

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Raquel Lopes Caracitas

**OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO
CIMENTO RUMO À NEUTRALIDADE
CARBÓNICA**

ESTÁGIO NA CIMPOR, SOUSELAS

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia
Química orientada pelo Engenheiro João Pedro Rolim Redondo
Fernandes e Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães
apresentada ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade
de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra**

Setembro de 2022

Raquel Lopes Caracitas

OTIMIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO CIMENTO RUMO À NEUTRALIDADE CARBÓNICA

ESTÁGIO NA CIMPOR, SOUSELAS

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo Engenheiro João Rolim Fernandes e Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e apresentada ao Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

Supervisores:

Engenheiro João Rolim

Professora Doutora Luísa Durães

Instituições:

Cimpor - Indústria de Cimentos, S.A., Centro de Produção de Souselas, Coimbra

FCTUC – Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra, setembro 2022



UNIVERSIDADE D
COIMBRA



CINNPOR

A autora desta dissertação de mestrado deixa o seu especial agradecimento à empresa Cimpor, Centro de Produção de Souselas, pela possibilidade de concretizar este estágio curricular e a todas as pessoas que se disponibilizaram e colaboraram para que a sua realização fosse possível.

*“When you have a cement commitment behind
your dreams, nothing will stop you”*

-John Di Lemme

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero deixar o meu especial agradecimento à Professora Doutora Luísa Durães, por toda a ajuda que me deu, pela disponibilidade, pelos conselhos e partilha, não só enquanto a minha orientadora da dissertação, mas também como Professora ao longo dos últimos 5 anos do curso de Engenharia Química.

Um agradecimento especial ao Engenheiro João Rolim por ser meu orientador e por me ter dado a oportunidade de realizar a minha dissertação de mestrado numa empresa de renome, pela qual tenho muita estima: a Cimpor. Um obrigada pelos ensinamentos, experiência e pelos desafios propostos. À Engenheira Telma Rocha, um obrigada pelo acompanhamento ao longo dos vários meses que passei na Cimpor e pelos ensinamentos transmitidos.

Entre todos aqueles que se cruzaram no meu caminho e deram o seu contributo de alguma forma no Laboratório de Qualidade e Laboratório de Processo e Ambiente da Cimpor, quero deixar o meu especial agradecimento à Engenheira Joana Ferraz e oficiais de laboratório João Almeida, Pedro Guerra, Tiago Rodrigues e Rui Lebre pelo acolhimento, companheirismo, apoio, ensinamentos e partilha desde o primeiro dia.

À empresa Cimpor, Centro de Produção de Souselas pela oportunidade e possibilidade de ter um contacto mais próximo com a realidade fabril de uma indústria em laboração contínua.

À minha irmã gémea, Rafaela, pelo apoio e amor incondicional, por ser a minha força e pilar e nunca deixar de acreditar em mim, pois isto não teria sido possível sem ela, o meu mais especial obrigada.

Aos meus pais por me terem dado a oportunidade de ter uma formação superior e por me terem apoiado ao longo do meu percurso académico, o meu muito obrigada.

Aos meus avós, que são a razão pela qual luto para alcançar os meus objetivos e sonhos porque sei que os deixarei orgulhosos, o meu mais especial obrigada.

Um agradecimento especial a quem me acompanhou durante a realização da tese nos últimos meses, ao Hugo por partilhar comigo todos os momentos bons e menos bons e aos colegas da Academia Cimpor pela ajuda e companhia.

Por último, ao Gang do Uno e à minha família de praxe um especial obrigada, pois os últimos 5 anos não fariam sentido sem eles.

Resumo Executivo

A indústria de cimento contribui ativamente para o desenvolvimento de um país pois permite a construção de diversas infraestruturas. Esta utiliza recursos e energia para a produção de clínquer (elemento principal) e recorre à descarbonatação de calcário, pelo que pode associar-se a problemas ambientais, como por exemplo a emissão de CO₂. Assim, aposta-se cada vez mais na sua substituição, utilizando-se materiais cimentícios complementares. A presente Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química tem como objetivo perceber a influência de aditivos do cimento nas propriedades físico-químicas e mecânicas de argamassas, de modo a otimizar as suas características, rumo à neutralidade carbónica. Esta foi desenvolvida na modalidade de estágio curricular na Cimpor, Indústria de Cimentos S.A, especificamente no Centro de Produção de Souselas, Coimbra (CPS).

Foram criadas 4 misturas (RC2, RC3, RC4 e RC5) com o cimento base (RC1) e diferentes percentagens de aditivo. Da realização dos ensaios de carácter químico, foi possível verificar que o aditivo é constituído por compostos siliciosos que não se dissolvem, o que provocou um aumento dos resíduos insolúveis à medida que a percentagem de aditivo aumenta nas misturas. O teor de CaO, cal livre, cloretos e compostos maioritários do cimento, com a exceção do composto alite (C₃S), diminuíram, devido à redução de clínquer. As misturas apresentaram um aumento da fase amorfa, pois o aditivo é maioritariamente amorfo (80%).

Os ensaios de carácter físico permitiram verificar que o aditivo apresenta o menor valor de massa volúmica, provocando uma diminuição da densidade das misturas. O aditivo apresentou o maior valor de *Blaine* e conclui-se que este método não é o mais adequado para pós com um *Blaine* mais elevado do que o cimento. O resíduo de peneiração foi controlado para apresentar o valor pretendido (~11%). A análise granulométrica demonstrou que todas as misturas seguiram o mesmo comportamento da curva de distribuição granulométrica do aditivo, devido ao facto de as misturas não terem sido moídas depois de criadas, pelo que não houve uma uniformidade da distribuição granulométrica. Houve um aumento do tempo de início de presa em função do aumento do teor de aditivo e, conseqüentemente um aumento do espalhamento, uma vez que este é constituído por partículas esféricas impermeáveis que não absorvem tanta água, pelo que não “prendem” facilmente, provocando uma maior fluidez da argamassa fresca.

Relativamente à resistência à compressão, aos 2 e 28 dias, esta diminuiu com o aumento do teor de aditivo. As argamassas curadas das misturas RC3, RC4 e RC5, apresentaram um

aumento do crescimento da resistência dos 2 para os 7 dias. Aos 7 dias atingiram-se resistências equivalentes pois os produtos da reação do cimento com aditivo formam uma maior quantidade de alite hidratada, principal responsável pela resistência nos primeiros dias de cura.

Foi avaliado o efeito do grau de moagem das misturas nas propriedades das argamassas, através de ensaios físico-químicos e mecânicos. Verificou-se que as misturas RC3 e RC4 alcançaram ganhos nas resistências à compressão. Da análise económica associada à redução de clínquer e custo de energia, para uma produção anual de 250 mil toneladas, a poupança traduziu-se em 340 e 510 mil euros para a mistura RC3 e para a mistura RC4, respetivamente. Assim, a utilização de aditivos é benéfica no que diz respeito à vertente económica e ambiental, uma vez que há redução do composto que mais encarece o processo, o clínquer, e redução de emissões de CO₂.

Palavras-chave: Cimento, clínquer, aditivo, substituição, moagem.

Abstract

The cement industry actively contributes to the development of a country as it allows the construction of various infrastructures. This uses resources and energy to produce clinker (the main element) and uses limestone decarbonation, which can be associated with environmental problems, such as the emission of CO₂. Thus, there is an increasing interest on its replacement, using complementary cementitious materials. This Master's Dissertation in Chemical Engineering aims to understand the influence of cement additives on the chemical, physical and mechanical properties of mortars, in order to optimize their characteristics, towards carbon neutrality. This was developed as a curricular internship at CIMPOR, Indústria de Cimentos S.A, specifically at the Souselas Production Center, Coimbra (CPS).

Four mixtures (RC2, RC3, RC4 and RC5) were created with the base cement (RC1) and different percentages of additive. By carrying out the chemical tests, it was possible to verify that the additive consists of siliceous compounds that do not dissolve, which caused an increase in insoluble residues as the percentage of additive increases in the mixtures. The content of CaO, free lime, chlorides and major compounds in the cement, except for the alite (C₃S) compound, decreased due to the reduction of clinker. The mixtures showed an increase in the amorphous phase since the additive is mostly amorphous (80%).

From the physical tests, it was observed that the additive has the lowest density value, causing a decrease in the density of the mixtures. The additive showed the highest *Blaine* value, and it is concluded that this method is not the most suitable for powders with a higher *Blaine* than cement. The sieve residue was controlled to give the target value (~11%). The granulometric analysis showed that all the mixtures followed the same behaviour of the additive curve, because the mixtures were not ground after they were created, so there was no uniformity in the granulometric distribution. There was an increase in the setting time as a function of the increase in the additive content and, consequently, an increase in spreading, since the additive is made of spherical impermeable particles that do not absorb much water, so the setting time is longer, causing greater fluidity of fresh mortar.

Regarding the compressive strength, at 2 and 28 days, it decreased with the increase in the additive content. The cured mortars of the mixtures RC3, RC4 and RC5, showed an increase in strength growth from 2 to 7 days. At 7 days, equivalent strengths were reached because the products of the cement reaction with the additive form a greater amount of hydrated alite (C₃S), main responsible for the compressive strength in the first days of curing.

The effect of the degree of grinding of the mixtures on the properties of the mortars was evaluated through physical-chemical and mechanical tests. It was found that the ground RC3 and RC4 mixtures gain in compressive strength. From the economic analysis associated with clinker reduction and energy costs, for an annual production of 250 thousand tons, the savings translated into 340 and 510 thousand euros for RC3 and RC4 mixtures, respectively. Thus, the use of additives is beneficial in terms of economic and environmental aspects, since there is a reduction in the compound that makes the process more expensive, clinker, and a reduction in CO₂ emissions.

Keywords: Cement, clinker, additive, replacement, grinding.

Índice

Introdução	1
Fundamentos teóricos	5
2.1 Produção de cimento em Portugal e no mundo	5
2.2 Processo de fabrico	8
2.3 Zonas do processo com maior impacto ambiental.....	10
2.4 Definição, composição e tipos de cimentos.....	13
2.5 Cura das argamassas	16
2.6 Tipos de aditivos	18
Procedimento experimental.....	23
3.1 Materiais e descrição da composição das amostras	23
3.2 Ensaio químicos	26
3.2.1 Determinação da perda ao fogo.....	26
3.2.2 Determinação da fluorescência de raios-X.....	26
3.2.3 Determinação dos constituintes do cimento.....	27
3.2.4 Determinação do resíduo insolúvel em ácido clorídrico e carbonato de sódio.....	28
3.2.5 Determinação da cal livre.....	29
3.2.6 Determinação de cloretos	30
3.2.7 Estudo cristalográfico.....	32
3.3. Ensaio físicos e mecânicos	32
3.3.1 Determinação da massa volúmica	32
3.3.2 Teste de <i>Blaine</i>	33
3.3.3 Determinação do resíduo de peneiração.....	34
3.3.4 Análise granulométrica	34
3.3.5 Determinação do tempo de presa e teste de expansibilidade	35
3.3.6 Determinação do espalhamento em argamassa pelo método de IOL 705 <i>Flow Table</i>	37

3.3.7 Determinação de resistências mecânicas	39
3.4 Moagem das amostras	40
3.5 Análise económica	40
Apresentação e discussão dos resultados	41
4.1 Ensaio químicos.....	41
4.1.1 Resultados da determinação dos constituintes do cimento.....	41
4.1.2 Resultados da perda ao fogo, resíduo insolúvel, fluorescência de raios-X, cal livre e cloretos para o cimento base, aditivo e misturas	43
4.1.3 Resultados do estudo cristalográfico	48
4.2 Ensaio físicos e mecânicos	49
4.2.1 Resultados da massa volúmica, teste de <i>Blaine</i> e resíduo de peneiração	49
4.2.2 Resultados da análise granulométrica.....	51
4.2.3 Resultados do tempo de presa e teste de expansibilidade.....	53
4.2.4 Resultados do espalhamento em argamassa	55
4.2.5 Resultados das resistências mecânicas	56
4.3 Efeitos do grau de moagem.....	58
4.3.1 Análise química	59
4.3.2 Análise granulométrica.....	60
4.3.3 Resistências mecânicas.....	62
4.3.4 Análise económica.....	63
Conclusões e sugestões de trabalho futuro	67
5.1 Conclusões.....	67
5.2 Sugestões de trabalho futuro	70
Bibliografia	71
Anexos	75
Anexo A – Processo de produção de cimento na Cimpor.....	75

Anexo B - Requisitos mecânicos e físicos da resistência à compressão, tempo de início de presa e expansibilidade.	76
Anexo C – Análise DRX	77
Anexo D – Ensaio da massa volúmica e teste de <i>Blaine</i> para as misturas	80
Anexo E – Análise granulométrica	81
Anexo F - Tempo de início e fim de presa e teste de expansibilidade.....	86
Anexo G - Espalhamento em argamassas	88
Anexo H - Ensaio físico de resistência à flexão e à compressão	89
Anexo I – Análise química das misturas RC3 e RC4 iniciais e para moer.....	92
Anexo J – Análise granulométrica das misturas moídas	93
Anexo K - Ensaio físico de resistência à flexão e à compressão das misturas moídas	95
Anexo L – Análise económica.....	98

Lista de tabelas

Tabela 1. Aspectos ambientais significativos na zona da pedreira e da fábrica no CPS (adaptado da ref. 19).....	11
Tabela 2. Normas da composição de cada produto da família dos cimentos produzidos na Cimpor, em base sem gesso (adaptado da ref. 20).	15
Tabela 3. Efeito da sílica de fumo na resistência de argamassas (adaptado de ref. 28).	21
Tabela 4. Composição do cimento base e de cada mistura na base sem gesso.	24
Tabela 5. Ensaio físico-químico e mecânico aos quais o cimento base, aditivo e misturas foram submetidos, e o estado em que se realizaram.....	25
Tabela 6. Constituintes, em base sem gesso, do cimento base e das amostras.....	41
Tabela 7. Resíduo insolúvel de cada amostra obtido por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO ₃) para o cimento base e cada uma das misturas, bem como a variação entre cimento base e misturas.	42
Tabela 8. Ensaio químico de perda ao fogo (PF), resíduo insolúvel (R.I), cal livre, cloretos e composição por fluorescência de raios-X, de cada mistura, do cimento base e do aditivo e variação entre o cimento base e cada uma das misturas.	44
Tabela 9. Valores do histórico do CPS para o cimento industrial com o aditivo em estudo, relativamente à perda ao fogo (PF), SO ₃ , cal livre, resíduo insolúvel (R.I) e cloretos.....	45
Tabela 10. Resultados dos ensaios de massa volúmica, Blaine e resíduo de peneiração de 45 µm para o cimento base, misturas e aditivo, bem como as respetivas variações relativamente ao cimento base.	49
Tabela 11. Tamanhos da distribuição de partículas d ₁₀ , d ₅₀ e d ₉₀ e área específica para o cimento base, misturas e aditivo, bem como os respetivos desvios padrões (DP).....	52
Tabela 12. Modas e respetivos desvios padrão para o cimento base, as misturas e o aditivo. .	52
Tabela 13. Tempo de início e fim de presa, água de pasta e a expansibilidade para as pastas obtidas com o cimento base e cada uma das misturas, e variação entre o cimento base e cada uma das misturas.	54
Tabela 14. Espalhamento em argamassa para o cimento base, para cada uma das misturas e para o aditivo.	55
Tabela 15. Constituintes, em base sem gesso, das misturas RC3 e RC4 anteriores e novas (pré-moagem), bem como a variação entre elas.....	59

Tabela 16. Tamanhos da distribuição de partículas d_{10} , d_{50} e d_{90} , área específica e modas com os respectivos desvios padrão (DP), para as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas.	61
Tabela 17. Custo de produção de clínquer e das matérias-primas necessárias à produção do cimento.....	63
Tabela 18. Resíduo de peneiração a 45 μm , resistências à compressão aos 28 dias e custo de produção para os 3 cenários descritos.....	64
Tabela 19. Custo associado às matérias-primas que constituem cada mistura, tal qual e após a redução de clínquer.	65
Tabela 20. Consumo energético e custo relativo à energia consumida ao moer as misturas RC3 e RC4 tal qual e após a redução de clínquer.	66
Tabela B.1 Requisitos mecânicos e físicos expressos como valores característicos especificados (adaptado de ref. 20).....	76
Tabela C.1 Constituintes das misturas RC2, RC3, RC4 e RC5 obtidas através do método de difração de raios-X.....	77
Tabela D.1. Ensaio da massa volúmica para as misturas RC2, RC3, RC4 e RC5 no seu estado original.....	80
Tabela D.2. Ensaio do teste de <i>Blaine</i> para as misturas RC2, RC3, RC4 e RC5, bem como a porosidade considerada.....	80
Tabela E.1. Volume das partículas em função do seu tamanho do cimento base e da mistura RC2.....	81
Tabela E.2. Volume das partículas em função do seu tamanho da mistura RC3 e RC4.....	82
Tabela E.3. Volume das partículas em função do seu tamanho da mistura RC5 e aditivo.....	83
Tabela E.4. Ensaio de distribuição do tamanho das partículas para o cimento base e misturas RC2 e RC3, com a média e o desvio-padrão (DP).....	84
Tabela E.5. Ensaio de distribuição do tamanho das partículas para as misturas RC4 e RC5 e aditivo com a média e o desvio-padrão (DP).....	85
Tabela F.1. Composição das pastas do cimento para realização do ensaio de tempo de início e fim de presa para o cimento base e as misturas.....	86
Tabela F.2. Ensaio do tempo de presa para as pastas frescas obtidas com o cimento base e as misturas.....	86

Tabela F.3. Ensaio do teste de expansibilidade para as pastas frescas obtidas com o cimento base e as misturas.....	87
Tabela G.1. Medições do espalhamento em argamassa para as argamassas em estado fresco obtidas com o cimento base e misturas.....	88
Tabela H.1. Ensaio físico de resistência à flexão das argamassas curadas obtidas com o cimento base e cada mistura.....	89
Tabela H.2. Ensaio físico de resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com o cimento base e cada mistura	90
Tabela H.3. Variação entre as argamassas curadas obtidas com o cimento base e as misturas para os ensaios físicos de resistência à flexão e à compressão.....	91
Tabela H.4. Crescimento ao longo das fases de cura e o rácio R2/R28 para as argamassas curadas obtidas com o cimento base e as misturas para a resistência à flexão e à compressão.....	91
Tabela I.1. Resíduo insolúvel das misturas RC3 e RC4 anteriores e novas pré-moagem, obtido por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO ₃), bem como a variação entre as misturas.....	92
Tabela I.2. Ensaio químico de perda ao fogo e fluorescência de raios-X, bem como a variação entre as misturas RC3 e RC4 anteriores e novas pré-moagem.....	92
Tabela J.1. Volume das partículas em função do seu tamanho das misturas RC3 e RC4 moídas.....	93
Tabela J.2. Ensaio de distribuição do tamanho das partículas para as misturas RC3 e RC4 moídas, com a média e o desvio-padrão (DP).....	94
Tabela K.1. Ensaio físico de resistência à flexão das argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas.....	95
Tabela K.2. Ensaio físico de resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas.....	96
Tabela K.3. Variação entre o cimento base e as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas, para os ensaios físicos de resistência à flexão e à compressão.....	97
Tabela K.4. Crescimento ao longo das fases de cura e o rácio R2/R28 para as argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas para os ensaios físicos de resistência à flexão e à compressão.....	97

Tabela L.1. Composição das misturas RC3 e RC4 tal qual e após redução de clínquer, para uma base de 1 ton.....98

Lista de figuras

Figura 1. Produção de cimento no mundo de 1995 a 2020 em mil milhões de toneladas (adaptada de ref. 14).	5
Figura 2. Produção de cimento a nível mundial no ano de 2018 em milhões de toneladas, por país (adaptado de ref. 13).	6
Figura 3. Produção anual por tipo de produto na indústria de cimento, em milhares de toneladas, em Portugal (adaptado de dados do Instituto Nacional de Estatística).	7
Figura 4. Venda anual por tipo de produto na indústria do cimento em milhares de toneladas (a) e em milhares de euros (b), em Portugal (adaptado de dados do Instituto Nacional de Estatística).	8
Figura 5. Efeito da temperatura de cura (a) e efeito da duração da cura da argamassa na resistência à compressão (b) (adaptada da ref. 24).	17
Figura 6. Resistências à compressão (a) e à flexão (b) em função da idade e da percentagem de incorporação de cinzas volantes no cimento (adaptada da ref. 28).	19
Figura 7. Cimento base após ataque com solução de EDTA (a); cimento base após ataque com ácido nítrico diluído (b); mistura RC2 após ataque com solução de EDTA (c); mistura RC2 após ataque com ácido nítrico diluído (d) após filtração a vácuo.	28
Figura 8. Misturas e cimento base após ataque com etilenoglicol (a); equipamento da Metrohm utilizado para a titulação (b).	30
Figura 9. Equipamento utilizado para a determinação dos cloretos com a amostra do cimento base após titulação (a); quatro misturas antes da titulação potenciométrica (b).	31
Figura 10. Densímetros de Le Châtelier na câmara climática para determinação da massa volúmica.	33
Figura 11. Equipamento para teste de Blaine (permeabilímetro).	33
Figura 12. Granulómetro Alpine LS 200N utilizado para a determinação do resíduo de peneiração.	34
Figura 13. Mastersizer 2000 da Malvern Panalytical com acoplamento do sistema Hydro 2000MU.	34
Figura 14. Sonda normalizada para medição da consistência das pastas.	36
Figura 15. Equipamento para análise de presa da pasta de cimento da Ibertest (a); aparelho de Vicat (b); resultado pós análise com o tempo de início e fim de presa (c).	36

Figura 16. Medição do afastamento relativo das agulhas de Le Châtelier, após submetidas a um banho de água.....	37
Figura 17. Amostra no molde utilizado para a determinação do espalhamento em argamassa (a); amostra após remoção do molde (b); medição do diâmetro da amostra após as 15 pancadas verticais (c).....	38
Figura 18. Equipamento utilizado para medição da resistência à flexão (a) e compressão (b) e aparelho indicador de resistência (c) para a mistura RC4.....	39
Figura 19. Principais constituintes das misturas RC2, RC3, RC4 e RC5 obtidas através da análise por DRX.....	48
Figura 20. Curvas de distribuição granulométrica do cimento base, misturas e aditivo.....	51
Figura 21. Resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com o cimento base (RC1) e misturas (RC2-RC5) em função dos dias de cura (a); crescimento da resistência à compressão ao longo dos estágios cura (b).....	56
Figura 22. Curvas de distribuição granulométrica das misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas.....	60
Figura 23. Resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas em função dos dias de cura (a); crescimento da resistência à compressão ao longo dos estágios cura (b).....	62
Figura A.1 - Etapas do processo de produção de cimento na Cimpor: 1 - Pedreira; 2 – Britagem; 3 – Pré-homogeneização; 4 – Moagem de cru; 5 – Silos de homogeneização; 6 – Torre de ciclones; 7 – Forno Arrefecedor; 8 – Moagem de cimento; 9 – Ensacagem; 10 - Expedição (adaptado de ref. 19).	75
Figura C.1. Difractograma da mistura RC2 obtido pela análise por DRX.....	77
Figura C.2. Difractograma da mistura RC3 obtido pela análise por DRX.....	78
Figura C.3. Difractograma da mistura RC4 obtido pela análise por DRX.....	78
Figura C.4. Difractograma da mistura RC5 obtido pela análise por DRX.....	78
Figura C.5. Difractograma do aditivo obtido pela análise por DRX.....	79

Acrónimos

ACI – *American Concrete Institute*

C₂S – Belite

C₃A – Aluminato tricálcico ou celite

C₃S – Alite

C₄AF – Aluminoferrite tetracálcica ou *brownmillerite*

CSH – Belite e alite hidratados

CH – Hidróxido de cálcio

CDW – *Construction and Demolition Waste*

CEM I – Cimento Portland

CEM II – Cimento Portland de escória

CEM III – Cimento de alto forno

CEM IV – Cimento pozolânico

CEM V – Cimento composto

CEN – Comité Europeu de Normalização

CPS – Centro de Produção de Souselas

DEA – Dietilamina

DP – Desvio-padrão

DRX – Difração de raios-X

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EN – Norma Europeia

EPD – *Environmental Product Declaration*

EUA – Estados Unidos da América

GCCA - *Global Cement and Concrete Association*

IEA – *Internacional Energy Agency*

INE – Instituto Nacional de Estatística

LCA – *Life Cycle Assessment*

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

NP – Norma Portuguesa

PF – Perda ao fogo

SNL – *Société Nouvelle du Littoral*

TEA – Trietanolamina

UNEP – *United Nations Environmental Programme*

Introdução

Em média é produzida por dia uma tonelada de cimento por cada ser humano a nível mundial.¹ Stajanca e Estokova (2012) reportaram que em 2008 existiam cerca de 268 instalações com produção de cimento e clínquer na União Europeia, sendo que para a produção destes produtos recorre-se à queima de combustíveis residuais ou de biomassa.¹ Estas instalações tendem a aumentar devido ao aumento exponencial da urbanização, levando a produção de cimento a constituir um dos setores mais importantes no processo de desenvolvimento de um país.² É através da sua produção que é possível construir estruturas como barragens hídricas, pontes, estradas e ainda prédios e casas.³

O clínquer é o principal elemento produzido aquando do processo de produção de cimento. Este processo consome matérias-primas como calcário e argila², utiliza energia e recorre ao processo de descarbonatação de calcário. À saída do forno de cimento são emitidos alguns compostos como dióxido de carbono (CO₂) proveniente da descarbonatação e substâncias derivadas da queima do combustível.¹

A indústria cimenteira pode representar entre 5 e 7 %⁴ da totalidade de emissões de CO₂ para a atmosfera, de acordo com o balanço publicado na Declaração Ambiental do Produto (EPD – *Environmental Product Declaration*).⁵ No entanto, para além do teor de clínquer variar consoante o cimento que se está a produzir, a quantidade de clínquer incorporado tem um efeito direto nas quantidades de dióxido de carbono emitidas.⁶ Deste modo tem-se vindo a fazer um esforço para reduzir a quantidade de clínquer incorporado de modo a tornar o processo de produção de cimento mais sustentável.

