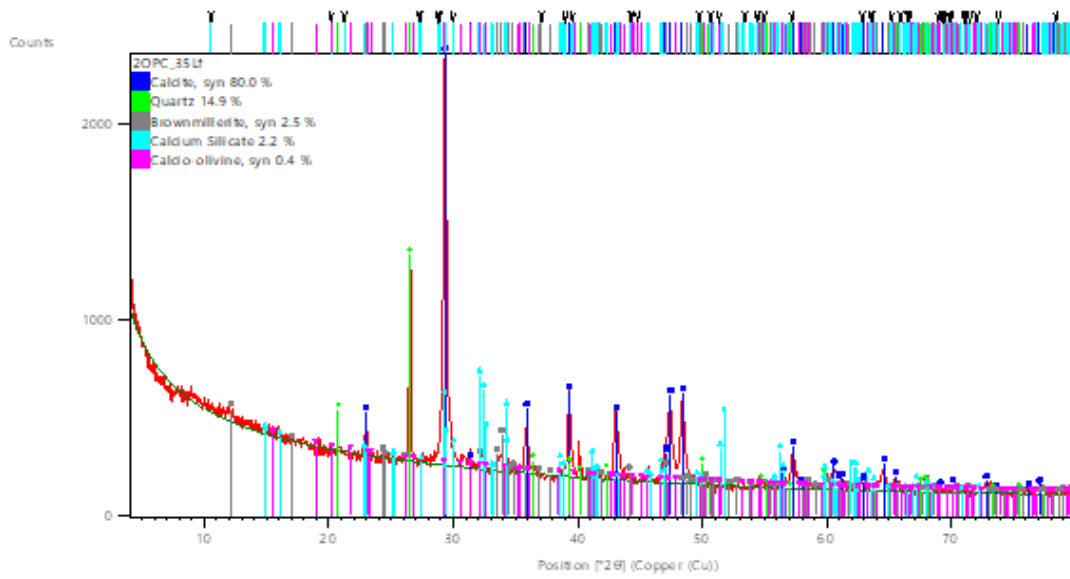


Figura F.6-Difratograma obtido para PC35Lf aos 89 dias de cura

Na Tabela F.1 estão apresentadas as percentagens das fases detetadas, nas 3 formulações, na análise de DRX.

Tabela F.1-Percentagem mássica das fases determinadas por DRX, para as diferentes formulações nos tempos de cura de 7 e superior a 60 dias

	Tempo cura (d)	PC100		PC35L		PC35Lf	
		7	>60	7	>60	7	>60
Alite	Ca_3SiO_5	52,6%	36,4%	10,7%	2,4%		-
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	23,1%	42,5%	50,3%	76%	29%	80%
Quartzo	SiO_2	0,6%	-	17,6%	11,8%		14,9%
Gesso	$CaSO_4 - 2 H_2O$	14,3%	-	-			-
Wollastonite	$CaSiO_3$	2,9%	-	-			-
Grossite	$CaAl_4O_7$	0%	-	-	-	-	-
Brownmillerite	$Ca_2(Al, Fe)_2O_5$	2,9%	13,9%	7,7%	2,4%	-	2,5%
Etringite	$(CaO)_3(Al_2O_3)_3(CaSO_4)_3 \cdot 32H_2O$	3,6%	-	2,2%	-	-	-
Stishovite	SiO_2	-	0%	-	-	-	-
Calcio-olivine	Ca_2SiO_4	-	7,1%	-	-	-	0,4%
Clinoenstatite	$MgSiO_3$	-	-	11,5%	7,5%	-	-
Silicato de cálcio	Ca_3SiO_5	-	-	-	-	-	2,2%
Óxido de sílica	SiO_2	-	-	-	-	44%	-
Óxido de silicatos de cálcio	Ca_3SiO_4	-	-	-	-	27%	-