A China, Estados Unidos da América, União Europeia e Índia foram responsáveis por grande parte das emissões de dióxido de carbono em 2013. O aumento da industrialização também provocou um aumento da concentração deste poluente.²

O cimento Portland (CEM I) é o cimento que mais se produz a nível mundial, apresentando um impacto ambiental devido à exploração de matérias-primas naturais que provocam impactos visuais devido à alteração paisagística. Por este motivo, são implementadas medidas de reflorestação que o tentam reverter.⁴

Gera-se também alguma quantidade de resíduos da construção e demolição de cimento pelo que, surgem cada vez mais associações e indústrias que têm como principal objetivo aumentar a reciclagem e reutilização de resíduos de construção em até 70 %.⁷

A Associação Europeia de Cimento “*Cembureau – European Cement Association*”, com sede em Bruxelas, é uma organização que representa a indústria do cimento na Europa onde os membros constituem associações nacionais desta indústria e empresas de cimento da União Europeia, com exceção de países como Malta e Eslováquia, para além da Noruega, Suíça, Turquia e Reino Unido.⁸ A *Cembureau* e as diversas outras partes interessadas na União Europeia têm vindo a adotar medidas, como a elaboração de roteiros e projeções, para perceber de que forma as indústrias de produção de cimento podem alcançar os objetivos estabelecidos no Acordo Climático de Paris e Acordo Verde da União Europeia.⁹ Esta associação tem desenvolvido tecnologias para a substituição de combustíveis fósseis em processos de aquecimento, a fim de melhorar a eficiência energética de fornos para a produção de cimento, na definição de cimentos com teor de clínquer reduzido e até em tecnologias de captura ou armazenamento de carbono.⁸

A avaliação do ciclo de vida (LCA – *Life Cycle Assessment*) tem em vista a redução significativa do impacto ambiental associado à produção de cimento, especialmente a partir de 2030. Esta identifica os “pontos críticos” ambientais e avalia possíveis estratégias de redução de impactos em diversos níveis.⁶

A Agência Internacional de Energia (IEA – *International Energy Agency*) apresenta também medidas que permitem a redução das emissões resultantes da produção de cimento, nomeadamente, explorando a eficiência energética, combustíveis alternativos, substituição de clínquer (uma das tecnologias mais maduras) e também captura e armazenamento de carbono. No entanto, algumas destas medidas apresentam ainda diversas barreiras à sua implementação, tanto a nível técnico como económico.²

Surgem também esforços da *Global Cement and Concrete Association* (GCCA) no sentido da redução do impacto ambiental. Esta associação compromete-se a produzir cimento com neutralidade carbónica até 2050, baseando-se nas medidas e tecnologias já abordadas e, ainda, limitar o aquecimento global a 1.5 °C.¹⁰

Aposta-se cada vez mais na substituição de clínquer na produção de cimento, pelo que, na última década, o teor deste composto tem vindo a diminuir, utilizando-se materiais cimentícios complementares, nomeadamente cinzas volantes, escória ou pozolanas (cinzas de casca de arroz e cinzas vulcânicas).¹ Estas podem ser misturadas com a matéria-prima

permitindo uma redução dos impactos ambientais de dióxido de carbono em 9.1 kg/ton de cimento¹¹, dos custos dos materiais de construção e principalmente da quantidade de clínquer necessária à produção de cimento. Para além disto, apresenta outra vantagem, nomeadamente o desenvolvimento das propriedades funcionais (mecânicas, físicas e químicas) da mistura de cimentos.¹¹ O uso permitido destes aditivos é, normalmente, limitado por padrões específicos de cada país.¹²

Apesar da substituição do clínquer no cimento reduzir os impactos ambientais, é de notar que esta tem, também, impactos no desenvolvimento da resistência do cimento a curto e longo prazo. Assim, os cimentos vão apresentar uma menor resistência ou durabilidade, sendo então necessária uma maior quantidade deste para atingir os mesmos resultados de um cimento com uma maior quantidade de clínquer.⁴

A presente Dissertação de Mestrado tem como objetivo perceber a influência de aditivos nas propriedades físico-químicas e mecânicas de argamassas, de modo a otimizar as suas características, rumo à neutralidade carbónica. Assim, pretende-se determinar a quantidade ótima de substituição de clínquer por aditivos, sem comprometer os requisitos exigidos pelas normas europeias de cimento e contribuir para a redução de possíveis impactos ambientais provocados pela indústria do cimento.

O trabalho foi realizado no âmbito da Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química e foi desenvolvido na modalidade de estágio curricular na Cimpor, Indústria de Cimentos S.A, em particular no Centro de Produção de Souselas, Coimbra (CPS). Este estágio permitiu acompanhar e tomar contacto com a realidade fabril de uma indústria em laboração contínua, o processo de produção de cimento e ensaios físico-químicos nos laboratórios de Controlo de Processo e de Qualidade.

O estudo foi iniciado com a pesquisa detalhada sobre esta indústria e todos os materiais (matérias-primas e produtos) que a compõem, bem como sobre os constituintes do cimento (clínquer e outros componentes maioritários e minoritários). Para além disto todas as normas e requisitos relativos às propriedades físico-químicas e mecânicas de argamassas também foram estudadas.

Foi avaliado o efeito do aumento da incorporação de aditivos na resistência mecânica de argamassas e nas suas características físico-químicas através da criação de 4 misturas com os diferentes teores do aditivo em estudo. Foram realizados testes químicos, físicos e mecânicos a cada uma das misturas e às pastas e argamassas delas resultantes, com recurso a técnicas como

espectrometria de fluorescência de raios-X, resíduo de peneiração, determinação do resíduo insolúvel, entre outras. Foi também avaliado o efeito do grau de moagem na resistência mecânica de argamassas resultantes de misturas, bem como análise económica a diferentes cenários de produção de cimento. Para além disso, foram realizados testes químicos e foi feita a análise granulométrica às misturas.

Deste modo, foi possível perceber qual o efeito da substituição de clínquer pelo aditivo em estudo e, posteriormente, do grau de moagem e a viabilidade deste método para produção industrial.

Fundamentos teóricos

2.1 Produção de cimento em Portugal e no mundo

A indústria do cimento constitui um dos setores económicos sustentado e mais eficiente, do ponto de vista energético, em todo o mundo. De maneira a tornar esta indústria ainda mais eficiente, rumo à neutralidade carbónica, diversas tecnologias têm vindo a ser desenvolvidas.¹³

A produção global de cimento foi de cerca de 4.1 mil milhões de toneladas no ano de 2020, enquanto em 1995 foi de apenas 1.39 mil milhões de toneladas. Isto indica um crescimento bastante acentuado da indústria da construção, diretamente relacionada com o uso de cimento, como é possível observar na Figura 1.

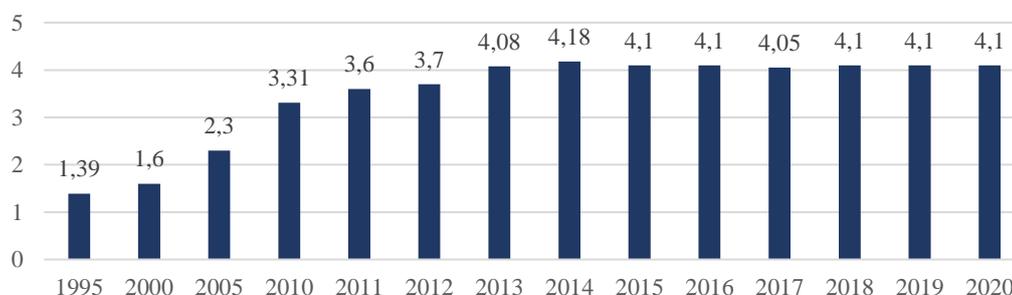


Figura 1. Produção de cimento no mundo de 1995 a 2020 em mil milhões de toneladas (adaptada de ref. 14).

É visível na Figura 1 que a produção de cimento se manteve praticamente inalterável a partir de 2017, devido, principalmente, à estagnação da construção civil.¹⁴

Em 2018, o maior produtor de cimento no mundo foi a China, apresentando 54.5% da produção mundial¹³, sendo que em 2010 era responsável por 55% do consumo mundial de cimento.¹⁵ De seguida encontram-se a Índia, a África do Sul, os Estados Unidos da América, o Brasil, a Indonésia, o Vietnã entre os maiores produtores do mundo, como é possível observar na Figura 2.¹³

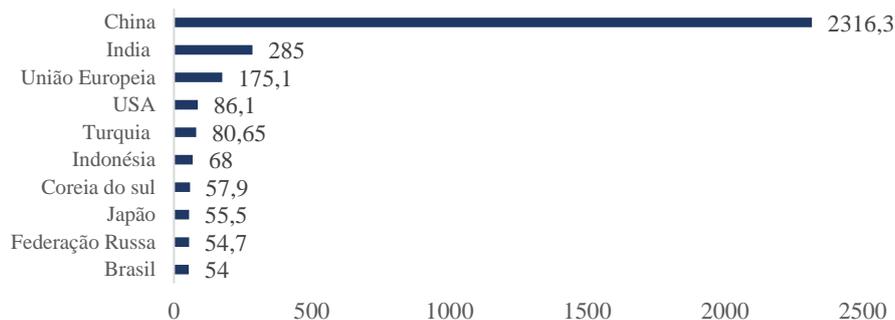


Figura 2. Produção de cimento a nível mundial no ano de 2018 em milhões de toneladas, por país (adaptado de ref. 13).

O cimento é o principal componente para a construção de edifícios, monumentos, pontes, pelo que, com a crescente urbanização, a procura por este material tem vindo a aumentar continuamente. Diversos países em desenvolvimento definem como prioritária a construção de mais infraestruturas de modo a criar regimes de bem-estar para pessoas. Assim, a Índia constitui não só um dos segundos maiores produtores de cimento, mas também um dos segundos maiores consumidores.

A produção de cimento a nível global triplicou desde 1950 e apresentou um crescimento quatro vezes superior desde 1990, crescendo mais rapidamente do que a produção de energia fóssil mundial ao longo das últimas duas décadas. O fabrico deste composto na China aumentou cerca de 12 vezes desde 1990.

Relativamente ao mercado global do cimento, este foi avaliado em 46.5 milhões de toneladas a partir de 2016, esperando-se um crescimento de 2.81%, anualmente, no futuro. A China e a Índia apresentaram um mercado de 241 e 2.9 milhões de toneladas, respetivamente, desde 2016, consistindo assim na maior proporção no mercado global.

De notar o particular relevo de empresas de cimento como a Lafarge (França), Cemex (México), Holcium (Suíça), Heidelberg Cession (Alemanha), Taiheiyo Cession (Japão) e Italcementi (Itália) pelas quais o mercado global é dominado. A fusão da empresa da Suíça e da França permitiu a formação de um dos maiores produtores do mundo. Para além disso, a empresa francesa possui 117 fábricas em 43 países e assume 5.5% do mercado mundial do cimento.¹³

Relativamente à história da Cimpor, que se confunde com a história da indústria cimenteira, esta desenvolveu-se em quatro fases distintas: a criação da indústria do cimento onde se inauguraram a Empresa Mineira e Industrial do Cabo Mondego, Empresa de Cimento do Tejo (Alhandra) e Empresa Geral de Cal e Cimentos de Rasca (Outão) (1888-1920);

desenvolvimento desta indústria em Portugal com a criação da Empresa de Maceira-Liz em Leiria, associada à Empresa de Cimento do Tejo (1920-1940); consolidação da indústria com o surgimento da Empresa de Cimentos Brancos (Pataias), associada à Empresa Mineira e Industrial do Cabo Mondego e de Maceira-Liz (1940-1970); e nacionalização destas empresas de cimento em 1975, constituindo um preâmbulo da privatização, numa única empresa, a Cimpor SGPS em 1976. Ainda nos anos 70, surge a Cimpor E.P. como resultado da fusão das empresas nacionalizadas, da qual fazem parte a Empresa de Cimento do Norte, em Souselas, e a do Sul, em Loulé. Esta fusão levou a um crescimento da produção de 3.85 milhões de toneladas de cimento em 1975 para 7.8 milhões de toneladas em 1990.

Em 2018, a Cimpor SGPS correspondia a uma das maiores empresas portuguesas de cimento, apresentando fábricas em diversos países, nomeadamente Brasil, Argentina, Paraguai, Cabo Verde, Egito, Moçambique, África do Sul e Índia.¹⁵

De acordo com o Instituto Nacional de Estatística (INE), a produção de clínquers e cimento Portland em Portugal tem vindo a apresentar um ligeiro decréscimo desde 2008 até ao ano de 2020, como é possível observar pela Figura 3.



Figura 3. Produção anual por tipo de produto na indústria de cimento, em milhares de toneladas, em Portugal (adaptado de dados do Instituto Nacional de Estatística).

Por observação da Figura 3, é perceptível que tanto um tipo de produto como o outro apresentam a mesma tendência ao longo dos anos, uma vez que a produção de clínquer se destina tanto para a produção de cimento como para a exportação nacional (por exemplo para a Ilha dos Açores). A ligeira subida a partir de 2013 e até 2015 deve-se essencialmente ao aumento da exportação de cimento, principalmente para a Argélia. Esta subida surge em resultado da baixa procura de cimento em Portugal devido à crise socioeconómica e do setor imobiliário.¹⁶ A partir de 2016, o mercado argelino apresentou uma ligeira diminuição.

A Figura 4 apresenta a venda anual de cimentos e clínquers na indústria do cimento em Portugal, em peso e em valor monetário.

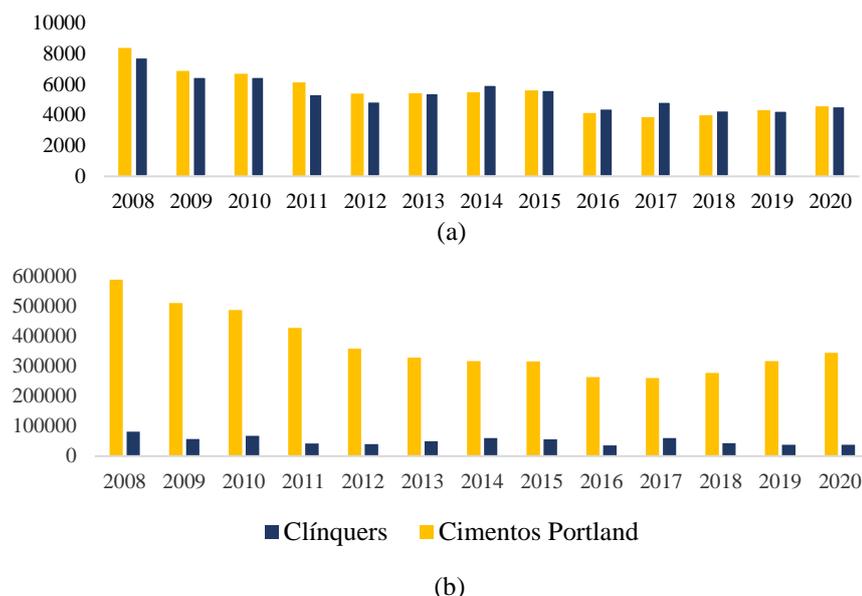


Figura 4. Venda anual por tipo de produto na indústria do cimento em milhares de toneladas (a) e em milhares de euros (b), em Portugal (adaptado de dados do Instituto Nacional de Estatística).

Relativamente aos produtos vendidos, na Figura 4.b é notório que a venda de cimentos Portland, em milhares de euros, é bastante superior à venda de clínquer. É perceptível, na Figura 4.a e 4.b, que há uma ligeira descida da venda de cimentos Portland desde 2008 até 2020, pelas razões supracitadas, enquanto a venda de clínquers não apresenta tanta oscilação, possivelmente por representar uma pequena fração e não ser o produto final.

2.2 Processo de fabrico

O processo de fabrico de cimento inicia-se na pedreira, onde são extraídas as matérias-primas necessárias, nomeadamente o calcário. Este processo é realizado através da perfuração e desmonte da pedreira com a utilização de explosivos, que são manuseados de forma segura e controlada.

Após o desmonte, os blocos obtidos apresentam dimensões próximas de 1 metro, pelo que, de seguida, devem ser sujeitos a um processo de redução de tamanho de modo a obter dimensões inferiores a 40 milímetros. Este processo é denominado de britagem e, dependendo da resistência dos materiais à compressão, da sua abrasividade, do caudal a tratar e do tipo de fragmentação aquando do desmonte, recorre a britadores de impacto, de maxilas, de martelos, cilindros ou giratórios.

A etapa que se segue consiste na homogeneização do material britado. Na pré-homogeneização estes materiais são depositados em camadas longitudinais, originando uma pilha composta por 10 mil a 30 mil toneladas. Nesta fase são, usualmente, adicionados materiais de correção que permitem cumprir os objetivos da composição química da pilha, nomeadamente areia, cinzas de pirite, bauxite (mistura natural de óxidos de alumínio). Após a formação da pilha, esta é consumida transversalmente de modo a providenciar a maior homogeneização possível do material depositado.

O material obtido na pré-homogeneização é denominado de mistura e segue para a secção de moagem. Aqui ocorre um processo de moagem do material em moinhos de bolas ou num moinho vertical. O forno liberta gases que podem ser aproveitados para a secagem do material e ocorre uma redução do seu tamanho no moinho, pelo que o material passa a ser denominado por cru. Tal como acontece na pré-homogeneização, para que sejam cumpridos os objetivos da composição química do cru, podem também ser adicionados materiais de correção no moinho.

De modo a promover a maior homogeneização possível do cru obtido no moinho, este segue para os silos com fluidificadores que homogeneizam o material e o tornam menos denso permitindo conferir uma maior eficiência deste equipamento. O material que se obtém após este tratamento passa a designar-se por farinha.

O processo de descarbonatação inicia-se quando a farinha dá entrada na torre dos ciclones. Esta entra no topo da torre e contacta com os gases quentes que vêm do forno e, quando desce, a sua temperatura aumenta.

O forno do processo de fabrico opera a temperaturas de cerca de 1450 °C, pelo que, quando a farinha maioritariamente descarbonatada na torre de ciclones entra no forno, é cozida e origina o clínquer que é um nódulo bastante pequeno, com 3 a 4 cm de diâmetro, de cor cinza-escuro e é o constituinte nobre do cimento.

No forno ocorre a formação de cristais de clínquer através de reações químicas. O clínquer é arrefecido a uma temperatura de 100 a 200 °C assim que sai do forno, para que estas reações químicas se mantenham irreversíveis, evitando a formação de produtos indesejados, nomeadamente cal livre. De seguida, o clínquer é encaminhado para silos ou stocks polares, onde fica armazenado.

No processo de moagem do cimento, o clínquer passa por telas transportadoras até às tremonhas das moagens. Nestas estão armazenados gesso, que permite regular a presa do cimento, e aditivos como *filler* calcário, cinzas volantes, escórias, pozolanas, que permitem

conferir as propriedades requeridas pelo consumidor final. As quantidades incorporadas destes materiais têm em conta o tipo de cimento a ser produzido. Assim, após a devida dosagem, estes materiais seguem para os moinhos de bolas. No final existem silos específicos para cada tipo de cimento produzido, onde é armazenado.

Por fim, o cimento obtido é ensacado e disposto em paletes, ou colocado pacotões, ou vendido a granel por extração dos silos para camiões-cisterna, vagões ou navios.^{17,18} Na figura A.1 do anexo A é possível observar as várias etapas do processo de produção de cimento.¹⁸

2.3 Zonas do processo com maior impacto ambiental

O processo de produção de cimento, como referido anteriormente, encontra-se associado a questões ambientais, nomeadamente à emissão de compostos, destacando-se o dióxido de carbono.

Este processo passa pela utilização de matérias-primas (1.52 toneladas de matérias-primas por cada tonelada de clínquer¹⁷) que reagem e são manuseadas a elevadas temperaturas, através da queima de combustíveis fósseis, como carvão, fuelóleo, gás natural e coque de petróleo. No entanto, este processo utiliza também combustíveis alternativos, nomeadamente resíduos de outras indústrias que, caso contrário, iriam para aterro. Assim, para além de estarem a reutilizar-se, é possível diminuir a utilização dos combustíveis fósseis.¹⁷

As zonas que poderão causar o maior impacto ambiental são a zona da britagem, da perfuração e desmonte da pedreira com recurso a explosivos, e no forno utilizado neste processo.¹⁷ Assim, são implementadas diversas medidas de controlo e mitigação, descritas mais à frente.

Uma forma de evitar a poluição atmosférica é capturar as poeiras libertadas (à exceção das poeiras do forno de cimento) através de sistemas cobertos e transportá-las ao longo de condutas para filtros de mangas. Assim, as poeiras recolhidas podem servir de alimentação ao forno desde que correspondam às condições requeridas em termos de alcalinidade. Caso não apresentem estas condições, as poeiras podem ser pré-tratadas antes de entrar no forno.¹⁷

São estudadas diversas formas de combater cada tipo de poluição provocado pela indústria cimenteira, nomeadamente a captura e armazenamento de carbono: processo Calera que envolve captura de dióxido de carbono dos gases de combustão e conversão em carbonatos; processo de oxi-combustão que permite uma libertação de 80% do CO₂ do forno que pode ser posteriormente recuperado pelo processo Calera; remoção do enxofre do gás de combustão

através de compostos calcários que depois são convertidos em pastas que absorvem o CO₂; destilação criogénica que permite a recuperação e pureza de dióxido de carbono superior a 99.95%; separação por membranas que separa ou adsorve CO₂ do gás proveniente do forno; utilização de zeólitos que têm boas capacidades de adsorção de CO₂; e utilização de compostos organometálicos que também funcionam como adsorventes para dióxido de carbono.¹⁷

Na Tabela 1 é possível observar, sucintamente, os aspetos ambientais significativos relativos ao Centro de Produção de Souselas (CPS), tanto na zona da pedreira como na zona da fábrica.¹⁹

Tabela 1. Aspetos ambientais significativos na zona da pedreira e da fábrica no CPS (adaptado da ref. 19).

Aspetos ambientais significativos	Pedreira	Fábrica
Ar	Emissões de gases de escape e partículas pela movimentação de veículos.	Emissões de CO ₂ nas chaminés dos fornos.
Água	Consumo de água dos furos e poço.	Consumo de água dos furos e poço.
Águas residuais	Descarga de águas fluviais da pedreira.	Pequenos derrames gasóleo no abastecimento dos veículos.
Ruído	Aumento do nível de ruído nos locais de trabalho (zona da britagem).	Aumento do nível de ruído ambiente junto à área residencial.
Impacte visual	Alteração da paisagem natural pela extração de calcário.	-
Recursos Naturais	Utilização de recursos naturais não renováveis (calcário da pedreira).	Utilização de recursos naturais não renováveis na produção do cimento.

Apesar dos aspetos menos positivos presentes na Tabela 1, no Centro de Produção de Souselas são adotadas diversas medidas de mitigação dos aspetos ambientais mais significativos. Adotam-se medidas de gestão no que diz respeito ao abastecimento e utilização de águas e águas residuais, como análises químicas e controlo dos seus volumes e manutenção de equipamentos. Realizam-se também limpezas de derrames de óleos e outras substâncias e evitam-se descargas para o circuito de águas pluviais. No que diz respeito aos impactos visuais, o CPS implementa uma medida de reflorestação que os permite reverter.

O ruído ambiental é também uma preocupação pelo que deve ser gerido. Assim, podem adotar-se medidas tais como a identificação das fontes emissoras e a monitorização e controlo dos níveis de ruído em toda a envolvente da CPS com recurso a um sonómetro. Pode também

recorrer-se ao tapamento e insonorização de chaminés dos moinhos de cimento e ventiladores como forma de evitar este tipo de poluição. No caso do CPS há insonorizadores nas chaminés dos moinhos de cimento e no topo dos silos.

Outro aspeto ambiental significativo é a geração de resíduos sólidos, pelo que devem ser inicialmente identificados e, de seguida, manuseados, recolhidos e armazenados devidamente. O transporte de resíduos deve ser gerido de forma adequada a evitar derrames e, sempre que possível, a valorização e/ou eliminação de resíduos deve ser tida em conta.

No que diz respeito às emissões de partículas pelas chaminés e emissões difusas, recorre-se a um processo de controlo e/ou monitorização da quantidade de partículas emitidas e há uma rede de qualidade do ar. Esta rede consiste em 4 locais, nas imediações da fábrica, onde se fazem medições de partículas inaláveis. Existe uma constante preocupação em garantir que o processo está sob controlo e que ocorrem manutenções e calibrações frequentes dos equipamentos. De forma a evitar emissões atmosféricas de partículas difusas, adotam-se medidas como o armazenamento em locais cobertos e protegidos do vento, aspersão de água e pavimentação de estradas, equipamentos de limpeza a vácuo e um bom dimensionamento do processo de despoeiramento.

As principais fontes de emissão de CO₂, no Centro de Produção de Souselas, são a queima de combustíveis, como coque de petróleo, gasóleo, resíduos industriais perigosos e combustíveis derivados de resíduos e a descarbonatação do cru. Para mitigar este aspeto, pode aumentar-se a valorização energética de combustíveis alternativos ou reduzir a incorporação de clínquer nos cimentos compostos.¹⁹

Nesta dissertação de mestrado aborda-se o método da utilização de materiais cimentícios suplementares, ou seja, aditivos, como substitutos de clínquer, de maneira a controlar os efeitos menos positivos desta indústria. Os aditivos com maior destaque são as cinzas volantes de carvão, escórias e pozolanas naturais como cinzas de casca de arroz e cinzas vulcânicas. O uso destes materiais cimentícios poderá reduzir significativamente os resíduos gerados com destino a aterro e os aspetos monetários de produção de cimento.¹⁷

2.4 Definição, composição e tipos de cimentos

O cimento é definido como um ligante hidráulico, ou seja, quando é misturado com água, é formada uma pasta que faz presa e, uma vez que ocorrem reações e processos de hidratação, este endurece. Após este processo, a sua resistência mecânica e estabilidade são conservadas mesmo quando se encontra em contacto com água.²⁰

O cimento consiste num material em forma de pó fino e é composto, maioritariamente, por cal calcinada (CaO) e argila que contém na sua constituição sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃).

No forno da indústria cimenteira, as elevadas temperaturas promovem o processo de calcinação onde ocorrem reações entre os óxidos que constituem o cimento. Deste processo resultam componentes mais complexos, nomeadamente alite (3CaO.SiO₂), belite (2CaO.SiO₂), aluminato tricálcico ou celite (3Ca.(Al₂O₃)) e aluminoferrite tetracálcica ou *brownmillerite* (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃).¹⁷

Apesar de poderem existir outros compostos derivados da argila, por exemplo, pode assumir-se que o clínquer contém apenas os quatro óxidos já mencionados: óxido de cálcio, sílica, alumina e óxido de ferro, sendo denotados, em linguagem industrial, como C, S, A e F, respetivamente.¹⁷ Desta forma, a alite, belite e aluminato tricálcico ou celite podem denotar-se como C₃S, C₂S, C₃A e contribuem para as resistências mecânicas aos primeiros dias, resistência aos 28 dias e resistência nas primeiras horas, resistência ao ataque dos sulfatos e promove tempo de presa rápido, respetivamente. O C₃S é o composto que dá a maior resistência uma vez que possui 3 carbonos na sua constituição e apresenta ligações mais fortes. O aluminoferrite tetracálcica ou *brownmillerite* pode denotar-se como C₄AF e é responsável pela formação da fase líquida necessária para que ocorra a reação (funciona como fundente).²¹

A belite resulta da combinação entre a calcite e os compostos que apresentam sílica na sua composição (Equação 1) e a alite resulta da combinação entre a belite e óxido de cálcio (Equação 2).²¹



De notar que o cimento apresenta também na sua constituição água (H_2O), trióxido de enxofre (SO_3), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O) e sulfato de cálcio dihidratado ou gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).¹⁷

Existem diversos tipos de cimento que diferem entre si devido, principalmente, às suas composições químicas. Os cimentos mais comuns e abundantemente produzidos são o cimento Portland, cimento de cinzas volantes silicioso, cimento de cinzas volantes calcário, cimento de escórias e cimento de sílica de fumo.

Relativamente aos cimentos usados para construção, os diversos tipos diferem na sua composição e produção para diferentes aplicações. Entre estes, destacam-se os cimentos de endurecimento rápido, de presa rápida, de baixo calor, resistente a sulfato, de escória de alto forno, de alta alumina, branco, colorido, pozolânico. De notar que o cimento de endurecimento rápido tem um teor de cal superior ao cimento Portland, permitindo, assim, uma maior resistência em estágios iniciais de formação. Este endurecimento é possível devido à absorção de dióxido de carbono atmosférico pelo óxido de cálcio (CaO) que leva à formação de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Os restantes diferem na percentagem de químicos que lhes são adicionados, permitindo obter os cimentos supracitados.¹⁷

De acordo com a norma europeia de cimentos, EN 197-1, no CPS são definidas notações para 27 produtos, em base sem gesso, como é possível observar na Tabela 2.²⁰

Tabela 2. Normas da composição de cada produto da família dos cimentos produzidos na Cimpor, em base sem gesso (adaptado da ref. 20).

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa ^{a)}										Constituintes adicionais minoritários	
			Constituintes principais											
			Clínquer K	Escória de alto forno S	Sílica de fumo D ^{b)}	Pozolona		Cinza volante		Xisto cozido T	Calcário			
						Natural P	Natural calcinada Q	Siliciosa V	Calcária W		L	LL		
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Cimento Portland composto ^{c)}	CEM II/A-M	80-94	< ----- 6-20 ----- >										0-5
		CEM II/B-M	65-79	< ----- 21-35 ----- >										0-5
	CEM III	Cimento de alto forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico ^{c)}	CEM IV/A	65-89	-	< ----- 11-35 ----- >					-	-	-	0-5	
		CEM IV/B	45-64	-	< ----- 36-55 ----- >					-	-	-	0-5	
CEM V	Cimento composto ^{c)}	CEM V/A	40-64	18-30	-	< ----- 18-30 ----- >			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-50	-	< ----- 31-50 ----- >			-	-	-	-	0-5	

a) Os valores do quadro referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.
b) A incorporação de sílica de fumo é limitada a 10%
c) Nos cimentos Portland compostos CEM-II/A-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clínquer, devem ser declarados na designação do cimento.

Quando misturados agregados e água a quantidades doseadas adequadamente de cimento produz-se betão.²⁰ O betão consiste então numa proporção de agregados, cimento, aditivos, água, adjuvantes, sendo os agregados (como a brita e areia) o composto maioritário²², ocupando cerca de $\frac{3}{4}$ do volume total²³, e os adjuvantes o composto minoritário. Em termos de aditivos estes podem ser cinzas, pozolanas, sílica de fumo.²² Relativamente às propriedades do betão endurecido, a sua resistência final é desenvolvida ao longo do tempo, atingindo um valor entre 80 e 85% do valor máximo, ao fim de 28 dias. Os agregados permitem uma maior estabilidade dimensional e menor custo, uma vez que o cimento é um composto caro.²³ As argamassas, de acordo com a norma europeia EN 196-1, são constituídas apenas por areia, cimento e água.

Tanto o betão como a argamassa são materiais que conseguem manter a sua trabalhabilidade durante um tempo suficiente para a aplicação do consumidor final e, para além disso, atingem níveis de resistência especificados e estabilidade de volume a longo prazo, depois de períodos definidos.²⁰

2.5 Cura das argamassas

De maneira que a argamassa apresente as propriedades desejadas para o fim a que se destina e, conseqüentemente, para o consumidor final, deve passar por um processo denominado cura. Este consiste em expor a argamassa a um ambiente húmido, num período e temperatura adequados para que apresente as características e valores requeridos. A argamassa deve ser sujeita a uma humidade relativa superior a 80% e uma temperatura superior a 10 °C, e, relativamente ao tempo, este pode variar entre 3 e 14 dias de cura, sendo dependente da aplicação final do cimento. O cumprimento destas especificações permite que as propriedades finais da argamassa sejam atingidas.²⁴

O desenvolvimento de resistência mecânica e durabilidade da argamassa estão diretamente relacionados com o seu processo de cura. Este ocorre logo após a colocação e acabamento da argamassa e exige que as condições anteriormente mencionadas não se afastem dos valores estipulados, tanto nas zonas mais profundas da argamassa como mais próximo da superfície. Desta forma é possível ter uma quantidade adequada de humidade para a hidratação contínua e desenvolvimento de resistência mecânica, estabilidade de volume, resistência ao congelamento/descongelamento e resistência à abrasão e corrosão.²⁴

A temperatura afeta diretamente a resistência mecânica da argamassa, uma vez que uma cura a elevadas temperaturas favorece o aumento desta propriedade logo nos primeiros dias. No entanto, quando se aproximam os 28 dias do processo de cura a altas temperaturas, a resistência pode diminuir. A Figura 5.a apresenta o efeito da temperatura de cura na resistência à compressão da argamassa.²⁴

A duração do tempo de cura deve ser definida de acordo com diversos fatores, nomeadamente, resistência específica, condições climáticas e condições de exposição futura. É recomendado um tempo mínimo de cura de 7 dias, que corresponde a uma argamassa com cerca de 70% da resistência específica à compressão, de acordo com o Comité 301 do Instituto Americano de Cimento (ACI- *American Concrete Institute*). No entanto, caso a cura da argamassa esteja sujeita a temperaturas mais elevadas ou caso se usem combinações de cimento com aditivos, os 70% de resistência específica à compressão podem ser atingidos num período inferior a sete dias. A Figura 5.b permite observar o efeito da duração da cura da argamassa na resistência à compressão.²⁴

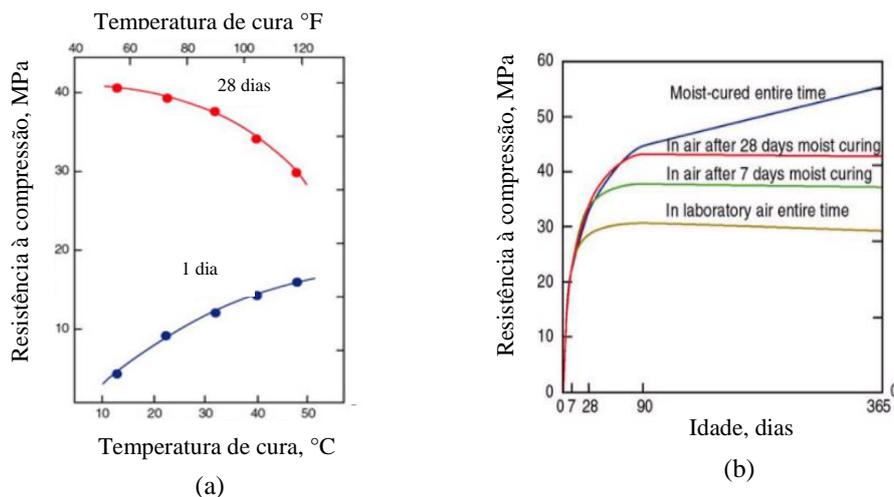


Figura 5. Efeito da temperatura de cura (a) e efeito da duração da cura da argamassa na resistência à compressão (b) (adaptada da ref. 24).

Ao observar a Figura 5.a é perceptível que à medida que a temperatura de cura aumenta, a resistência à compressão da argamassa no primeiro dia aumenta também. Este aumento da temperatura provoca uma diminuição da resistência aos 28 dias. Pela Figura 5.b é possível verificar que aos 7 dias a argamassa apresenta uma elevada resistência específica à compressão e estagna à medida que o tempo passa.

O uso de aditivos no cimento pode levar ao aumento da resistência de argamassas, no entanto, um elevado teor deste composto pode reduzir a sua resistência no início de cura. Assim, o uso do processo de cura térmica da argamassa poderá aumentar esta resistência logo nos primeiros dias de cura.²⁵

2.6 Tipos de aditivos

Como referido anteriormente, aposta-se cada vez mais na substituição de clínquer no cimento, sobretudo com o objetivo de reduzir a pegada de carbono provocada pela produção deste composto. Na última década, o teor de clínquer no cimento tem vindo a diminuir, utilizando-se materiais cimentícios complementares, nomeadamente, cinzas volantes, escória e aditivos com propriedades pozolânicas, como cinza de casca de arroz e cinzas vulcânicas.^{5,26}

Surge também o conceito de *fillers*, que se definem como materiais inertes de granulometria fina que tornam a pasta cimentícia mais compacta, permitindo que haja uma redução de clínquer no processo de fabrico do cimento. O seu principal objetivo no cimento é, então, o de substituir o clínquer, constituindo uma das alternativas definidas no Roteiro de Tecnologia e Cimento para a redução do impacto ambiental traduzido na emissão de CO₂ nos próximos 50 anos.¹²

Estudos da literatura²⁷ demonstram particular relevo para o uso de cinzas volantes. Estas constituem um subproduto da combustão de carvão e são consideradas o material mais abundantemente disponível e menos utilizado por todo o mundo. É reportado que, mundialmente, a geração anual de cinzas é superior a 900 milhões de toneladas, destacando-se países como a Austrália com uma produção de 14 milhões de toneladas por ano, 169.25 milhões de toneladas por ano na Índia, a China com 580 milhões de toneladas e 43.5 milhões de toneladas nos Estados Unidos da América (EUA).²⁷

Aditivos como cinzas volantes e também escórias permitem uma redução de emissões de dióxido de carbono em 9.1 kg/ton de cimento¹¹, dos custos dos materiais de construção e principalmente da quantidade de clínquer necessária à produção de cimento.¹ Para além disto apresentam outras vantagens, nomeadamente o desenvolvimento das propriedades funcionais (mecânicas, físicas e químicas) da mistura de cimentos.¹¹

Em média são incorporados como substitutos de clínquer cerca de 20% de materiais cimentícios complementares.²⁶ No entanto, o maior desafio da utilização de materiais como cinzas volantes e escórias é que estes, quando apresentam uma boa qualidade, são limitados em

aproximadamente 25% de incorporação no cimento em todo o mundo, de acordo o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP – *United Nations Environmental Programme*).²⁶

No caso específico das cinzas volantes, avanços recentes permitem uma utilização até 55% deste material na produção de cimento com aplicação na construção, estando essa solução comercialmente disponível. Um cimento com elevada percentagem de cinzas volantes, cerca de 60 a 70%, apresenta uma diminuição das suas propriedades mecânicas, nomeadamente a resistência à compressão, flexão, à tração e, ainda, uma diminuição do módulo de elasticidade. Um aumento da percentagem de cinzas volantes provoca, também, um aumento da resistência à penetração de ião de cloreto, sendo que quanto maior a finura das cinzas volantes, maior será esta resistência. Para além disso, as resistências contra o ataque de ácidos são reforçadas com a incorporação de cinzas volantes.²⁷

O uso de cimentos com cinzas volantes como aditivos promove então uma resistência específica à compressão e à flexão baixa durante os primeiros dias de idade, no entanto, aos 7 dias a resistência começa a aumentar e aos 28 e 360 dias há um aumento significativo, quando comparadas com um cimento sem aditivos.²⁸ Esta evolução é perceptível na Figura 6.

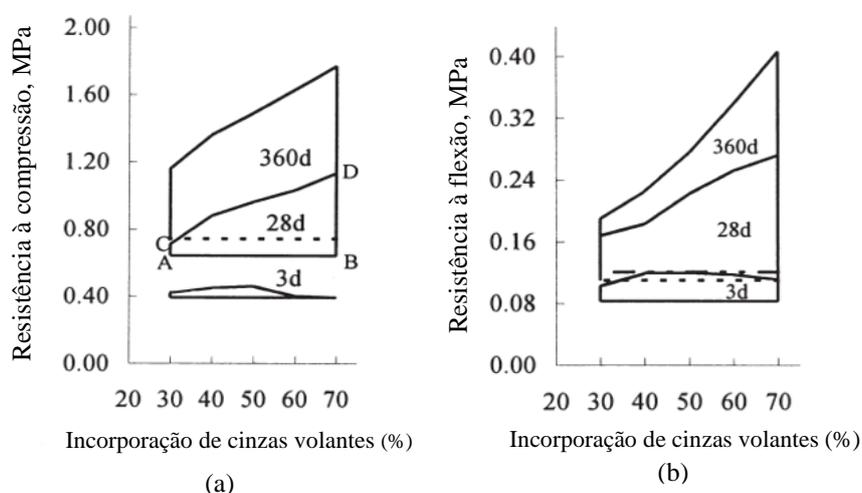


Figura 6. Resistências à compressão (a) e à flexão (b) em função da idade e da percentagem de incorporação de cinzas volantes no cimento (adaptada da ref. 28).

Um fator a ter em consideração é o tipo de cinzas volantes a usar. O efeito destas depende fortemente da sua reatividade, que se traduz no teor de óxido de cálcio presente, sendo a sua relação proporcional. Para além do conteúdo em CaO, outros compostos que constituem

as cinzas volantes, como dióxido de silício e óxido de alumínio demonstram-se bastante importantes no ganho de resistência nos cimentos com cinzas volantes.

A utilização de diversos materiais em substituição do clínquer permite a redução da pegada de carbono, no entanto pode ter efeitos negativos, nomeadamente uma diminuição da resistência ou durabilidade do cimento a longo prazo. Assim, para atingir propriedades semelhantes a um cimento com uma maior quantidade de clínquer, é necessário produzir uma maior quantidade de cimento.⁴

De modo a mitigar as desvantagens do uso de elevada percentagem de cinzas volantes na produção de cimento, tem sido estudado o efeito da introdução de diferentes aditivos neste tipo de cimento. Surgem as nanopartículas como aditivos altamente eficientes para a modificação de produtos de cimento. As nanopartículas mais comumente utilizadas são nanosilica (nano-SiO₂), nano-óxido de alumínio (nano-Al₂O₃), nano-óxido de ferro (nano-Fe₂O₃), nano-dióxido de titânio (nano-TiO₂), nano-carbonato de cálcio (nano-CaCO₃) e nanopartículas de argila. Estes compostos apenas começaram a apresentar maior relevância como aditivos de produtos à base de cimento em meados de 2004. A partir desse ano, têm vindo a ser estudados como aditivos com o objetivo de modificar beneficemente as propriedades mecânicas e de durabilidade de produtos cimentícios, devido às suas características, nomeadamente elevada área de superfície e reatividade devido ao seu tamanho bastante pequeno (< 100 nm).²⁹ A adição de nanopartículas ao cimento facilita a hidratação de cimento Portland e de minerais incorporados no cimento, ou seja, materiais cimentícios. Para além disso, permite preencher espaços vazios entre partículas maiores, densificando o empacotamento do material e tornando-o mais coeso. No entanto, estes materiais apresentam um elevado custo de mercado e podem levar à redução da trabalhabilidade do cimento. O facto de terem tendência a aglomerar-se tem também levantado algumas questões.²⁹

Relativamente a aditivos como escórias, estes provocam um aumento da resistência à compressão da argamassa, no entanto, quando esta é sujeita a elevadas temperaturas, ocorre o efeito contrário da cura térmica da argamassa com cinzas volantes e escória quando em comparação com a cura à temperatura ambiente.²⁷

A Tabela 3 apresenta o efeito da sílica de fumo na resistência de argamassas.

Tabela 3. Efeito da sílica de fumo na resistência de argamassas (adaptado de ref. 28).

Mistura	Composição de materiais cimentícios			Resistência à compressão (MPa)			
	Cimento (%)	Sílica de fumo (%)	Densidade aparente aos 28 dias (kg/m ³)	3 dias	28 dias	56 dias	90 dias
1	100.0	0.0	2553.0	64.1	76.3	81.4	93.8
2	90.0	10.0	2550.0	68.7	105.2	112.0	126.0

Com é possível observar pela Tabela 3 aditivos minerais ativos, como sílica de fumo, na constituição da argamassa permitem um aumento da resistência à compressão ao longo do tempo, sendo a taxa de crescimento maior após os 28 dias.²⁸

Aplicam-se também numerosos tipos de resíduos, como lamas de tratamentos de águas, pó cerâmico, lamas de granito, pós de mármore e granito, cimento hidratado de resíduos de construção e demolição (CDW, *Construction and Demolition Waste*).¹²

Para a produção de cimentos mais sustentáveis, é possível recorrer também à utilização de um polímero que melhora a qualidade de aditivos do cimento (CAQIP- *Cement additives quality improver polymer*). Este pode ser desenvolvido a partir de polímeros sintetizados, materiais residuais derivados de resíduos petroquímicos e óleo de palma. Estudos comprovam que este material melhora a resistência mecânica do cimento em cerca de 7-35 % aos 2 dias e 4-58 % aos 28 dias.³⁰

Estudos reportam ainda a utilização de plastificantes, como lignosulfonatos e policarboxilatos, que são usados na produção de cimento e têm efeitos na tensão de cedência, tanto no teste dinâmico como no estático. Os lignosulfonatos são subprodutos químicos que resultam da indústria de celulose, do processo de fabrico do papel. Os policarboxilatos pertencem à última geração de plastificantes e são incorporados para melhorar a resistência do cimento à água.^{31,32} Os lignosulfonatos apresentam uma elevada capacidade de reduzir o teor de água no cimento e, quando adicionados, provocam um aumento na tensão de cedência (teste estático) da argamassa. Já no caso dos policarboxilatos, estes levam a uma diminuição desta propriedade (tensão de cedência) tanto no modo estático como no dinâmico. Plastificantes como o C3, quando incorporados permitem aumentar a resistência da argamassa à água, obter um cimento com microporos uniformemente distribuídos e uma elevada hidratação deste composto. No entanto, a resistência da argamassa com estes aditivos diminui à medida que a temperatura aumenta.³²

Procedimento experimental

3.1 Materiais e descrição da composição das amostras

Os materiais usados para a preparação das argamassas e pastas para que seja possível realizar a sua caracterização físico-química e mecânica foram fornecidos pela Cimpor, Indústria de Cimentos S.A. no seu Centro de Produção de Souselas (CPS).

Para a preparação das misturas de cimento com aditivo em estudo, as matérias-primas utilizadas foram o clínquer, *filler* calcário, o gesso e o aditivo. De notar que, antes da execução dos testes laboratoriais, as matérias-primas passam por processos de britagem e moagem (processos descritos na Secção 2.2), de modo que correspondam aos requisitos para realização das suas análises físico-químicas.

O cimento base (RC1) estudado e utilizado para a criação das misturas foi proveniente da moagem laboratorial e consiste num cimento sem incorporação do aditivo em estudo. Este material manteve-se em ambiente controlado, a temperatura ambiente e sem exposição ao ar, conservando, assim, a sua qualidade a longo prazo.

A formação das pastas de cimento e argamassas para a realização dos testes físicos e mecânicos exige adição de água para hidratar o cimento. A água utilizada foi água destilada proveniente do Laboratório de Controlo da Qualidade do CPS.

As argamassas são materiais que apresentam água, cimento e areia, na sua constituição, pelo que foram utilizadas areias normalizadas CEN produzidas pela empresa *Société Nouvelle du Littoral* (SNL) que correspondem aos requisitos impostos pela norma NP EN 196-1.

O aditivo em estudo, por motivos de confidencialidade, não é revelado.

De forma a assegurar uma boa representatividade das amostras para posteriormente avaliar as suas propriedades de forma precisa e exata, começou-se por moer, laboratorialmente, o aditivo em estudo num moinho de anéis para que apresentasse a mesma finura que o cimento base.

Depois da moagem, foram realizadas misturas com o cimento base e o aditivo, tendo-se criado 4 misturas (RC2, RC3, RC4 e RC5) com diferentes percentagens deste aditivo. Após adicionadas as quantidades adequadas, as misturas foram homogeneizadas manualmente.

O objetivo deste estudo foi perceber o efeito do aumento do aditivo nas propriedades físico-químicas e mecânicas das argamassas resultantes das misturas de cimento e aditivo. Para além das misturas, também foram realizados testes ao cimento base que serviu de controlo, pois não tinha qualquer substituição pelo aditivo em estudo, bem como ao cimento produzido industrialmente no CPS, com o mesmo aditivo, para posterior comparação.

De modo a avaliar o efeito do aumento da incorporação do aditivo, foram feitos cálculos com o *Solver* no *Microsoft Excel* em base sem gesso (constituente controlador da presa do cimento). Estes cálculos tiveram como objetivo perceber as quantidades de cimento e aditivo a adicionar na mistura para obter entre 21 e 35 % (em massa) de aditivo em substituição do clínquer. Estas percentagens foram selecionadas de modo a respeitar a norma NP 197-1. A Tabela 4 apresenta a composição do cimento base e de cada mistura, na base sem gesso, em percentagem mássica.

Tabela 4. Composição do cimento base e de cada mistura na base sem gesso.

Constituintes	Composição (%)				
	Cimento base	RC2	RC3	RC4	RC5
Cimento	100	79	74	70	66
Aditivo	0	21	26	30	34

Foram criadas misturas numa quantidade suficiente para poder realizar todos os testes laboratoriais físico-químicos e mecânicos.

Como referido anteriormente, o cimento pode originar uma matriz aglomerante, pasta ou argamassa, que endurece e forma uma massa sólida resistente.³³ Desta forma, foram realizados ensaios laboratoriais de carácter físico-químico e mecânico tanto no estado original (tal qual), como no estado fresco, ou seja, pastas, e no estado endurecido (argamassas curadas).

A Tabela 5 apresenta os ensaios que foram feitos ao cimento base, aditivo e misturas, bem como o estado em que se realizaram.

Tabela 5. Ensaio físico-químicos e mecânicos aos quais o cimento base, aditivo e misturas foram submetidos, e o estado em que se realizaram.

Tipo de ensaio	Ensaio	Normativo	Material		
			Cimento base	Aditivo	Misturas
Físico	Massa volúmica	NP EN 196-6	•	•	•
	Blaine		•	•	•
	Resíduo de peneiração		•	•	•
	Análise granulométrica	-	•	•	•
	Tempo de início e fim de presa ^{a)}	NP EN 196-3	•	-	•
	Expansibilidade ^{a)}		•	-	•
	Coefficiente de espalhamento ^{b)}	EN 1015-3	•	-	•
Mecânico	Resistência à compressão ^{c)}	NP EN 196-1	•	-	•
	Resistência à flexão ^{c)}		•	-	•
Químico	Perda ao fogo	NP EN 196-2	•	•	•
	Resíduo insolúvel		•	-	•
	Fluorescência de raios-x		•	•	•
	Cal livre		•	-	•
	Cloretos		•	-	•
	Constituintes do cimento	DNP CEN/TR 196-4	•	-	•
	Estudo cristalográfico	-	•	•	•

a) Os ensaios de início e fim de presa e de expansibilidade são realizados em pastas frescas de cimento.

b) O ensaio de determinação do coeficiente de espalhamento é realizado em argamassas frescas de cimento.

c) Os ensaios de resistência à compressão e flexão são realizados no estado endurecido (argamassas curadas) aos 2, 7 e 28.

3.2 Ensaio químicos

3.2.1 Determinação da perda ao fogo

A determinação da perda ao fogo (PF) é um ensaio que se realiza ao cimento no seu estado original e consiste na perda de massa do cimento, numa atmosfera oxidante por calcinação ao ar a uma temperatura de aproximadamente 950 °C. Este relaciona-se diretamente com o grau de descarbonatação e desidratação do óxido de cálcio e de magnésio livres. O ensaio tem então como objetivo analisar os óxidos do cimento através da determinação da perda ao fogo, ou seja, da quantidade de água e dióxido de carbono libertados do cimento.

Os valores de perda ao fogo que um cimento apresenta podem relacionar-se com a deterioração que pode ocorrer durante o armazenamento do clínquer e/ou cimento. Este parâmetro correlaciona-se com a resistência mecânica, pois quando maior for a perda ao fogo de um cimento, menor será a sua resistência.

A gama de valores de perda ao fogo relativa a um cimento bem cozido e bem conservado deve situar-se entre 3 e 4%, no entanto devido à adição cada vez maior de calcário (*filler*), o valor estipulado pode ser de 5% para cimentos do tipo CEM I e CEM III, de acordo com a norma NP EN 197-1. De notar que, para cimentos com elevadas percentagens de calcário, não há um limite para o valor de perda ao fogo.^{34,35}

Nesta dissertação, a determinação da perda ao fogo foi realizada por calcinação ao ar a uma temperatura de 950 ± 25 °C, sendo utilizada uma mufla da *Nabertherm* onde as misturas e cimento base estiveram durante aproximadamente 1 h.³⁵

3.2.2 Determinação da fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X é um ensaio realizado ao cimento no seu estado original e consiste num método semi-quantitativo que se baseia na medição da intensidade de raios-X característicos, ou seja, quantidade de fótons por unidade de tempo que são emitidos pelos constituintes da amostra, quando esta é excitada por um feixe de raios-X. Existe uma relação entre a intensidade da energia emitida pelos constituintes e a concentração dos mesmos na amostra.³⁶ Este processo pode subdividir-se em fases distintas, nomeadamente a excitação dos constituintes da amostra, a dispersão de raios-X emitidos pela amostra e a deteção dos raios-X emitidos.^{33,36}

A análise química por fluorescência de raios-X tem como objetivo, segundo a NP EN 196-2, caracterizar quimicamente cada mistura de cimento, com os diferentes teores do aditivo, e o aditivo em si. Neste processo é utilizada uma peroladora *Philips PERL'X3* que permite preparar pérolas de amostras fundidas. Para a fusão, recorre-se a um fundente, sendo que, o que se demonstra mais adequado consiste numa mistura com 66% de tetraborato de lítio e 34% de metaborato de lítio, com uma pureza mínima de 99.95%.

As pérolas obtidas na peroladora são lidas num espectrómetro da *Panalytical*, o *Axios Cement*, sendo a concentração dos constituintes obtida com base em curvas de calibração de amostras padrão previamente preparadas. De notar que este método apresenta uma elevada precisão, no entanto apenas dá indicação dos compostos da amostra na forma de óxidos.

3.2.3 Determinação dos constituintes do cimento

Este ensaio é realizado ao cimento no seu estado original e é utilizado para determinar constituintes, nomeadamente clínquer, constituintes, pozolânicos ou inertes e reguladores de presa. Após a determinação destes constituintes, eles podem ser classificados como reguladores de presa, clínquer, escória, constituintes do tipo calcário não diferenciados (combinações de qualquer calcário, cal ou materiais derivados do processo de produção de clínquer) e constituintes siliciosos não diferenciados (combinações de qualquer sílex, pozolana natural, cinzas volantes siliciosas, sílica de fumo, entre outras).³⁷

Este método apresenta algumas limitações pois pode haver interferências que dificultam a análise dos resultados, uma vez que a determinação do teor de clínquer é feita através da “diferença” dos restantes constituintes que contêm fases minerais idênticas às do clínquer.³³

Neste ensaio recorre-se ao método de dissolução seletiva que consiste em tratar a amostra com uma solução que contém trietanolamina (TEA), ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e dietilamina (DEA), sendo outra fração tratada com ácido nítrico diluído. Assim, após estas duas dissoluções seletivas é possível determinar os teores dos vários constituintes. De notar que, primeiramente, é necessário determinar o teor de trióxido de enxofre e dióxido de carbono do cimento, calculados através fluorescência de raios-X e da PF entre 500 e 950 °C (correspondente à descarbonatação de calcário), respetivamente. Os reguladores de presa, o clínquer e os constituintes calcários são solúveis na solução de EDTA, ao contrário das escórias,

pozolana, cinzas volantes e constituintes siliciosos. O mesmo acontece com o ácido nítrico, com a exceção da escória que é solúvel nesta solução.³⁷

Após o ataque com a solução de EDTA e com ácido nítrico diluído, as misturas e o cimento base são filtradas por vácuo, aplicando uma pressão no balão de filtração superior a 33.5 kPa.

A Figura 7 apresenta o cimento base (RC1) e mistura RC2 (com a menor percentagem do aditivo em estudo) após ataque das soluções e filtração a vácuo.

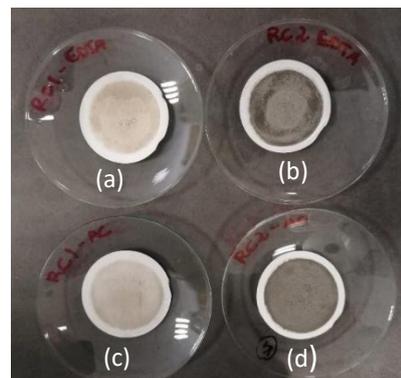


Figura 7. Cimento base após ataque com solução de EDTA (a); cimento base após ataque com ácido nítrico diluído (b); mistura RC2 após ataque com solução de EDTA (c); mistura RC2 após ataque com ácido nítrico diluído (d) após filtração a vácuo.

3.2.4 Determinação do resíduo insolúvel em ácido clorídrico e carbonato de sódio

O resíduo insolúvel é realizado ao cimento no seu estado original e consiste na fração do cimento que é insolúvel a quente e em ácido clorídrico, em certas condições. Uma vez que as matérias-primas contêm calcário e argila, o ataque através de ácido clorídrico faz com que o calcário se dissolva. O mesmo não acontece com a sílica, alumina, óxidos de ferro da argila e cálcio não combinados. Ao contrário do ataque por EDTA e ácido nítrico, que permitem determinar os constituintes do cimento, este ensaio contabiliza toda a parte do cimento não combinada que não é solúvel a quente e em ácido clorídrico. Caso a combinação das matérias-primas fosse perfeita, todo o clínquer do cimento se tornaria solúvel no ácido, sendo que, em cimentos bem cozidos o resíduo insolúvel não ultrapassa o 1%.

Assim, para obter a melhor combinação dos componentes da matéria-prima, o resíduo insolúvel é limitado pelas normas. De acordo com a norma NP EN 197-1, este parâmetro é limitado a 5% para os cimentos CEM I e CEM III. De notar que, caso o cimento apresente cinzas volantes na sua constituição, a quantidade que lhe corresponde pode ser insolúvel em ácido clorídrico, uma vez que a parte siliciosa das cinzas não é solúvel.³⁴

A determinação do resíduo insolúvel é realizada através de um ataque por uma solução diluída de ácido clorídrico, de maneira que a sílica em solução não precipite. A solução é sujeita a um processo de aquecimento abaixo da temperatura de ebulição da amostra. Após este ataque, o resíduo resultante é novamente atacado por uma solução fervente de carbonato de sódio (50

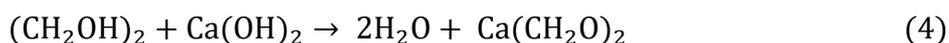
g/L) com o objetivo de repor em solução a porção de sílica que tenha sido precipitada. Depois o resíduo é doseado através da gravidade, depois de calcinação a 950 ± 25 °C durante 2 h.³⁵

3.2.5 Determinação da cal livre

No forno de produção de cimento, ocorre a formação de clínquer e, ao mesmo tempo, a formação de cal livre, devido a condições inadequadas de cozimento no forno, nomeadamente queima durante um curto período ou temperatura insuficiente, processo de moagem do calcário inadequado ou processo de homogeneização de matérias-primas ineficiente. O coeficiente de saturação de cal é utilizado para a dosagem do cru e baseia-se na obtenção de um equilíbrio de saturação dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 pelo CaO . Caso este valor esteja acima do recomendado ocorre a formação de cal livre.

A determinação da cal livre do cimento torna-se um processo de extrema importância, uma vez que o seu excesso causa expansões por hidratação do CaO em Ca(OH)_2 levando à fissuração do cimento endurecido e deterioração de materiais.³³

O método de determinação de cal livre é realizado ao cimento no seu estado original e consiste em atacar, de forma rápida e seletiva o cimento em pó através de etilenoglicol, que reage com os íons cálcio livres. Este processo ocorre à temperatura de 75 ± 5 °C e permite a transformação de cal livre em glicolato de cálcio que é, posteriormente, titulado com uma solução alcoólica de ácido benzoico no equipamento da *Metrohm*. O indicador utilizado é a fenolftaleína. A Equação (3) apresenta a reação que ocorre durante o processo entre a cal livre (CaO) e o etilenoglicol. A Equação (4) representa a reação entre a cal livre hidratada e o etilenoglicol. Esta cal livre hidratada (Ca(OH)_2) provém da reação da cal livre quando é exposta a humidade atmosférica.



A Figura 8.a apresenta cada mistura e o cimento base após ataque com etilenoglicol e a Figura 8.b o equipamento da *Metrohm* utilizado para a titulação.



(a)



(b)

Figura 8. Misturas e cimento base após ataque com etilenoglicol (a); equipamento da *Metrohm* utilizado para a titulação (b).

3.2.6 Determinação de cloretos

A importância da determinação dos cloretos do cimento prende-se com o facto dos cloretos poderem causar alterações no tempo de presa e na velocidade de endurecimento das estruturas de cimento/betão. Os cloretos podem estar presentes nos agregados naturais ou na água com a qual estiveram em contato. A maior problemática foca-se no betão armado, ou seja, betão reforçado com materiais inorgânicos ou orgânicos que o tornam mais resistente a esforços de tracção e de compressão. Uma vez que o ião cloro leva à oxidação destes materiais e, conseqüentemente, à sua diminuição e expansão este elemento causa deterioração e degradação dos materiais e estruturas. Já no caso do betão simples, os cloretos não levam à formação de compostos indesejáveis com os constituintes do cimento, pelo que o seu efeito se pode considerar não significativo.³⁴

A norma NP EN 197-1 define, como limite do teor de cloretos no cimento, um valor inferior a 0.10% da massa do cimento.²⁰

Segundo a norma NP 196-2, o método de determinação de cloretos é realizado ao cimento no seu estado original e consiste em tratar o cimento com ácido nítrico diluído fervente permitindo a sua decomposição e eliminação de sulfuretos. Após a dissolução do cloreto, este é precipitado quando sujeito a um volume conhecido de uma solução padrão de nitrato de prata. Ao atingir a ebulição, o precipitado passa por uma lavagem com ácido nítrico diluído e é rejeitado. De seguida o filtrado e as águas de lavagem passam por um processo de arrefecimento abaixo de 25 °C e o resíduo de nitrato de prata é titulado com uma solução padrão de tiocianato de amónio sendo o indicador um sal de ferro (III). Este método dá o resultado do teor total de

cloretos e brometos expresso em ião cloreto (Cl^-).³⁵ Neste caso, foi realizada a titulação potenciométrica, que é bastante mais precisa e menos morosa do que o método de norma.

Os equipamentos utilizados para a realização deste ensaio foram o *Titoprocessor 682* e o *Dosimat 665* da *Metrohm*.³³ A amostra juntamente com água fervente é atacada com anidrido acético ao qual se acrescenta, gota a gota, o reagente titulante (nitrato de prata) de concentração conhecida. Esta titulação tem como base as variações da força eletromotriz de uma célula eletrolítica até se atingir o ponto final da titulação.

A Equação (5) permite demonstrar a reação que ocorre aquando da titulação. Na Figura 9 é possível observar o equipamento utilizado com uma amostra do cimento base após a titulação (Figura 9.a) e as 4 misturas antes da titulação potenciométrica (Figura 9.b).

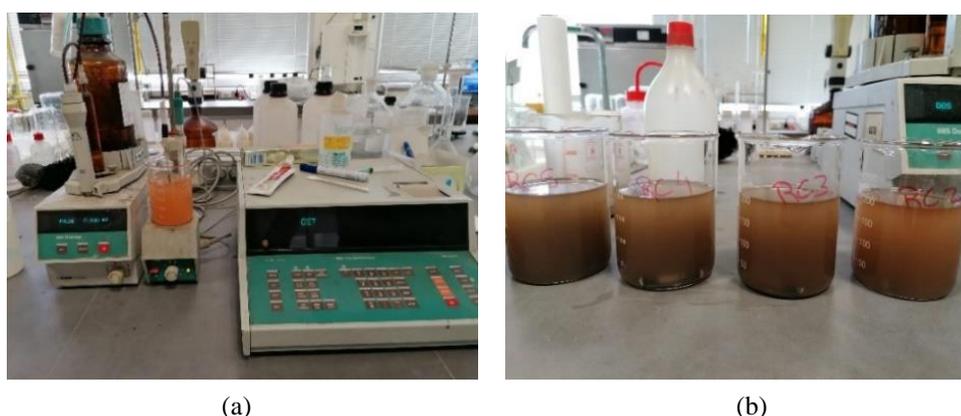


Figura 9. Equipamento utilizado para a determinação dos cloretos com a amostra do cimento base após titulação (a); quatro misturas antes da titulação potenciométrica (b).

3.2.7 Estudo cristalográfico

A difração de raios-X (DRX) é um ensaio realizado ao cimento no seu estado original (em pó) e consiste numa técnica não destrutiva que fornece informação acerca de materiais cristalinos, incluindo a sua estrutura, fases, orientação preferencial dos cristais, tamanho médio dos grãos, grau de cristalinidade. Esta técnica apresenta as vantagens de não ser morosa, de a preparação da amostra ser relativamente simples, ser bastante fidedigna, e de poder ser feita *in situ*. Permite também a caracterização de materiais policristalinos e amorfos, através a adição de um padrão cristalino com um teor conhecido, e estão disponíveis centenas de padrões de sistemas de materiais.^{38,39}

O estudo cristalográfico dos materiais que constituem o cimento foi realizado pelo Laboratório Central da Cimpor com recurso a um difratómetro de raios-X. A análise quantitativa é feita através do método *Rietveld* que consiste no ajuste teórico dos parâmetros estruturais ou de rede, dispersão atómica, anisotropia, tensões da rede ao perfil completo do difractograma. Um difractograma consiste na “impressão digital” de cada composto cristalino e é obtido através do ângulo do plano da difração (2θ) em função da intensidade (I_0). Este método apresenta uma elevada precisão e exatidão, uma vez que utiliza uma ampla zona do espectro.⁴⁰ De notar que, contrário do método de fluorescência de raios-X, a DRX dá indicação da composição real das amostras.

3.3. Ensaio físicos e mecânicos

3.3.1 Determinação da massa volúmica

A determinação da massa volúmica é realizada ao cimento no seu estado original e é definida como a razão entre a massa de uma substância por unidade de volume. A determinação da massa volúmica de um cimento revela-se um parâmetro importante na medida em que, para que seja possível conhecer a superfície específica pelo método *Blaine* (descrito na Secção 3.3.2), é necessário determinar a massa volúmica.³³

De acordo com a norma NP EN 196-6 e o Laboratório Nacional de Engenharia Civil, LNEC E-64, a massa volúmica é calculada através da determinação da massa de uma fração de

cimento definida e determinação do volume correspondente num densímetro de *Le Châtelier*, como exemplificado na Figura 10.

A realização deste ensaio exige a presença de um líquido como gasolina ou petróleo, sendo, neste caso, utilizado o hexano. São pesadas cerca de 65 g de cimento e 45 g do aditivo, pois a massa volúmica do aditivo é muito baixa.^{41,42}



Figura 10. Densímetros de *Le Châtelier* na câmara climática para determinação da massa volúmica.

3.3.2 Teste de *Blaine*

O teste de *Blaine* é um ensaio realizado ao cimento no seu estado original. De acordo com a norma NP EN 196-6, o *Blaine* é um método de permeabilidade ao ar que tem como principal objetivo medir a superfície específica, ou seja, área de superfície por unidade de massa, em m^2/kg , permitindo, assim, a determinação da finura do cimento. Após a especificação da massa e porosidade de uma fração de cimento compactado, é medido o tempo que uma determinada quantidade de ar fixa demora a permear esta fração de cimento através do equipamento *Testing Equipments RMU* presente na Figura 11.⁴¹

A superfície específica do cimento medida é proporcional ao quadrado do tempo do escoamento do ar que atravessa a porção de cimento.⁴¹ Conhecendo a massa volúmica é possível calcular a massa de cimento a utilizar, através de fórmulas já definidas, de modo a que corresponda a um “prensado” de cimento com cerca de 10 mm de espessura e uma porosidade normalizada de 0.500.³³ Neste caso, após determinação da massa volúmica, a massa de cimento a utilizar foi determinada por tentativa/erro, através da consideração de diferentes valores de porosidade, uma vez que não há um valor padronizado de porosidade para cada uma das misturas criadas.



Figura 11. Equipamento para teste de *Blaine* (permeabilímetro).

3.3.3 Determinação do resíduo de peneiração

O resíduo de peneiração é um ensaio realizado ao cimento no seu estado original e é determinado com recurso a peneiros com aberturas de 45, 90 ou 200 μm . O objetivo deste ensaio é o de determinar a finura do cimento (ou aditivo) em estudo através do método de peneiração por jacto de ar. O equipamento utilizado foi o Granulómetro *Alpine LS 200N* da *Hosokawa Alpine* (Figura 12).⁴³

Foi avaliada a finura de todas as misturas em estudo, do cimento base e do aditivo através da pesagem de 25 g que foram submetidas à peneiração.



Figura 12. Granulómetro *Alpine LS 200N* utilizado para a determinação do resíduo de peneiração.

3.3.4 Análise granulométrica

O método de espectrometria de dispersão laser é um ensaio realizado ao cimento no seu estado original e permite determinar as curvas de distribuição granulométrica de cada amostra. Este método avalia os pequenos ângulos de dispersão de luz quando esta atravessa um meio diluído com as partículas, com recurso a um granulómetro a laser, o *Mastersizer 2000* da *Malvern Panalytical* - Figura 13. Este deteta partículas com um diâmetro entre 0.02 e 2000 μm e permite medir amostras tanto em meio húmido como em meio seco através do acoplamento do sistema *Hydro 2000MU*. Uma vez que as partículas em solução podem aglomerar-se, este equipamento possui também uma sonda de ultrassons que contraria este efeito.⁴⁴

O método de espectrometria de dispersão a laser analisa a interação entre a luz e as partículas que por ela são iluminadas, o que cria um padrão para o conjunto de partículas analisadas, de modo a obter uma distribuição de tamanhos. O método pode basear-se em duas teorias, *Mie* ou *Fraunhofer*, sendo a segunda uma teoria mais simplificada da teoria de *Mie*.⁴⁵

A teoria de *Mie* avalia o tamanho das partículas assumindo-as como esferas homogéneas e, quando não apresentam forma esférica, a teoria toma em consideração o diâmetro esférico equivalente. Esta é a teoria mais



Figura 13. *Mastersizer 2000* da *Malvern Panalytical* com acoplamento do sistema *Hydro 2000MU*.

fidedigna uma vez que não existem restrições quanto à dimensão das partículas e tem em consideração o índice de refração das partículas. Esta permite, então, medir tanto a difração como a refração. Ao contrário da teoria de *Mie*, a de *Fraunhofer* não pondera o índice de refração, medindo apenas a difração, pelo que, no caso da existência de partículas de dimensão inferior ao comprimento de onda da luz, a medição apresentará um erro elevado. Outra desvantagem desta teoria é o facto de não ser possível fazer uma medição de partículas com geometria planas e/ou transparentes.⁴⁶

Para a análise de granulometria de cada amostra recorreu-se a etanol como dispersante e foram realizados 3 ciclos de 30 segundos para cada amostra. Aplicou-se a teoria de *Mie* para cada uma das amostras, com um índice de refração correspondente ao índice de carbonato de cálcio, 1.572, e um intervalo de obscuração entre 10 e 20%.

3.3.5 Determinação do tempo de presa e teste de expansibilidade

As argamassas e pastas de cimento frescas apresentam propriedades de elevado relevo na indústria cimenteira devido ao fim a que se destinem, uma vez que, após a cura das argamassas, devem apresentar rigidez significativa logo no início do ciclo de vida. Entre as propriedades importantes a estudar, encontra-se a trabalhabilidade e consistência das argamassas e pastas frescas. A trabalhabilidade pode ser traduzida pela facilidade com que é possível trabalhar com as argamassas permitindo obter-se uma boa qualidade e produtividade. Esta propriedade pode depender e resultar de diversas outras, nomeadamente a consistência, plasticidade (deformação das argamassas sem que ocorra rutura, voltando à forma inicial) e tempo de início e fim de presa.⁴⁷

Para avaliar a trabalhabilidade de argamassas ou betões e pastas de cimento, pode recorrer-se a diferentes métodos diretos e indiretos de avaliação de parâmetros. Exemplos destes parâmetros são a viscosidade, apurada por testes de escoamento, ou tensão de cedência relacionada com testes de consistência por espalhamento. Neste caso, o método que determina o tempo de início e fim de presa pode traduzir-se no tempo em que a pasta de cimento é efetivamente trabalhável.⁴⁸

O tempo de presa está diretamente relacionado com a quantidade de gesso dihidratado presente no cimento ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e, conseqüentemente com o teor de SO_3 , uma vez há uma correlação entre o teor de SO_3 e o teor de SO_4 . O gesso tem como função retardar o tempo de

presa do cimento, visto que um cimento sem gesso, ao adicionar água, o seu conteúdo em C_3A hidrata rapidamente levando a um tempo de presa menor e, conseqüentemente, a menor trabalhabilidade da pasta e deficiente desenvolvimento das resistências. A um cimento com gesso são adicionados íons sulfato que reagem com C_3A que permite retardar a hidratação e aumentar o tempo de plasticidade da pasta.⁴⁹

O método de determinação dos tempos de presa dos cimentos é realizado em pastas de cimento e apresenta duas etapas. A primeira etapa consiste em confirmar se as pastas de cimento apresentam uma consistência dentro dos requisitos de norma. A consistência é medida através da penetração das pastas por uma sonda normalizada (Figura 14) e a formação destas pastas de cimento frescas implica a adição da água necessária que é determinada através de ensaios de penetração contínuos em pasta com diferentes teores de água.



Figura 14. Sonda normalizada para medição da consistência das pastas.

A segunda etapa consiste em submeter uma pasta de cimento num molde de *Vicat*, sendo esta depois penetrada por uma agulha, apresentando um valor especificado aquando da sua penetração.

De acordo com a norma NP EN 196-3, a determinação do tempo de início e fim de presa (método *Vicat*) é feita através de um aparelho da *Ibertest* (*Auto-Vicat*) (Figura 15.a), que possui um prato que roda e é programado para que ocorra penetração com a agulha de 5 em 5 minutos (Figura 15.b). O resultado obtido de cada movimento da agulha é registado num papel presente no aparelho (Figura 15.c).

O período de tempo entre zero e quando a agulha atinge um valor de profundidade de 6 ± 3 mm da base do molde indica o tempo de endurecimento inicial, ou seja, início de presa. Quando a agulha apenas atinge a superfície do molde significa que o fim de presa foi alcançado.

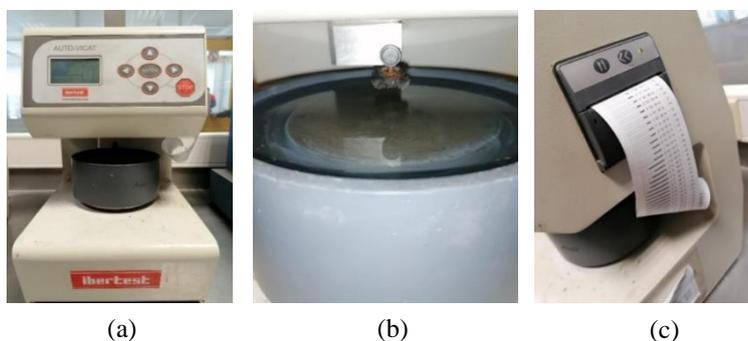


Figura 15. Equipamento para análise de presa da pasta de cimento da *Ibertest* (a); aparelho de *Vicat* (b); resultado pós análise com o tempo de início e fim de presa (c).

O teste de expansibilidade é também realizado através da análise de pastas de cimento. Este permite avaliar expansões que se devem, normalmente, à hidratação morosa de constituintes da pasta, nomeadamente óxido de cálcio livre, óxido de magnésio e sulfato de cálcio e que podem provocar danos no material.⁴⁸

O valor da expansibilidade é determinado através da medição da expansão volúmica da pasta de cimento, utilizada anteriormente para a determinação do início e fim de presa. Este é traduzido pelo afastamento relativo de duas agulhas de *Le Châtelier*, como é possível observar pela Figura 16, após submetidas a um banho de água, a temperatura controlada.⁵⁰ De acordo com a norma NP EN 196-3, o valor da expansão das agulhas não deve ser superior a 10 mm.

O tempo de início de presa e expansibilidade devem estar de acordo com os requisitos da Figura B.1 no Anexo B, conforme a norma europeia EN 196-3 intitulada “Métodos de ensaio de cimentos. Determinação do tempo de presa e expansibilidade”.²⁰



Figura 16. Medição do afastamento relativo das agulhas de *Le Châtelier*, após submetidas a um banho de água.

3.3.6 Determinação do espalhamento em argamassa pelo método de IOL 705 Flow Table

O método de *flow table* permite avaliar um nível específico de consistência de argamassa de cimento fresca. A consistência baseia-se na fluidez da argamassa de cimento fresca, que, por sua vez, depende do seu teor de água. A deformabilidade relaciona-se com a consistência e é avaliada quando a argamassa fresca sofre um determinado tipo de tensão.⁵¹

Inicialmente é feita uma análise à consistência da argamassa de cimento fresca através da penetração por uma sonda normalizada. A argamassa deve apresentar uma consistência

dentro dos requisitos especificados pela norma, que se traduz numa resistência especificada após penetração pela sonda. A formação desta argamassa de cimento fresca implica a adição da água necessária que é determinada através de ensaios de penetração contínuos em pastas com diferentes teores de água.^{50,51} Há, assim, uma correlação linear entre o valor lido pelo método de *flow table* e o valor medido pela penetração da sonda. Esta correlação aplica-se ao mesmo tipo de argamassa com diferentes teores em água, no entanto, o mesmo já não se verifica quando são usadas diferentes tipos de argamassas.⁵¹

O valor do espalhamento da argamassa de cimento fresca é medido na *flow table*, no equipamento da *ELE International* através do valor do diâmetro obtido após a remoção de um molde e a aplicação de 15 pancadas verticais que permitem que a argamassa se espalhe livremente na *flow table* de uma determinada altura, através da gravidade.⁵¹

Após espalhamento, são feitas duas medições do diâmetro em diferentes direções. De seguida, é feita uma média aritmética que corresponderá ao valor do coeficiente de espalhamento. Na Figura 17.a, Figura 17.b e Figura 17.c é possível observar o molde utilizado, a amostra após remoção do molde e a medição do diâmetro da amostra após o espalhamento pelas 15 pancadas verticais, respetivamente.

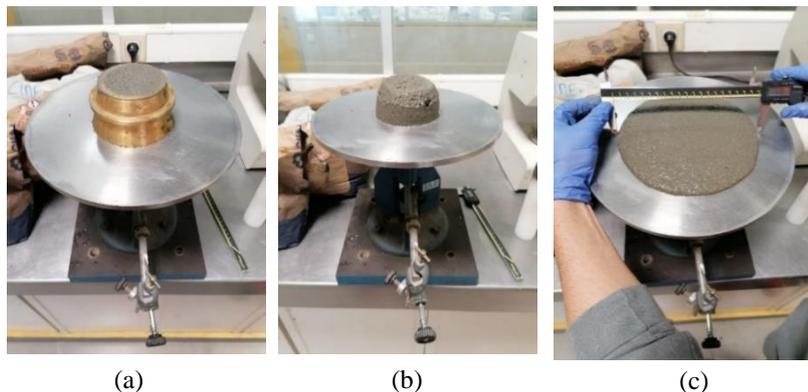


Figura 17. Amostra no molde utilizado para a determinação do espalhamento em argamassa (a); amostra após remoção do molde (b); medição do diâmetro da amostra após as 15 pancadas verticais (c).

3.3.7 Determinação de resistências mecânicas

Os ensaios de resistência mecânica são realizados em argamassas de cimento no estado endurecido. Segundo a norma NP EN 196-1, os ensaios de resistência mecânica exigem a formação de provetes obtidos a partir de argamassas constituídas por cimento, areia normalizada CEN e água em proporções adequadas. Os provetes têm uma forma prismática com uma altura, largura e comprimento de 40, 40 e 160 mm, respetivamente.⁵⁰

Os provetes são formados através de moldes com recurso a um compactador normalizado. Posteriormente os provetes são retirados dos moldes (1 dia após a sua formação) e colocados em gavetas de conservação por 2, 7 e 28 dias, para cura. Para cada período de conservação, realizam-se 3 amassaduras que correspondem a 9 provetes no total.

Após os períodos de conservação, os provetes são sujeitos a testes de resistência à flexão e de resistência à compressão, sendo os valores expressos em MPa. O equipamento utilizado nos ensaios de flexão e compressão, da *Zwick Roell (Toni Technik)*, e o aparelho indicador de resistência encontram-se na Figura 18.a, Figura 18.b e Figura 18.c, respetivamente.

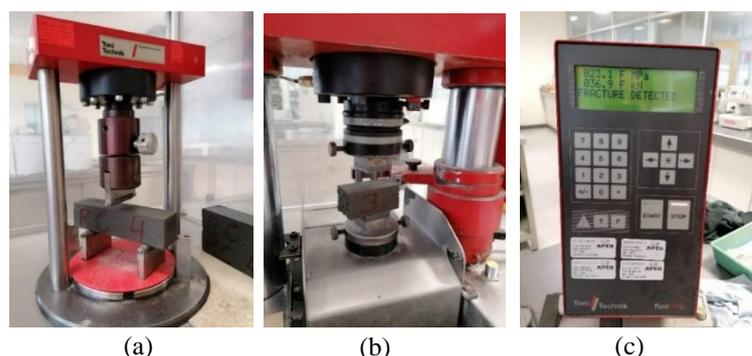


Figura 18. Equipamento utilizado para medição da resistência à flexão (a) e compressão (b) e aparelho indicador de resistência (c) para a mistura RC4.

Para a determinação da resistência à flexão, os 3 provetes (argamassas no estado endurecido resultantes das misturas e cimento base) são sujeitos à aplicação de uma carga pontual até chegar ao ponto de fratura. Os 3 resultados obtidos são convertidos numa média aritmética, sendo esse o valor a considerar para a resistência à flexão. Deste ensaio resultam, de cada provete, dois semi-provetes que serão posteriormente utilizados para o ensaio de resistência à compressão.

No ensaio de determinação de resistência à compressão recorre-se ao equipamento da *Zwick Roell (Toni Comp III)*. Utilizam-se os semi-provetes obtidos do ensaio de resistência à

flexão, ou seja, 6 semi-provetes no total para cada amostra, que são sujeitos a uma pressão através de uma prensa. Mais uma vez, é feita uma média aritmética dos resultados, sendo esse o valor a considerar para a resistência à compressão.

Na figura B.1 no Anexo B apresentam-se os valores de resistência à compressão que o cimento deve cumprir conforme a norma europeia EN 196-3.²⁰

3.4 Moagem das amostras

A moagem das amostras para posterior análise dos efeitos de moagem foi realizada ao cimento no seu estado original. Este ensaio foi realizado com recurso a um moinho de bolas laboratorial, durante o tempo suficiente para obter um resíduo de peneiração (peneiro de 45 µm) próximo do cimento com o aditivo em estudo, produzido industrialmente (~5%).

3.5 Análise económica

Realizou-se um balanço económico a 3 cenários distintos com o objetivo de avaliar as vantagens e desvantagens da moagem das amostras. O primeiro cenário consistiu na produção de um cimento sem substituição de clínquer pelo aditivo em estudo, o segundo na produção de cimentos com diferentes teores de aditivo e o terceiro na produção de cimentos com aditivo moídos, aos quais se associa uma energia extra para moagem. Compararam-se os resíduos de peneiração a 45 µm do cimento sem o aditivo e dos cimentos com diferentes teores de aditivo moídos e não moídos, a resistência à compressão aos 28 dias das respetivas argamassas curadas e o custo de cada matéria-prima e energia para moagem no que diz respeito a cada cenário de produção. Posteriormente avaliou-se o custo total de produção de cada cenário e retiraram-se as respetivas conclusões, de modo a cumprir o objetivo do estudo.

Apresentação e discussão dos resultados

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados dos ensaios físico-químicos e mecânicos, aplicadas às misturas, cimento base, aditivo no seu estado original e correspondentes pastas e argamassas frescas e curadas. Alguns dos ensaios, nomeadamente químicos, ensaios de determinação da massa volúmica e teste de *Blaine*, foram realizados duas vezes de modo a obter uma média de resultados e, assim, uma melhor representatividade. É também efetuada uma comparação dos resultados obtidos com os dados do histórico do Centro de Produção de Souselas.

4.1 Ensaios químicos

4.1.1 Resultados da determinação dos constituintes do cimento

Na Tabela 6 é possível observar os constituintes do cimento base e de cada mistura em base sem gesso, ou seja, sem regulador de presa. O objetivo do estudo é perceber se, após criadas as misturas com o teor em cada composto pretendido, definido na Secção 3.1, estas apresentam as percentagens de constituintes esperadas, principalmente no que ao aditivo diz respeito.

Tabela 6. Constituintes, em base sem gesso, do cimento base e das amostras.

Constituintes	Amostras (%)				
	RC1	RC2	RC3	RC4	RC5
Clínquer	95.80	73.20	67.70	65.20	61.40
<i>Filler</i>	4.20	4.70	4.30	4.50	4.30
Aditivo	0.00	22.10	27.97	30.30	34.30

Como é possível observar pela Tabela 6, e uma vez que se pretendia obter misturas com teores de aditivo entre 21 e 35%, conforme a norma, as percentagens obtidas correspondem ao esperado, pelo que há confirmação que as misturas foram executadas corretamente.

Este ensaio é efetuado através do ataque por uma solução de ácido nítrico e solução de EDTA e as amostras são filtradas por vácuo. Os resultados obtidos são filtros com amostras filtradas. Na Tabela 7 é possível observar o resíduo insolúvel obtido por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO₃), em percentagem mássica, para o cimento base e cada uma das misturas, bem como a variação entre cimento base e misturas.

Tabela 7. Resíduo insolúvel de cada amostra obtido por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO₃) para o cimento base e cada uma das misturas, bem como a variação entre cimento base e misturas.

Tipo de Resíduo	Amostras (%)					Variação (%)			
	RC1	RC2	RC3	RC4	RC5	Base-RC2	Base-RC3	Base-RC4	Base-RC5
Insolúvel EDTA	1.40	20.58	25.64	28.44	32.28	1370.00	1731.43	1931.43	2205.71
Insolúvel HNO ₃	0.75	20.25	23.59	27.81	31.52	2600.00	3045.33	3608.00	4102.67

Pela observação da Tabela 7, é perceptível que, para cada amostra, os valores de resíduo insolúvel obtidos tanto por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO₃) apresentam valores dentro da mesma gama, com a exceção do cimento base que apresenta um valor mais elevado quando atacado por EDTA. No geral, quando as amostras são atacadas por EDTA, apresentam um resíduo insolúvel superior quando comparado com o resíduo insolúvel obtido por ataque com HNO₃. Isto pode dever-se ao facto de compostos como escórias serem solúveis na solução de HNO₃ e não na solução de EDTA. À medida que a percentagem de aditivo aumenta, é possível observar que o resíduo insolúvel obtido pelos 2 métodos aumenta também. Esta tendência era esperada uma vez que o aditivo apresenta compostos siliciosos na sua constituição (comprovado na Secção 4.1.2) que não são solúveis nestas soluções. Assim, quanto maior for a sua percentagem, maior será o valor do resíduo insolúvel.

4.1.2 Resultados da perda ao fogo, resíduo insolúvel, fluorescência de raios-X, cal livre e cloretos para o cimento base, aditivo e misturas

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para cada uma das amostras, nomeadamente o cimento base, cada uma das misturas e o aditivo para os ensaios de perda ao fogo, resíduo insolúvel, fluorescência de raios-X, determinação de cal livre e cloretos, em percentagem mássica. De notar que a percentagem total dos compostos não atinge 100% uma vez que apenas são considerados os compostos maioritários. A tabela apresenta ainda a variação dos diferentes parâmetros entre o cimento base, e cada uma das misturas com diferentes teores em aditivo.

Na Tabela 9 encontram-se valores do histórico do CPS do cimento feito industrialmente com o aditivo em estudo para os ensaios de perda ao fogo, resíduo insolúvel, fluorescência de raios-X, cal livre e cloretos.

Tabela 8. Ensaio químicos de perda ao fogo (PF), resíduo insolúvel (R.I), cal livre, cloretos e composição por fluorescência de raios-X, de cada mistura, do cimento base e do aditivo e variação entre o cimento base e cada uma das misturas.

Ensaio	Amostras (% m/m)						Variação (%)			
	Cimento base	RC2	RC3	RC4	RC5	Aditivo	Base – RC2	Base – RC3	Base – RC4	Base – RC5
PF	2.43	2.88	3.00	3.02	3.12	5.11	18.52	23.46	24.28	28.40
R.I.	0.73	17.98	22.03	24.98	28.31	-	2363.01	2917.81	3321.92	3778.08
CaO livre	1.25	0.83	0.74	0.63	0.59	-	-33.60	-40.80	-49.60	-52.80
CaCO₃	11.59	89.52	84.41	80.37	75.33	4.94	672.39	628.30	593.44	549.96
Cloretos	0.053	0.046	0.043	0.041	0.039	-	-14.79	-20.04	-23.22	-27.34
SiO₂	18.70	27.16	28.86	30.63	32.30	57.74	45.24	54.33	63.80	72.73
Al₂O₃	5.08	8.30	8.97	9.69	10.35	20.55	63.39	76.57	90.75	103.74
Fe₂O₃	3.27	3.98	4.14	4.30	4.43	6.72	21.71	26.61	31.50	35.47
CaO total	62.49	50.13	47.27	45.00	42.19	2.77	-19.78	-24.36	-27.99	-32.49
MgO	2.10	1.94	1.90	1.88	1.83	1.32	-7.62	-9.52	-10.48	-12.86
SO₃	2.98	2.48	2.34	2.28	2.20	0.08	-16.78	-21.48	-23.49	-26.17
K₂O	1.26	1.37	1.42	1.44	1.43	1.64	8.73	12.70	14.29	13.49
Na₂O	0.08	0.22	0.26	0.28	0.31	0.74	175.00	225.00	250.00	287.50
TiO₂	0.31	0.45	0.48	0.50	0.52	0.95	45.16	54.84	61.29	67.74
Mn₂O₃	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
P₂O₅	0.07	0.16	0.18	0.20	0.22	0.53	128.57	157.14	185.71	214.29
SrO	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.08	20.00	20.00	20.00	20.00
ZnO	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	-25.00	-25.00	-25.00	-25.00
Cr₂O₃	0.0096	0.0113	0.0109	0.0122	0.0121	0.0168	17.16	13.33	26.95	25.86
Total	96.48	99.22	98.95	99.37	99.04	93.21	2.84	2.56	3.00	-3.39

Tabela 9. Valores do histórico do CPS para o cimento industrial com o aditivo em estudo, relativamente à perda ao fogo (PF), SO₃, cal livre, resíduo insolúvel (R.I) e cloretos.

Histórico	PF	SO ₃	CaO livre	R.I.	Cloretos
Mín.	1.07	2.80	0.62	13.98	0.01
Média	1.89	3.06	1.10	20.37	0.05
Máx.	2.84	3.32	1.59	23.58	0.10

Perda ao fogo

Como referido na Secção 3.2.1, a perda ao fogo consiste na perda de massa do cimento, numa atmosfera oxidante por calcinação ao ar, estando diretamente relacionada com o grau de descarbonatação e desidratação do óxido de cálcio e de magnésio livres, durante este processo. No resíduo ficam os óxidos do cimento.

Por observação da Tabela 8, é perceptível que, à medida que a percentagem de aditivo aumenta em cada mistura, aumenta também a percentagem de perda ao fogo. Isto deve-se ao facto de o aditivo apresentar contaminantes e humidade na sua constituição, que, ao serem queimados, libertam CO₂, o que contribui para um aumento do valor da perda ao fogo, pelo que esta tendência se encontra dentro do esperado.

Em termos de variação, a mistura que apresenta a maior variação de perda ao fogo relativamente ao cimento base é a mistura com a maior percentagem em aditivo (RC5), com um aumento 28.4 %, e a menor variação aparece para a mistura com a menor percentagem em aditivo (RC2), com um aumento de 18.5 %, como seria de esperar.

Florescência de raios-X

O aditivo em estudo é composto, maioritariamente, por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, e apresenta apenas uma pequena fração de CaO, como é possível observar pela Tabela 8. Cada mistura é composta por cimento base e diferentes quantidades do aditivo em estudo. Uma vez que o cimento base apresenta clínquer e calcário na sua constituição que estão diretamente relacionadas com o CaO, à medida que este diminui na mistura por aumento da percentagem de aditivo, é de esperar que a quantidade de CaO diminua. De notar que o aditivo apresenta uma reduzida quantidade em SO₃ e, assim, o seu teor diminui na mistura à medida que a percentagem em aditivo aumenta.

Após a análise da Tabela 8, verifica-se efetivamente a redução da quantidade de óxido de cálcio nas 4 misturas, resultante da diminuição do teor de cimento base. A maior diminuição entre o cimento base e as misturas aparece para a mistura RC5 com um valor de 32.49 %. As

amostras RC2, RC3, RC4 e RC5, que representam um aumento crescente da percentagem em aditivo, apresentam maior teor nos compostos maioritários do aditivo em estudo (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), respetivamente, como era espectável.

Resíduo insolúvel

Por observação da Tabela 8 é notório que, à medida que a percentagem do aditivo aumenta nas 4 misturas, o resíduo insolúvel aumenta também. O resíduo insolúvel consiste na fração do cimento que é insolúvel a quente e em ácido clorídrico em certas condições. O ataque através de ácido clorídrico faz com que o calcário se dissolva, ao contrário da sílica, alumina e óxidos de ferro da argila que não se dissolvem. Como visto anteriormente, o aditivo apresenta maioritariamente sílica na sua composição, justificando-se, portanto, a tendência crescente do resíduo insolúvel nas 4 misturas em função do aumento do teor em aditivo. Assim, a determinação do resíduo insolúvel torna-se um parâmetro de particular relevância, comprovando a presença do aditivo em estudo.

Através da Tabela 8 verifica-se um aumento crescente entre 2363.01 e 3778.08 % das misturas RC2 a RC5 em relação ao cimento base. Estas variações são bastante elevadas uma vez que o cimento base apresenta, na sua constituição, maioritariamente clínquer, e o ataque através de ácido clorídrico faz com que o calcário se dissolva, apresentando um resíduo insolúvel bastante pequeno. Assim era de esperar que a variação entre o cimento base e cada uma das misturas fosse elevada.

Cal livre

A cal livre consiste na fração de óxido de cálcio que não se combinou no forno. Os valores de teor de cal livre médios encontram-se muito próximos de 1 %, sendo que valores inferiores apresentam uma cozedura bastante forte, o que origina um clínquer mais difícil de moer. Valores de cal livre entre 2 e 3 % dão indicação de uma cozedura insuficiente, pelo que o clínquer terá um comportamento menos reativo que pode conduzir a valores de resistência mais baixos.

Ao observar a Tabela 8 é notório que, à medida que o teor em aditivo aumenta em cada mistura, a cal livre diminui. Esta tendência era de esperar uma vez que o aumento da incorporação em aditivo nas misturas se traduz na diminuição de clínquer, sendo este o composto que possui cal livre na sua constituição. Este motivo justifica, também, o elevado valor deste parâmetro no caso do cimento base (constituído maioritariamente por clínquer). No que diz respeito às misturas, os valores são todos inferiores a 1 %.

Cloretos

Ao observar a Tabela 8 é perceptível que, à medida que a percentagem de aditivo aumenta, a percentagem de cloretos diminui. Esta situação era expectável uma vez que o cloro está presente apenas na constituição de clínquer, devido às matérias-primas e combustíveis alternativos com que é produzido e o teor deste composto vai diminuindo nas misturas.

A norma NP EN 197-1 define como limite do teor de cloretos no cimento um valor inferior a 0.10 %. Os valores deste parâmetro para as misturas encontram-se próximos de 0.04 % estando, por isso, dentro dos requisitos.

Comparação com os valores do histórico do cimento industrial com o aditivo em estudo do CPS

Ao comparar os resultados obtidos na Tabela 8 para cada uma das misturas com a Tabela 9 é possível observar que, relativamente à perda ao fogo, todas as amostras apresentam valores superiores ao máximo registado.

No que ao resíduo insolúvel diz respeito, as misturas RC2 e RC3 encontram-se próximas da média registada, já as restantes misturas ultrapassam o valor máximo do cimento feito industrialmente com o aditivo em estudo. Em termos do SO₃, todas as misturas apresentam valores inferiores ao mínimo registado.

Os valores de cal livre das misturas são concordantes com os dados registados do histórico do CPS, aproximando-se do valor mínimo, com a exceção da mistura RC5 que apresenta um valor inferior ao mínimo registado. O mesmo acontece para os cloretos, com as misturas a apresentarem valores entre o máximo e o mínimo registado para o cimento feito industrialmente com o aditivo em estudo do CPS.

Os desvios presentes podem dever-se, em grande parte, ao facto do cimento produzido industrialmente com o aditivo em estudo apresentar uma percentagem de aditivo próxima de 27 %, ou seja, uma composição diferente das misturas laboratoriais. Tendo constituições diferentes, todas as características químicas do produto final serão necessariamente diferentes.

4.1.3 Resultados do estudo cristalográfico

A Figura 19 apresenta os principais constituintes das misturas RC2, RC3, RC4 e RC5, em percentagem, após análise por difração de raios-X. Na Tabela C.1 do Anexo C estão presentes todos os constituintes das misturas detetados pelo método da difração de raios-X e as Figuras C.1, C.2, C.3, C.4 e C.5 apresentam os difractogramas das misturas RC2, RC3, RC4, RC4 e aditivo, respetivamente.

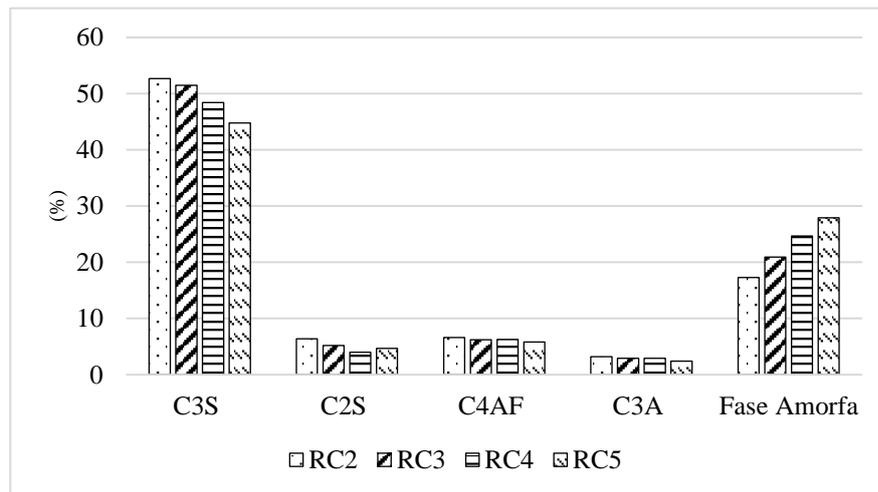


Figura 19. Principais constituintes das misturas RC2, RC3, RC4 e RC5 obtidas através da análise por DRX.

Como referido na Secção 2.4, o forno da indústria cimenteira opera a elevadas temperaturas, promovendo o processo de calcinação, onde ocorrem reações entre os óxidos que constituem o cimento. Deste processo resultam componentes mais complexos, nomeadamente a alite, belite, aluminato tricálcico ou celite e aluminoferrite tetracálcica ou *brownmillerite* que podem denotar-se como C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , respetivamente.

Por observação da Figura 19 é notório que, à medida que a percentagem de aditivo aumenta nas misturas, a percentagem do composto C_3S diminui. Uma vez que este é um dos principais constituintes do clínquer e um aumento da percentagem de aditivo se traduz numa diminuição deste, este resultado encontra-se dentro do esperado. Esta tendência é também seguida pelos composto C_4AF e C_3A ainda que a diferença entre misturas não apresente uma diminuição tão acentuada entre elas, como no caso do composto C_3S . O composto C_2S apresenta uma diminuição à medida que a percentagem de aditivo nas misturas aumenta, com a exceção da mistura RC5. A mistura RC5 apresenta um comportamento diferente das demais que pode dever-se a uma imprecisão de análise, uma vez que a diferença não é muito significativa.

A fase amorfa foi calculada através da adição de um padrão cristalino com um teor conhecido. Por análise da Figura 19, verifica-se um aumento deste parâmetro em função do aumento da percentagem de aditivo. Como referido na Secção 4.1.2, o aditivo é constituído maioritariamente por SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃, compostos que, de acordo com a Figura C.5 do Anexo C, se apresentam na fase amorfa, uma vez que cerca de 80% do aditivo é amorfo. Assim, este resultado encontra-se dentro do esperado.

4.2 Ensaio físicos e mecânicos

4.2.1 Resultados da massa volúmica, teste de *Blaine* e resíduo de peneiração

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para cada uma das amostras, nomeadamente o cimento base, misturas e aditivo, para os ensaios de massa volúmica (g/cm³), teste de *Blaine* (m²/kg) e resíduo de peneiração de 45 µm (% m/m). Apresentam-se também as variações entre o cimento base e cada uma das misturas. No Anexo D nas Tabelas D.1 e D.2 é possível observar os resultados obtidos para cada ensaio de massa volúmica e teste de *Blaine* para as misturas RC2, RC3, RC4 e RC5, bem como a porosidade considerada, respetivamente.

Tabela 10. Resultados dos ensaios de massa volúmica, *Blaine* e resíduo de peneiração de 45 µm para o cimento base, misturas e aditivo, bem como as respetivas variações relativamente ao cimento base.

Amostra	Massa volúmica (g/cm ³)	Variação (%)	<i>Blaine</i> x10 ³ (m ² /kg)	Variação (%)	Resíduo de peneiração	Variação
					45µm (% m/m)	(%)
RC1	3.14	0.00	3.30	0.00	10.70	0.56
RC2	2.96	-5.73	3.20	-3.03	10.76	2.06
RC3	2.94	-6.53	3.20	-3.03	10.92	0.93
RC4	2.90	-7.64	3.20	-3.03	10.80	1.68
RC5	2.89	-7.96	3.20	-3.03	10.88	2.80
Aditivo	2.30	-23.89	3.90	18.2	11.00	0.56

Massa volúmica

De acordo com Coutinho (2006)³⁴ a importância da determinação da massa volúmica do cimento prende-se com o facto de permitir deteção de algum material inerte no cimento. É estipulado um valor da massa volúmica inferior a 3.05 g/cm³ que dá indicação se o cimento está adulterado, se não foi cozido corretamente ou se está relativamente hidratado. De acordo com as normas europeias, não é estipulado um valor mínimo para a massa específica do cimento, uma vez que são incorporados vários aditivos ao cimento, cuja massa volúmica apresenta valores inferiores à do cimento.³⁴

Por observação da Tabela 10 é notório que o aditivo é o que apresenta o menor valor de massa volúmica, como era de esperar, sendo 23.9 % inferior relativamente ao cimento base. No que às misturas diz respeito, à medida que o teor em aditivo aumenta nas misturas, há uma diminuição do valor da massa volúmica, apresentando-se a diminuição máxima entre misturas de 8 % para a mistura RC5. Uma vez que o aditivo apresenta o menor valor de massa volúmica, esta tendência era a esperada pois o aditivo provoca a diminuição da densidade das misturas.

Teste Blaine

O teste de *Blaine* é um método de permeabilidade ao ar que tem como principal objetivo medir a superfície específica, permitindo, assim, correlacionar com a finura do cimento.

Segundo Coutinho (2006)³⁴, a finura está diretamente relacionada com a resistência da de argamassas aos primeiros dias, na medida em que, se mais de 50% dos grãos de cimento tiverem entre 3 e 30 µm, o cimento terá uma elevada resistência aos primeiros dias. De modo a aumentar esta resistência, tanto aos primeiros dias de vida, como a longo prazo, mais de 95% dos grãos devem ter entre 3 e 30 µm. Para isso, será necessário aumentar o grau de moagem do clínquer, o que implica um maior consumo de energia.³⁴ Uma maior finura do cimento, irá corresponder a um maior valor de *Blaine*, uma vez que o material que sofre reação de hidratação corresponde à área total da superfície dos grãos.³³

De acordo com a Tabela 10, o aditivo é aquele que apresenta o maior valor de *Blaine*. Relativamente às misturas, é perceptível que os resultados obtidos não apresentam uma tendência em função do aumento do teor de aditivo, mas todas as misturas apresentam valores inferiores ao do cimento base. De acordo com Coutinho (2006)³⁴ o método de *Blaine* apresenta alguns erros uma vez que é um método bastante subjetivo e pelo facto de não ser o mais adequado para pós com um *Blaine* (finura) mais elevado do que o cimento, como é o aditivo, neste caso. Desta forma, poderia recorrer-se, por exemplo, a métodos de absorção de gás, como azoto (BET).³⁴

Resíduo de peneiração

O objetivo da determinação do resíduo de peneiração é o de estabelecer a finura do cimento ou aditivo em estudo através do método de peneiração por jacto de ar.

Como é possível observar pela Tabela 10 todas as misturas apresentam valores muito próximos uns dos outros e do aditivo, uma vez que, para fazer as misturas, o aditivo teve de ser moído ao ponto de apresentar um resíduo semelhante ao cimento base. Desta forma, este parâmetro foi controlado de modo a obter o valor pretendido. Assim, as variações entre as misturas e aditivo e o cimento base não são significativas.

4.2.2 Resultados da análise granulométrica

Na Figura 20 é possível observar as curvas de distribuição granulométrica do cimento base, das 4 misturas e do aditivo. Cada curva foi obtida através da média de 3 ensaios para cada amostra e é pesada em termos de percentagem volúmica das partículas. As Tabelas E.1, E.2 e E.3 do Anexo E apresentam os resultados numéricos correspondentes.

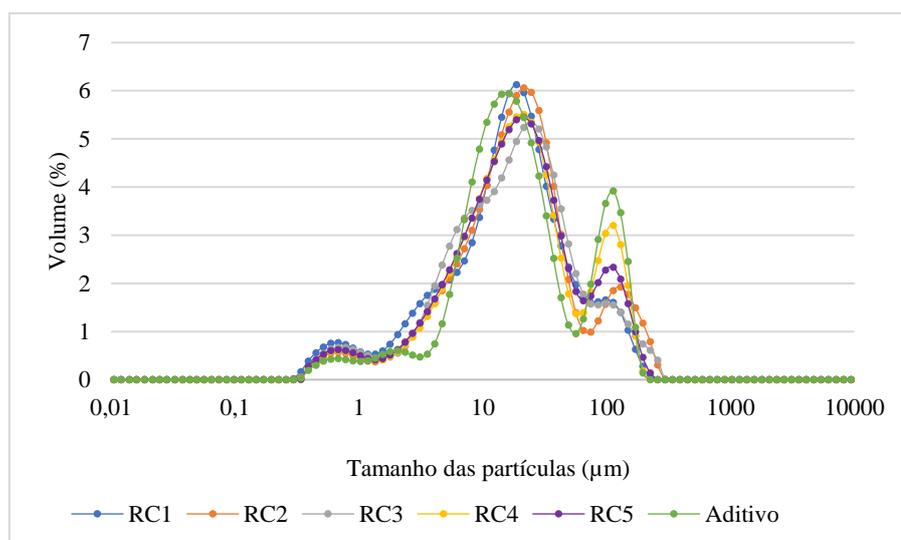


Figura 20. Curvas de distribuição granulométrica do cimento base, misturas e aditivo.

Na Tabela 11 estão apresentados os tamanhos da distribuição de partículas d_{10} , d_{50} e d_{90} correspondentes a 10, 50 e 90% do volume das partículas com tamanhos inferiores ao valor reportado, respetivamente, em μm , e respetivos desvios padrão (DP). Para além disso é apresentada a área específica, em m^2/g , obtida pelo granulómetro laser, o *Mastersizer 2000* da

Malvern Panalytical, que corresponde à razão entre a área total das partículas e o peso total da amostra, e são ainda apresentados os respetivos desvios padrão. Na Tabela 12 estão representadas as modas e respetivos desvios padrão para o cimento base, as misturas e o aditivo. Os resultados dos ensaios de distribuição do tamanho das partículas para o cimento base e misturas RC2 e RC3, e misturas RC4 e RC5 e aditivo, bem como a média e o desvio-padrão (DP) estão presentes nas Tabelas E.4 e E.5 do Anexo E.

Tabela 11. Tamanhos da distribuição de partículas d_{10} , d_{50} e d_{90} e área específica para o cimento base, misturas e aditivo, bem como os respetivos desvios padrões (DP).

Amostras	d_{10} (μm)	DP	d_{50} (μm)	DP	d_{90} (μm)	DP	Área	
							específica	DP
							(m^2/g)	
RC1	2.59	0.02	17.04	0.25	74.27	4.88	1.11	0.01
RC2	3.69	0.02	18.70	0.31	99.14	8.63	0.88	0.01
RC3	3.43	0.03	18.25	0.29	79.10	3.99	0.96	0.01
RC4	3.69	0.01	18.48	0.08	100.59	1.08	0.90	0.00
RC5	3.50	0.05	18.16	0.32	90.49	4.00	0.92	0.01
Aditivo	5.22	0.14	17.79	0.16	108.75	0.46	0.78	0.04

Tabela 12. Modas e respetivos desvios padrão para o cimento base, as misturas e o aditivo.

Amostras	Modas							
	1	DP	2	DP	3	DP	4	DP
RC1	0.68	0.00	-	-	18.67	0.00	107.63	8.38
RC2	0.68	0.00	-	-	21.43	0.00	129.13	0.00
RC3	0.71	0.03	-	-	24.61	0.00	97.96	0.00
RC4	0.68	0.00	-	-	21.43	0.00	112.47	0.00
RC5	0.68	0.00	-	-	21.43	0.00	112.47	0.00
Aditivo	0.68	0.03	2.05	0.00	16.26	0.00	112.47	0.00

É possível verificar, pela observação da Tabela 11, que o aditivo apresenta a maior percentagem de partículas maiores e o cimento base a maior percentagem de partículas menores.

Ao analisar a Figura 20 e a Tabela 12, é perceptível que todas as misturas seguem, maioritariamente, o mesmo comportamento da curva de distribuição granulométrica do aditivo. A percentagem de partículas com um tamanho na gama dos 100 μm aumenta alternadamente

entre as misturas, com o aditivo a apresentar a maior percentagem nesta gama (Tabela 11). De notar que o cimento base apresenta uma menor percentagem de partículas na gama dos 100 μm quando comparada com a curva do aditivo. Assim, as misturas, constituídas pelo cimento base e pelo aditivo, apresentam um comportamento que se situa entre a curva do cimento base e a curva do aditivo.

É importante referir que, uma vez que ocorreram fenómenos de aglomeração de material, recorreu-se à sonda de ultrassons, com o objetivo de os ultrapassar. No entanto, após aplicar a sonda de ultrassons, observou-se uma discrepância mais acentuada entre resultados da mesma amostra, havendo mesmo valores de médias de aproximadamente 1000 μm . Este comportamento deve-se certamente a aglomerações sob o efeito da agitação por ultrassons. As misturas não foram moídas depois de criadas, pelo que é de esperar que existam picos que seguem o comportamento dos constituintes das misturas, uma vez que não há uma uniformidade da distribuição granulométrica.

Relativamente à área específica, quanto maior for o teor de partículas finas, maior será este parâmetro. O aditivo é aquele que apresenta a menor área específica, com um valor de 0.778 m^2/g , o que seria de esperar, uma vez que apresenta a maior percentagem de partículas maiores. Já o cimento base apresenta a maior área específica, com um valor de 1.107 m^2/g , uma vez que é a amostra que apresenta a maior percentagem de partículas menores.

4.2.3 Resultados do tempo de presa e teste de expansibilidade

A Tabela 13 apresenta a média dos resultados obtidos para cada uma das pastas obtidas a partir do cimento base e de cada uma das misturas relativamente ao tempo de início e fim de presa, em min, água de pasta, em percentagem, e expansibilidade, em mm, bem como a variação, entre o cimento base e cada uma das misturas. Na Figura F.1 do Anexo F é possível observar a composição das pastas do cimento, em g, para realização do ensaio de tempo de início e fim de presa para o cimento base e as misturas. A Figura F.2 do Anexo F representa os ensaios do tempo de presa realizados para as pastas frescas obtidas com o cimento base e as misturas.

Tabela 13. Tempo de início e fim de presa, água de pasta e a expansibilidade para as pastas obtidas com o cimento base e cada uma das misturas, e variação entre o cimento base e cada uma das misturas.

Amostra	Tempo de Presa					Expansibilidade	
	Início (min)	Variação (%)	Fim (min)	Variação (%)	Água de pasta (%)	Média (mm)	Variação (%)
RC1	173	0	273	0	29	0.9	-
RC2	215	26	310	22	28	0.5	-46.7
RC3	220	29	318	25	28	1.1	21.1
RC4	220	29	325	27	28	0.8	-11.1
RC5	213	25	320	25	28	1.2	33.3

O tempo de presa está diretamente relacionado com o gesso dihidratado presente no cimento ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), e conseqüentemente com o teor de SO_3 .

Por observação da Tabela 13, é possível constatar que há um aumento do início de presa em função do aumento da percentagem de aditivo, até certa quantidade de aditivo. De seguida, surge uma estabilização nas misturas RC3-RC4, seguindo-se uma diminuição na amostra RC5. Por observação da Tabela 8, verifica-se que à medida que o teor em aditivo aumenta nas misturas, o teor em SO_3 diminui. Uma vez que a diminuição do teor em SO_3 se traduz numa diminuição do gesso, o tempo de presa deveria ser menor. No entanto, neste caso, sobrepõe-se o efeito do aumento do aditivo nas misturas, que por ser constituído por as partículas esféricas impermeáveis (pouco porosas), não absorve tanta água. Assim, as partículas não “prendem” facilmente, promovendo o aumento do tempo de presa e conseqüentemente a trabalhabilidade. Para além disto, uma vez que um aumento da percentagem de aditivo se traduz na diminuição de clínquer, há uma menor quantidade de C_3A para reagir e iniciar as reações de hidratação, promovendo a presa mais lenta. Estes efeitos contrários conduzem à existência de um máximo nas misturas RC3-RC4.

Relativamente ao teste de expansibilidade, este permite medir expansões que podem provocar danos no material e que se devem, normalmente, à hidratação morosa de constituintes da pasta, nomeadamente óxido de cálcio livre. Assim, uma maior percentagem de óxido de cálcio livre na amostra, levará a um aumento do volume do cimento e, conseqüentemente, a expansões indesejáveis. Na Tabela F.3 do Anexo F é possível observar os resultados dos ensaios do teste de expansibilidade, em mm, para o cimento base e as misturas. Através da análise da Tabela 8 da Secção 4.1.2, é perceptível que um aumento do teor de aditivo leva a uma diminuição da percentagem de óxido de cálcio livre, devido à redução de clínquer. Assim, seria de esperar

que, com o aumento da percentagem de aditivo, o valor da expansibilidade diminuísse. Contudo, não é isso que se observa, uma vez que os valores da expansibilidade são bastante alternantes, não sendo possível tirar ilações acerca dos resultados obtidos. Relativamente ao valor de referência, a norma NP EN 197-1 estipula que o valor para a expansibilidade deve ser inferior a 10 mm, pelo que, os valores obtidos se encontram dentro do requerido.

4.2.4 Resultados do espalhamento em argamassa

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos para cada uma das amostras, nomeadamente argamassas resultantes do cimento base e cada uma das misturas no que diz respeito ao espalhamento da argamassa. Apresenta-se também a variação entre o cimento base e cada uma das misturas. A Tabela G.1 do Anexo G inclui as medições do espalhamento em argamassa para as argamassas em estado fresco obtidas com o cimento base e misturas.

Tabela 14. Espalhamento em argamassa para o cimento base, para cada uma das misturas e para o aditivo.

Amostra	Espalhamento em argamassa (mm)	Varição (%)
RC1	210	-
RC2	226	7.3
RC3	239	13.6
RC4	230	9.5
RC5	229	8.8

É possível observar pela Tabela 14 que, comparativamente com a argamassa fresca do cimento base, as das misturas com as diferentes percentagens em aditivo apresentam um maior valor do coeficiente de espalhamento em argamassa. Assim, uma argamassa obtida com um cimento com aditivo, faz aumentar o espalhamento, apresentando-se os maiores valores deste parâmetro para as argamassas obtidas com as misturas RC3 e RC4. De notar que existe um máximo do coeficiente de espalhamento para a argamassa da mistura RC3. Ao analisar a Tabela 13, é perceptível que a pasta obtida com o cimento base apresenta o menor valor de início de presa e as pastas obtidas com as misturas RC3 e RC4 os maiores valores de início de presa. Um tempo de início de presa menor traduz-se, então, num menor espalhamento, visto que a argamassa fresca de cimento “prende” mais rapidamente e, conseqüentemente, não flui tanto. Assim, constata-se que os resultados da Tabela 14 corroboram esta relação. Para as pastas

obtidas com as misturas RC3 e RC4 obtiveram-se inícios de presa maiores e, como seria expectável, espalhamentos maiores. Isto acontece pela razão descrita na Secção 4.2.3.

4.2.5 Resultados das resistências mecânicas

As Tabelas H.1, H.2, H.3 e H.4 do Anexo H apresentam os resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão e à compressão, bem como o crescimento ao longo dos vários estágios de cura e ainda as variações de resistência entre as argamassas curadas obtidas com o cimento base e cada uma das misturas, respetivamente. Foram avaliados os resultados das resistências aos 2, 7 e 28 dias, sob a nomenclatura R2, R7 e R28, respetivamente. A Figura 21.a apresenta a resistência à compressão relativamente ao cimento base (RC1) e cada uma das misturas em função dos dias de cura, e a Figura 21.b apresenta o crescimento da resistência à compressão ao longo dos estágios cura.

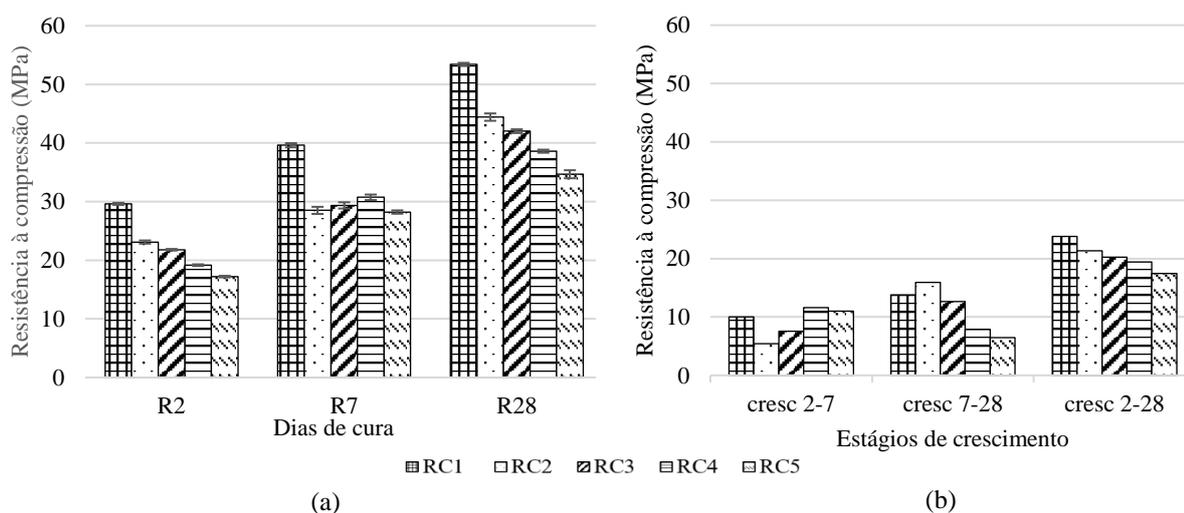


Figura 21. Resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com o cimento base (RC1) e misturas (RC2-RC5) em função dos dias de cura (a); crescimento da resistência à compressão ao longo dos estágios cura (b).

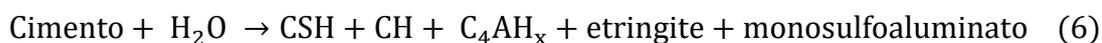
Relativamente aos resultados obtidos para o ensaio de resistência à flexão, é perceptível pela Tabela H.1 do Anexo H que, à medida que o teor em aditivo aumenta, as resistências diminuem, tanto aos 2 dias, como aos 7 e 28 dias, desde as argamassas curadas das misturas RC2 até RC5. O valor da resistência à flexão da argamassa curada obtida com a mistura RC5 aumenta ligeiramente aos 2 dias, no entanto a variação encontra-se dentro do intervalo do desvio padrão, pelo que não tem significado estatístico. Este desvio pode justificar-se pela

elevada variabilidade dos testes de tração e variabilidade dos provetes. Segundo a norma NP EN 196-1, este ensaio não apresenta carácter obrigatório.

A resistência à compressão revela-se o parâmetro mais importante no que diz respeito à qualidade do cimento.⁵⁰ É possível observar pela Figura 21.a que, à medida a percentagem de aditivo aumenta nas misturas, a resistência à compressão das argamassas curadas aos 2 dias e aos 28 dias diminui. Ainda que haja uma diminuição da resistência à compressão das argamassas curadas das misturas em relação à do cimento base aos 7 dias, observa-se no geral uma ligeira oscilação de valores.

Relativamente ao crescimento ao longo dos estágios de cura, é possível observar pela Figura 21.b que há um maior crescimento no período inicial de cura para as argamassas curadas obtidas com as misturas com as maiores percentagens de aditivo (RC4 e RC5), justificando-se a ligeira oscilação de valores de resistência aos 7 dias. O maior crescimento aparece no cimento base, entre os 2 e 28 dias, com um valor de 23.8 MPa, o que se encontra dentro do esperado, uma vez que tem uma maior percentagem de clínquer. Analisando o rácio R2/R28, este é menor nas argamassas curadas das misturas com a maior percentagem em aditivo.

É referido na Secção 4.1.2 que o aditivo em estudo é composto maioritariamente por SiO₂, composto silicioso com propriedades pozolânicas. Estes materiais com propriedades pozolânicas, quando moídos e em contacto com água, reagem com o hidróxido de cálcio dissolvido, formando compostos de silicato e aluminato de cálcio, à temperatura ambiente. Estes compostos são idênticos aos formados aquando do processo de hidratação do cimento, permitindo o desenvolvimento de resistência. A Equação (6) apresenta a reação de hidratação do cimento, com formação de silicato de cálcio hidratado (CSH - junção de C₃S e C₂S hidratados) e hidróxido de cálcio (CH) e a Equação (7) apresenta a reação que ocorre ao adicionar o aditivo em estudo.²¹



Como é possível observar pelas Equações 6 e 7, a reação com o aditivo em estudo apresenta os mesmos produtos da reação de hidratação do cimento. Por este motivo, as argamassas curadas obtidas com as misturas RC2-RC5 continuam a apresentar resistência à

compressão, e as diminuições das resistências comparativamente com a argamassa curada do cimento base não são elevadas.

Uma vez que a mistura RC2 é a que apresenta a menor percentagem de aditivo e, consequentemente, uma maior percentagem de clínquer na sua composição, podia esperar-se uma maior resistência aos 7 dias, relativamente às argamassas curadas das outras misturas (RC3-RC5). No entanto, pela Figura 21.a, não é este o resultado que se observa, pois, as argamassas curadas obtidas com as misturas RC3, RC4 e RC5, apresentam um aumento do crescimento da resistência à compressão dos 2 para os 7 dias (Figura 21.b). Assim, aos 7 dias não há uma diminuição das resistências à medida que o teor de aditivo aumenta, devido ao aumento do crescimento em função do aumento do teor de aditivo, conseguindo-se atingir resistências equivalentes entre si. Isto deve-se ao facto de a reação do cimento com aditivo formar uma maior quantidade de C₃S hidratado, que é o principal responsável pela resistência à compressão nos primeiros dias de cura (Secção 2.4). Uma maior percentagem de aditivo traduz-se numa maior percentagem de sílica disponível para se ligar ao CH produzido durante a hidratação do cimento.²¹

Segundo a Figura B.1 do Anexo B e de acordo com a norma NP EN197-1, é estabelecida uma resistência de referência que diz respeito à resistência à compressão aos 28 dias.²⁰ De modo a obter um produto com a melhor qualidade possível, as argamassas curadas devem apresentar uma resistência superior ou igual a 42.5 MPa aos 28 dias, uma vez que se encontram na classe de resistência de 42.5 N (classe para o cimento produzido industrialmente com o aditivo em estudo). Com base nos resultados obtidos, visíveis na Tabela H.2 do Anexo H, verifica-se que a argamassa curada obtida com a mistura RC2 encontra-se dentro do pretendido e a RC3 apresenta um valor bastante próximo, sendo então as que apresentam a melhor percentagem de substituição de clínquer por aditivo para igualar as características do cimento industrial.

4.3 Efeitos do grau de moagem

Foi referido na Secção 2.6 que um aumento da percentagem de aditivo provoca uma diminuição da resistência ou durabilidade do cimento a curto e longo prazo. No entanto, quando maior a finura, ou seja, maior área total da superfície dos grãos, maior será esta resistência, uma vez que o material sofre reação de hidratação mais rápida.

A argamassa curada obtida com o cimento produzido industrialmente no CPS com este tipo de aditivo deve apresentar uma resistência à compressão aos 28 dias entre 42.5 e 62.5 MPa, (Tabela B.1, Anexo B). De acordo com os resultados obtidos para as resistências à compressão das argamassas curadas obtidas com as diferentes misturas (Tabela H.2, Anexo H), é perceptível que a RC2 apresenta um valor dentro dos requisitos. A argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 não apresentam valores dentro dos requisitos estipulados, no entanto a diferença entre o valor da RC3 e o valor de referência é pouco significativa e da RC4 não é elevada. Pelo contrário, o valor de resistência da argamassa curada obtida com a mistura RC5 já se afasta bastante dos requisitos. Por este motivo, foram apenas moídas as misturas RC3 e RC4, por se considerar que as suas argamassas curadas conseguirão atingir valores de resistência à compressão após moagem dentro dos limites estipulados como referência.

Assim, prepararam-se novamente as misturas RC3 e RC4, moendo-as por mais tempo, e realizaram-se ensaios físico-químicos, mecânicos e económicos com o objetivo de perceber quais os efeitos do grau de moagem.

4.3.1 Análise química

Começou-se por realizar ensaios químicos de determinação dos constituintes com o objetivo de verificar se as misturas RC3 e RC4 novas apresentavam, efetivamente, a mesma composição das misturas RC3 e RC4 preparadas anteriormente. A Tabela 15 apresenta os constituintes, em base sem gesso, das misturas RC3 e RC4 anteriores e novas antes de moagem, assim como a variação entre as misturas. Na Tabela I.1 do Anexo I é possível observar o resíduo insolúvel obtido por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO₃) para estas, bem como a variação entre as misturas. Ainda no Anexo I, na Tabela I.2 estão apresentados os resultados obtidos para os ensaios de perda ao fogo e fluorescência de raios-X, bem como a variação entre as misturas RC3 e RC4 anteriores e novas (pré-moagem).

Tabela 15. Constituintes, em base sem gesso, das misturas RC3 e RC4 anteriores e novas (pré-moagem), bem como a variação entre elas.

Constituintes	Amostras (%)				Variação (%)	
	RC3	RC3 para moer	RC4	RC4 para moer	RC3	RC4
Clínquer	67.70	68.60	65.20	65.50	1.33	0.46
Aditivo	27.47	26.70	30.30	30.80	-2.80	1.65

Por observação da Tabela 15, e dando a maior relevância ao aditivo em estudo, uma vez que o objetivo é avaliar o efeito do aumento deste parâmetro, verifica-se que as misturas novas (pré-moagem) apresentam variações pouco significativas relativamente às misturas iniciais. Assim, é possível considerar que a composição é a esperada. O mesmo acontece para os ensaios de determinação do resíduo insolúvel, perda ao fogo e fluorescência de raios-X (Anexo I). De notar que, para os cálculos seguintes, teve-se em consideração a composição das misturas anteriormente preparadas, uma vez que as variações não são significativas e as misturas anteriormente preparadas vão mais ao encontro do objetivo definido (Secção 3.1).

Uma vez que as misturas pré-moagem apresentam, aproximadamente, a composição esperada, foram moídos 3.5 kg destas misturas (RC3 e RC4) no moinho de bolas laboratorial, durante o tempo suficiente para obter um resíduo de peneiração próximo do cimento com o aditivo em estudo, produzido industrialmente (~5%).

4.3.2 Análise granulométrica

Na Figura 22 é possível observar as curvas granulométricas das misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas. Cada curva foi obtida através da média de 3 ensaios para cada amostra. As Tabelas J.1 do Anexo J apresenta os valores numéricos.

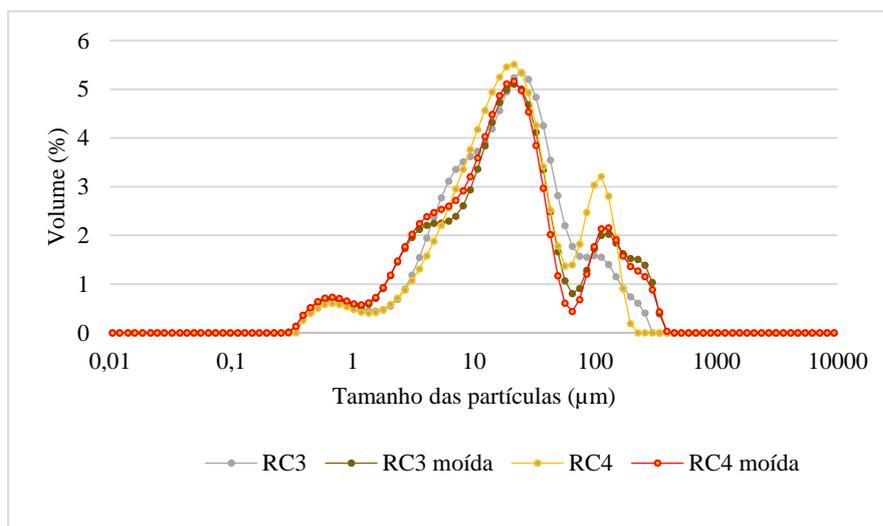


Figura 22. Curvas de distribuição granulométrica das misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas.

Na Tabela 16 estão apresentados os tamanhos da distribuição de partículas d_{10} , d_{50} e d_{90} e respetivos desvios padrões para as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas. Para além disso, são apresentados os valores da área específica e as modas com os respetivos desvios padrão (DP). A distribuição do tamanho das partículas para as misturas RC3 e RC4 moídas, bem como a média e o desvio-padrão (DP) são apresentados na Tabela J.2 do Anexo J.

Tabela 16. Tamanhos da distribuição de partículas d_{10} , d_{50} e d_{90} , área específica e modas com os respetivos desvios padrão (DP), para as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas.

Amostras	d_{10} (μm)	DP	d_{50} (μm)	DP	d_{90} (μm)	DP	Área específica (m^2/g)	DP	Modas					
									1	DP	2	DP	3	DP
RC3	3.43	0.03	18.25	0.29	79.10	3.99	0.96	0.01	0.71	0.03	24.61	0.00	97.96	0.00
RC3 moída	2.44	0.01	17.69	0.05	132.01	1.00	1.11	0.01	0.68	0.00	21.43	0.00	129.12	0.00
RC4	3.69	0.01	18.48	0.08	100.59	1.08	0.90	0.00	0.68	0.00	21.43	0.00	112.47	0.00
RC4 moída	2.37	0.02	16.19	0.25	126.45	4.88	1.15	0.01	0.68	0.00	21.43	0.00	129.13	0.00

Pela observação da Figura 22 e Tabela 16, quando comparados os dois tipos de misturas, é perceptível que 10 e 50% das partículas das misturas não moídas apresentam um tamanho superior a 10 e 50% das partículas das misturas novas moídas. No entanto, o d_{90} das partículas de cada mistura nova moída apresenta um valor superior ao d_{90} das partículas das misturas não moídas, não apresentando a tendência expectável.

Ao comparar a mistura RC3 nova moída e não moída é perceptível que a maior percentagem de partículas mais finas (até 1 μm) aparece para a mistura nova moída. O mesmo fenómeno acontece para um tamanho na gama dos 10 μm , em que há uma maior percentagem de partículas mais finas no caso da mistura RC3 nova moída. Na gama dos 100 μm verifica-se uma inversão na tendência, uma vez que há uma maior percentagem de partículas maiores no caso da mistura RC3 nova moída. Este cenário verifica-se também no caso da mistura RC4, onde há uma maior percentagem de partículas maiores no caso da mistura RC4 nova moída na gama dos 100 μm .

Este comportamento pode dever-se ao facto de ocorrer o fenómeno de agregação nas misturas RC3 e RC4 novas moídas potenciado por terem partículas mais pequenas.

Relativamente à área específica a mistura RC3 nova moída é aquela que apresenta a menor área específica, quando comparada com a mistura RC4 nova moída, com um valor de

1.11 m²/g. Este cenário era expectável uma vez que a mistura RC3 nova moída apresenta a maior percentagem de partículas maiores. Entre as misturas não moídas e as novas moídas, nota-se um aumento da área específica, que era o objetivo da moagem.

4.3.3 Resistências mecânicas

As Tabelas K.1, K.2, K.3 e K.4 do Anexo K apresentam os resultados obtidos nos ensaios de resistência à flexão e à compressão, as variações de resistência entre as argamassas curadas obtidas com o cimento base e as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas, bem como o crescimento de resistência ao longo dos vários estágios de cura. Mais uma vez, dar-se-á mais ênfase aos resultados obtidos da resistência à compressão.

A Figura 23.a apresenta a resistência à compressão relativamente às argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas, em função dos dias de cura, em MPa. A Figura 23.b apresenta o crescimento ao longo dos estágios cura para estas argamassas, em MPa.

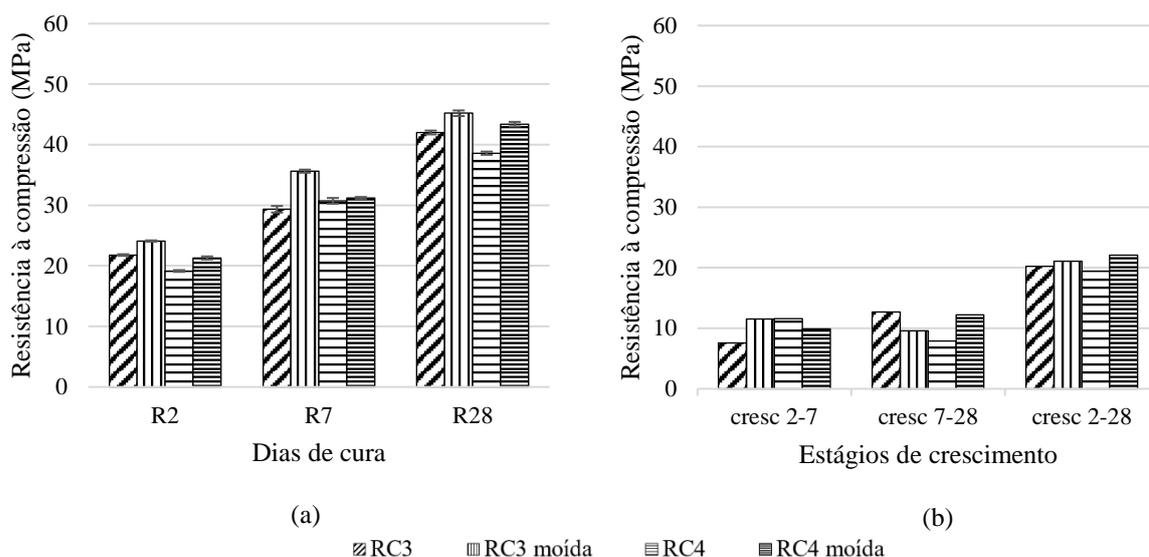


Figura 23. Resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 novas moídas e não moídas em função dos dias de cura (a); crescimento da resistência à compressão ao longo dos estágios cura (b).

Como é possível observar pela Figura 23.a, aos 2 dias há um ganho de cerca de 2MPa: 2.3 MPa relativamente à mistura RC3 moída e 2.1 MPa relativamente à mistura RC4.

Aos 7 dias verifica-se, mais uma vez, esta tendência, com a mistura RC3 moída a apresentar um ganho de 6.2 MPa em relação à mistura RC3 não moída, e a mistura RC4 moída

um ganho de 0.5 MPa em relação à mistura RC4 não moída. A resistência das misturas moídas aumentou ao fim dos 28 dias, tendo-se observado um acréscimo de 3.2 MPa no caso da mistura RC3 e de 4.8 MPa no caso da mistura RC4. Como era expectável, a moagem das misturas RC3 e RC4 contribuiu para o aumento das resistências à compressão das respetivas argamassas curadas e conseguiram-se atingir valores de resistência dentro dos limites estipulados como referência (45.3 e 43.4 MPa, respetivamente).

Relativamente ao crescimento ao longo dos estágios de cura (Figura 23.b), há um aumento do crescimento de resistência da argamassa obtida com a mistura RC3 e mistura RC4 moída nos primeiros dias de cura (dos 2 aos 7 dias), o que não se verifica entre os 7 e 28 dias.

4.3.4 Análise económica

Como foi possível observar anteriormente, a moagem das misturas RC3 e RC4 permitiu aumentar as resistências à compressão das argamassas curadas obtidas com estas misturas. De modo a avaliar a possível rentabilidade do aumento destas resistências, realizou-se um balanço económico a 3 cenários distintos: a produção de um cimento sem substituição de clínquer por aditivo (RC1), a produção de cimentos com aditivo (RC3 e RC4) e a produção de cimentos com aditivo moídos, aos quais se associa uma energia extra para moagem (RC3 e RC4 moídos). De notar que as misturas RC3 e RC4 moídas e pré-moagem apresentam a mesma composição química.

O custo de produção de clínquer e das matérias-primas necessárias à produção do cimento, por tonelada, encontram-se na Tabela 17. Relativamente ao consumo energético associado ao moinho de bolas, assumiu-se que este tem um consumo de 42 kWh/ton, sendo que 1 kWh tem um custo de 10 cêntimos.

Tabela 17. Custo de produção de clínquer e das matérias-primas necessárias à produção do cimento.

Matérias-Primas	Custo (€/ton)
Clínquer	25
<i>Filler</i>	8
Gesso	8
Aditivo	20

Tendo por base a composição inicial de cada mistura, em percentagem, calculada através da determinação dos constituintes das misturas (Secção 4.1.1), calculou-se a massa

associada a cada matéria-prima para uma base de cálculo de 1 ton. O resíduo de peneiração a 45 µm do cimento base (RC1) e das misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas, a resistência à compressão aos 28 dias das respectivas argamassas curadas e o custo de cada matéria-prima e energia para moagem relativos aos 3 cenários apresentam-se na Tabela 18.

Tabela 18. Resíduo de peneiração a 45 µm, resistências à compressão aos 28 dias e custo de produção para os 3 cenários descritos.

Cenário	Amostra	Resíduo de peneiração 45 µm (% m/m)	Resistência à compressão aos 28 dias (MPa)	Custo (€/ton)					
				Clínquer	Filler	Gesso	Aditivo	Energia Extra	Total
1	RC1	11	53.5	24	0.34	0.38	0	-	24.7
2	RC3	11	42.0	16.3	0.33	0.30	5.38	-	22.3
	RC4	11	38.6	15.7	0.35	0.29	5.84	-	22.2
3	RC3 moída	5	45.3	16.3	0.33	0.30	5.38	4.20	26.5
	RC4 moída	5	43.4	15.7	0.35	0.29	5.84	4.20	26.4

Como é possível observar pela Tabela 18, o custo de produção das misturas no segundo cenário compensa o custo no primeiro cenário, devido à redução de clínquer, composto que mais encarece o processo. Apesar da redução de clínquer favorecer economicamente a produção de cimento, num cenário onde ocorre a moagem destas misturas (cenário 3), o custo é superior tanto ao custo de produção de um cimento sem substituição de clínquer por aditivo como ao custo de produção de um cimento com uma menor percentagem de clínquer. Isto deve-se ao facto de existir um custo de energia elevado associado ao consumo do moinho.

Às misturas RC3 e RC4 moídas associa-se o custo de energia devido ao consumo do moinho, o que eleva bastante o custo de produção. Desta forma, e uma vez que o clínquer é o composto que mais encarece o processo de produção de cimento, pode reduzir-se o seu teor, economizando a produção.

Assim, avaliou-se o custo de produção das misturas RC3 e RC4, com resíduo de peneiração a 45 µm de 11%, tal qual e com uma redução do seu teor de clínquer.

A percentagem de redução de clínquer nas misturas foi calculada com base em algumas relações. O *filler* calcário e a PF apresentam uma relação de 1 para 0.45 uma vez que, de acordo com a estequiometria da reação de descarbonatação do calcário (Equação (8)), por cada mol de CaCO₃ formam-se 0.55 moles de CaO e 0.45 moles de CO₂ que entram na percentagem de PF.



Com base no histórico do CPS, é perceptível que os parâmetros de avaliação de qualidade do cimento seguem determinadas tendências, nomeadamente que um aumento de 1 % PF corresponde à diminuição de 1 MPa nas resistências das argamassas curadas e um aumento de 1 % de *filler* calcário corresponde à diminuição de 1 % de clínquer.

Pela Tabela 18 pode concluir-se que há uma diminuição de cerca de 3.2 MPa na resistência à compressão da argamassa obtida com a mistura RC3 em relação à RC3 após moagem (com resíduo de peneiração a 45 µm de 5%) e uma diminuição de cerca de 4.8 MPa da argamassa obtida com a mistura RC4 em relação à RC4 após moagem (com resíduo de peneiração a 45 µm de 5%). Por analogia, esta diminuição corresponde a um aumento de 3.2 e 4.8 % de PF e conseqüentemente a um aumento de 6.4 e 9.6 % de *filler* calcário nas misturas RC3 e RC4, respetivamente. Este aumento de *filler* provoca uma diminuição proporcional da percentagem de clínquer de 6.4 e 9.6 % nas misturas RC3 e RC4, respetivamente.

Deste modo, tendo por base a composição de cada mistura, em percentagem, calculou-se a massa associada a cada matéria-prima das misturas RC3 e RC4 tal qual e após a redução de clínquer, para uma base de 1 ton. Estes valores apresentam-se na Tabela L.1 no Anexo L.

Com base no custo das matérias-primas, por tonelada, presente da Tabela 17 e nas massas de cada matéria-prima (Tabela L.1), obtiveram-se os custos apresentados na Tabela 19, para a base de 1 ton.

Tabela 19. Custo associado às matérias-primas que constituem cada mistura, tal qual e após a redução de clínquer.

Misturas		Custo (€)				Total
		Clínquer	Filler	Gesso	Aditivo	
Tal qual	RC3	16	0.33	5.38	0.30	22.31
	RC4	16	0.35	5.84	0.29	22.19
Após redução de clínquer	RC3	15	0.84	5.38	0.30	21.22
	RC4	13	0.11	5.84	0.29	20.55

Analisando a Tabela 19, conclui-se que a poupança associada à redução de clínquer compensa o gasto relativo ao aumento da quantidade de *filler*, uma vez que o custo do *filler* é menor. Relativamente a 1 ton, verifica-se que existe uma poupança de cerca de 4.9% para a mistura RC3 e 7.4% para a mistura RC4.

De seguida, as misturas RC3 e RC4 tal qual e após redução de clínquer foram moídas. O custo da energia associado ao consumo do moinho difere entre as misturas, uma vez que a diminuição da quantidade de clínquer facilita a moagem do cimento. Isto deve-se ao facto de o clínquer apresentar a pior moendabilidade entre as diferentes matérias-primas, pelo que a sua redução facilita o processo de moagem. Deste modo, é possível assumir-se que uma diminuição de 1% de clínquer implica um decréscimo de 1% da energia consumida pelo moinho, com base no histórico do CPS. Na Tabela 20 observa-se esta redução de consumo energético, assim como o custo relativo à energia consumida pelo moinho no processo de moagem das misturas RC3 e RC4 tal qual e após redução de clínquer.

Tabela 20. Consumo energético e custo relativo à energia consumida ao moer as misturas RC3 e RC4 tal qual e após a redução de clínquer.

Misturas	Consumo (kWh/ton)	Custo (€/ton)
Moídas tal qual	RC3	42.0
	RC4	42.0
Moídas após redução de clínquer	RC3	39.3
	RC4	38.0

Através da Tabela 20, observa-se uma redução de cerca de 6.4 % e de 9.5 % custo de energia relativo às misturas RC3 e RC4, respetivamente. Considerando uma produção anual de 250 mil toneladas, a poupança traduz-se em 340 e 510 mil euros para a mistura RC3 e para a mistura RC4, respetivamente.

Conclusões e sugestões de trabalho futuro

5.1 Conclusões

A presente dissertação de mestrado foi realizada no âmbito de um estágio curricular na CIMPOR, no Centro de Produção de Souselas. Esta teve como principal objetivo avaliar o efeito do aumento da incorporação de um aditivo em diversas propriedades do cimento e resistências de argamassas, tentando igualmente reduzir a pegada de carbono provocada pela indústria cimenteira com a substituição do principal composto produzido, o clínquer, pelo aditivo.

Este trabalho foi iniciado com a preparação de 4 misturas, com diferentes teores de aditivo e de cimento base. O cimento produzido industrialmente com este aditivo pelo CPS também serviu de termo de comparação. Foram realizados ensaios laboratoriais ao cimento e misturas de carácter físico-químico e mecânico tanto no estado original do cimento (tal qual) como no estado fresco, ou seja, pastas, e no estado endurecido (argamassas curadas) com o objetivo de perceber o efeito do aumento da incorporação do aditivo.

No que diz respeito aos ensaios de carácter químico, pela análise da determinação quantitativa dos constituintes, foi possível verificar que as misturas foram preparadas conforme pretendido. Os resíduos insolúveis obtidos por ataque com HNO_3 e EDTA aumentaram com o aumento do aditivo, pois o aditivo apresenta compostos siliciosos na sua constituição que não são solúveis nestas soluções. No caso da perda ao fogo, concluiu-se que a presença de contaminantes e humidade no aditivo provocam aumento da perda ao fogo, uma vez que são queimados e libertam CO_2 . Observou-se que a quantidade de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 aumentou em função da incorporação de aditivo, uma vez que o aditivo é constituído maioritariamente por estes compostos. O mesmo não se verifica no caso do teor de CaO , SO_3 , cal livre e cloretos que são compostos que estão maioritariamente presentes na composição do clínquer e há uma redução destes à medida que o teor de aditivo aumenta. De notar que o clínquer apresenta cloro na sua constituição devido às matérias-primas e combustíveis alternativos com que é produzido. No caso do resíduo insolúvel, uma vez que a sílica do aditivo não se dissolve quando atacado por ácido clorídrico, observou-se um aumento em função da incorporação de aditivo. Do estudo cristalográfico, verificou-se uma diminuição dos compostos maioritários do clínquer (C_3S , C_3A e C_4AF), como consequência do aumento do teor de aditivo nas misturas. Observou-se também um aumento da fase amorfa das misturas à medida que a percentagem de aditivo aumenta, uma

vez que cerca de 80% do aditivo é amorfo. Assim, de um modo geral, em termos de composição química, os resultados foram os esperados tendo em conta a composição desenhada para as misturas.

Relativamente aos ensaios de carácter físico e mecânico, no caso específico da massa volúmica, o aditivo apresentou o menor valor, 23.9% inferior ao cimento base. No que diz respeito às misturas, à medida que o teor em aditivo aumenta, há uma diminuição do valor da massa volúmica, como seria de esperar. No teste de *Blaine*, o aditivo apresentou o maior valor. Os resultados das misturas não apresentaram uma tendência em função do aumento do teor de aditivo, uma vez que este método não é o mais adequado para pós com um *Blaine* (finura) bastante mais elevada do que o cimento, sendo mais adequado recorrer-se a outros métodos. O resíduo de peneiração não permitiu tirar grandes ilações uma vez que foi controlado para que as misturas pudessem ser criadas. Assim, tanto o cimento base como o aditivo apresentaram o mesmo valor de resíduo de peneiração, como esperado.

Analisando a distribuição granulométrica das amostras, o aditivo apresentou a maior percentagem de partículas maiores e, conseqüentemente, a menor área específica, e o cimento base a maior percentagem de partículas menores e, conseqüentemente, a maior área específica, como era de esperar. Todas as misturas seguiram, maioritariamente, o mesmo comportamento da curva do aditivo, situando-se entre a curva do cimento base e a curva do aditivo. Isto pode dever-se ao facto de terem ocorrido fenómenos de agregação e de as misturas não terem sido moídas depois de criadas, pelo que não houve uniformidade da distribuição granulométrica.

No que diz respeito ao início e fim de presa foi possível observar um ligeiro aumento do tempo de início de presa em função do aumento da percentagem de aditivo. Apesar da diminuição do teor em SO_3 , o facto do aditivo apresentar partículas que não absorvem tanta água, estas promovem o aumento do tempo de presa e conseqüentemente a trabalhabilidade. Para além disto, a diminuição de clínquer provoca diminuição da quantidade de C_3A disponível para reagir e iniciar as reações de hidratação, promovendo a presa mais lenta. A existência de um máximo nas misturas RC3-RC4 deve-se à existência destes efeitos contrários. Relativamente ao teste de expansibilidade, os valores foram bastante aleatórios, pelo que não é possível tirar ilações acerca dos resultados obtidos. No entanto, de acordo com a norma NP EN 197-1, os valores encontram-se dentro do requerido. Analisando os resultados do teste de espalhamento em argamassa, uma argamassa com aditivo faz aumentar o espalhamento, apresentando-se o valor máximo deste parâmetro para a mistura RC3. Isto deveu-se ao facto de o tempo de presa aumentar com o aumento da percentagem de aditivo, promovendo uma maior

fluidez da argamassa fresca. O valor máximo justifica-se pelos efeitos contrários provenientes da diminuição de SO_3 e impermeabilidade do aditivo.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados aos 2, 7 e 28 dias. À medida a percentagem de aditivo aumentou nas misturas, a resistência à compressão aos 2 dias e aos 28 dias diminuiu. As argamassas curadas das misturas RC3, RC4 e RC5 apresentaram um aumento do crescimento da resistência à compressão dos 2 para os 7 dias. Assim, aos 7 dias não houve uma diminuição das resistências à medida que o teor de aditivo aumenta, pois o crescimento aumentou com o aumento de aditivo, atingindo-se resistências equivalentes entre si. Uma vez que os produtos da reação do cimento com aditivo formam uma maior quantidade de C_3S hidratado, principal responsável pela resistência à compressão nos primeiros dias de cura, os resultados encontram-se dentro do esperado.

Após análise dos resultados dos ensaios químicos, físicos e mecânicos, foi possível concluir-se que as misturas RC2 e RC3 são as que apresentam a melhor percentagem de substituição de clínquer por aditivo para igualar as características do cimento industrial, visto que estão dentro do valor de resistência à compressão de referência estabelecida.

De modo a aumentar as resistências à compressão, as misturas RC3 e RC4 foram moídas, possibilitando um aumento da área de hidratação do aditivo (componente com o maior tamanho de partículas). Relativamente à análise granulométrica, 90 % das partículas de cada mistura moída apresentaram um tamanho superior a 90 % das partículas das misturas não moídas, cenário não expectável. Concluiu-se que este comportamento pode dever-se ao facto de ocorrer o fenómeno agregação nas misturas RC3 e RC4 moídas, pois comprovou-se que apresentam mais finos (por comparação do d_{10}). Entre as misturas não moídas e moídas, nota-se um aumento da área específica, que se deve ao aumento da percentagem de finos nestas.

Em termos de resistências mecânicas, as argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas, em comparação com as das mesmas misturas não moídas, apresentaram um ganho de cerca de 2 MPa aos 2 dias. Aos 7 e 28 dias observaram-se, também, aumentos nas resistências. Foi também perceptível que o decréscimo de resistência entre o cimento base e as misturas moídas foi bastante inferior quando comparado com a variação entre o cimento base e as misturas não moídas. Conclui-se que estes resultados se encontram dentro do esperado uma vez que a moagem fez efetivamente aumentar a área de hidratação e, conseqüentemente, aumentar as resistências à compressão. Conseguiram-se, assim, atingir para estas misturas os valores de resistência após moagem dentro dos limites estipulados como referência.

Uma vez que existe um gasto elevado de energia associado à moagem das misturas RC3 e RC4, para o compensar, diminuiu-se o teor de clínquer. Após a análise económica, concluiu-se que a poupança associada à redução de clínquer compensou o gasto relativo ao aumento da quantidade de *filler*. Relativamente a 1 ton, considerada como base de cálculo, verificou-se que existiu uma poupança de cerca de 4.9 % para a mistura RC3 e 7.4 % para a mistura RC4. Observou-se também uma redução de cerca de 6.4 % e de 9.5 % do custo de energia relativo às misturas RC3 e RC4, respetivamente, pois a moagem é facilitada pela redução de clínquer. Para uma produção anual de 250 mil toneladas, a poupança traduziu-se em 340 e 510 mil euros para a mistura RC3 e RC4, respetivamente.

Após análise de todos os resultados obtidos nos ensaios de carácter físico-químico e mecânico, foi possível concluir que o uso de aditivos no cimento, quando apresenta uma elevada finura, beneficia a resistência à compressão, parâmetro com o maior destaque na sua caracterização. Para além disto, concluiu-se que a estratégia de reduzir o teor de clínquer é também benéfica no que diz respeito à vertente ambiental e económica, uma vez que é o composto mais dispendioso.

5.2 Sugestões de trabalho futuro

De modo a completar o trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação de mestrado, há sugestões de trabalho futuro que podem ser implementadas. Entre estas sugestões, destacam-se:

- Avaliar a possibilidade de usar outro aditivo com potencial hidráulico, mais barato e/ou mais reativo, com o objetivo de potenciar a qualidade do cimento.
- Avaliar a formulação do clínquer de modo a torná-lo mais reativo, ou seja, aumentar o seu conteúdo em C₃S.

Bibliografia

1. Stajanca M, Estokova A. (2012). Environmental Impacts of Cement Production.. *Tech Univ Kosice, Civ Eng Fac Inst Archit Eng*, 296-302.
2. Salas DA, Ramirez AD, Rodríguez CR, Petroche DM, Boero AJ, Duque-Rivera J. (2016). Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: A literature review. *J Clean Prod*, 113, 114-122.
3. Bildirici ME. (2019). Cement production, environmental pollution, and economic growth: evidence from China and USA. *Clean Technol Environ Policy*, 21(4), 783-793.
4. Sagastume Gutiérrez A, Cabello Eras JJ, Gaviria CA, Van Caneghem J, Vandecasteele C. (2017). Improved selection of the functional unit in environmental impact assessment of cement. *J Clean Prod*, 168, 463-473.
5. Durastanti C, Moretti L. (2020). Environmental impacts of cement production: A statistical analysis. *Appl Sci*, 10(22), 1-23.
6. Vázquez-Rowe I, Ziegler-Rodríguez K, Laso J, Quispe I, Aldaco R, Kahhat R. (2018). Production of cement in Peru: Understanding carbon-related environmental impacts and their policy implications. *Resour Conserv Recycl*, 142, 283-292.
7. Zhutovsky S, Shishkin A. (2021). Recycling of hydrated Portland cement paste into new clinker. *Constr Build Mater*, 280,122510.
8. Cembureau (European Cement Association). (2020). Who are we? Retirado de: <https://cembureau.eu/about-us/who-are-we/>. Acedido em dezembro 2021.
9. Maes B, Audenaert A, Craeye B, Buyle M. (2021). Consequential ex-ante life cycle assessment on clinker production in the EU: How will the future influence its environmental impact? *J Clean Prod*, 315, 128081.
10. GCCA (Global Cement and Concrete Association). (2022). Roadmap purpose and scope. Retirado de: <https://gccassociation.org/concretefuture/roadmap-purpose-and-scope/>. Acedido em dezembro 2021.
11. Ostrowski M, Pichniarczyk P, Kądziałowski G. (2020). Ecological and technological effects of using concretes with low Portland clinker. *MATEC Web Conf*, 322(2), 01021.
12. Oliveira TCF, Dezen BGS, Possan E. (2020). Use of concrete fine fraction waste as a replacement of Portland cement. *J Clean Prod*, 273, 123126.
13. Lim C, Jung E, Lee S, Jang C, Oh C, Nam Shin K. (2020). Global Trend of Cement Production and Utilization of Circular Resources. *J Energy Eng*, 29(3), 57-63.
14. Statista. (2022). Cement production worldwide from 1995 to 2021. Retirado de: <https://www.statista.com/statistics/1087115/global-cement-production-volume/>. Acedido em março 2022.
15. Martins PN. (2018). The History of Cimpor (Portuguese Cement Company): A Contribution to the History of Science. *Int J Eng Manag Res*, 8(3), 157-161.
16. Sapo. (2014). Exportações de cimento aumentam 30%. Retirado de: <https://sol.sapo.pt/artigo/105035/exportacoes-de-cimento-aumentam-30->. Acedido em junho 2022.
17. Dunuweera SP, Rajapakse RMG. (2018). Cement Types, Composition, Uses and Advantages of

- Nanocement, Environmental Impact on Cement Production, and Possible Solutions. *Adv Mater Sci Eng*, 2018, 1-11
18. Cimpor. (2003). Processo de fabrico de Cimento. Retirado de: <https://www.cimpor.com/cimento>. Acedido em dezembro 2021.
 19. Centro de Produção de Souselas. (2021). Sistema de Gestão Integrado.
 20. Instituto Português da Qualidade (IPQ). (2001). NP EN 197-1. Cimento Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes.
 21. Lebreiro S. (2013). Cimento e Betão. Cimpor Tec - Engenharia e Serviços Técnicos, S.A.
 22. Barbosa MVC. (2013). O betão : Definição, caracterização e propriedades. Área Departamental de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.
 23. Coutinho J. (1999). Ciência de Materiais - 1ª Parte: Agregados Para Argamassas E Betões. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
 24. PCA (Portland Cement Association). (2019). Role of Concrete Curing. Retirado de: www.cement.org. <https://www.cement.org/learn/concrete-technology/concrete-construction/curing-in-construction>. Acedido em março 2022.
 25. Wang Y, Luo S, Yang L, Ding Y. (2021). Microwave curing cement-fly ash blended paste. *Constr Build Mater*, 282, 122685.
 26. Akindahunsi AA, Avet F, Scrivener K. (2020). The Influence of some calcined clays from Nigeria as clinker substitute in cementitious systems. *Case Stud Constr Mater*, 13, e00443.
 27. Herath C, Gunasekara C, Law DW, Setunge S. (2020). Performance of high volume fly ash concrete incorporating additives: A systematic literature review. *Constr Build Mater*, 258, 120606.
 28. Pu X. (1999). Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index. *Cem Concr Res*, 29(6), 951-955.
 29. Reches Y. (2018). Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. *Constr Build Mater*, 175, 483-495.
 30. Chuan LF. (2015). Innovative cement additives quality improvers in sustainable cement and concrete. *Sains Malaysiana*, 44(11),1599-1607.
 31. Rubio-Hernández FJ, Adarve-Castro A, Velázquez-Navarro JF, Páez-Flor NM, Delgado-García R. (2020). Influence of water/cement ratio, and type and concentration of chemical additives on the static and dynamic yield stresses of Portland cement paste. *Constr Build Mater*, 235, 117744.
 32. Asatov N. (2021). Concrete structure with complex additives. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, 1030(1), 012014.
 33. Daniel P, Sobral O. (2015). Estudo do efeito de incorporação de aditivos nas propriedades reológicas e de desempenho do cimento. Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra
 34. Coutinho J. S. (2006). Materiais de Construção 2 - 1ª Parte - Ligantes e Caldas. Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
 35. Instituto Português da Qualidade (IPQ). (2014). NP EN 196-2: Métodos de ensaio de cimentos - Parte 2: Análise química de cimentos (4º Ed.).

36. Cristina E, Miele B, Maria C, Silva DOM, L EÂ. (2006). Fluorescência De Raios-X : Validação Da Técnica Para Estudo, in Vitro, Dos Componentes Minerais Do Esmalte De Dentes Decíduos. Universidade do Vale do Paraíba.
37. Instituto Português da Qualidade (IPQ). (2011). DNP CEN/TER 196-4: Métodos de ensaio de cimentos - Parte 4: Determinação quantitativa dos constituintes. (1ª Ed.).
38. Warren B.E. (2004). X-Ray Diffraction Methods. *Journal of Applied Physics* 12, 375 (1941).
39. Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udriștioiu & Hassan Y. Aboul-Enein. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Crit Rev Anal Chem.* 45(4), 289-299.
40. Almeida G, Martinez J. (2007). Análise mineralógica - Método Rietveld. Cimpor Tec - Engenharia e Serviços Técnicos, S.A.
41. Instituto Português da Qualidade (IPQ). (2019). NP EN 196-6: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 6: Determinação da finura (3ª Ed.)
42. Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC). (1979). LNEC E 64: Cimentos: determinação da massa volúmica.
43. Centro de Produção de Souselas. (2008). Instrução Operatória da Qualidade - Método de ensaio para a determinação da finura por peneiração (2ª Ed.).
44. Malvern Instruments. (2007). Mastersizer 2000 User Manual.
45. de Boer GBJ, de Weerd C, Thoenes D, Goossens HWJ. (1987). Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. *Part Part Syst Charact*, 4(1-4), 14-19.
46. Wagner DT. (2007). Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
47. Sousa JGG, Bauer E. (2003). Contribuição ao estudo da trabalhabilidade das argamassas mistas. *ResearchGate.* 4(1), 279-289.
48. Ferraris CF. (1999). Measurement of the rheological properties of high performance concrete: State of the art report. *J Res Natl Inst Stand Technol*, 104(5), 461-478.
49. Leit F, Oliveira M, Garcia I, Lopes M. (2015). Introdução ao processo de fabrico de cimento. Cimpor - Engenharia e Tecnologia.
50. Instituto Português da Qualidade (IPQ). (2017). NP EN 196-3: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 3: Determinação dos tempos de presa e da expansibilidade. (4ª Ed.).
51. Comité Européen de Normalisation (CEN). (1999). EN 1015-3: Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table), European Standard, Brussels

Anexos

Anexo A – Processo de produção de cimento na Cimpor

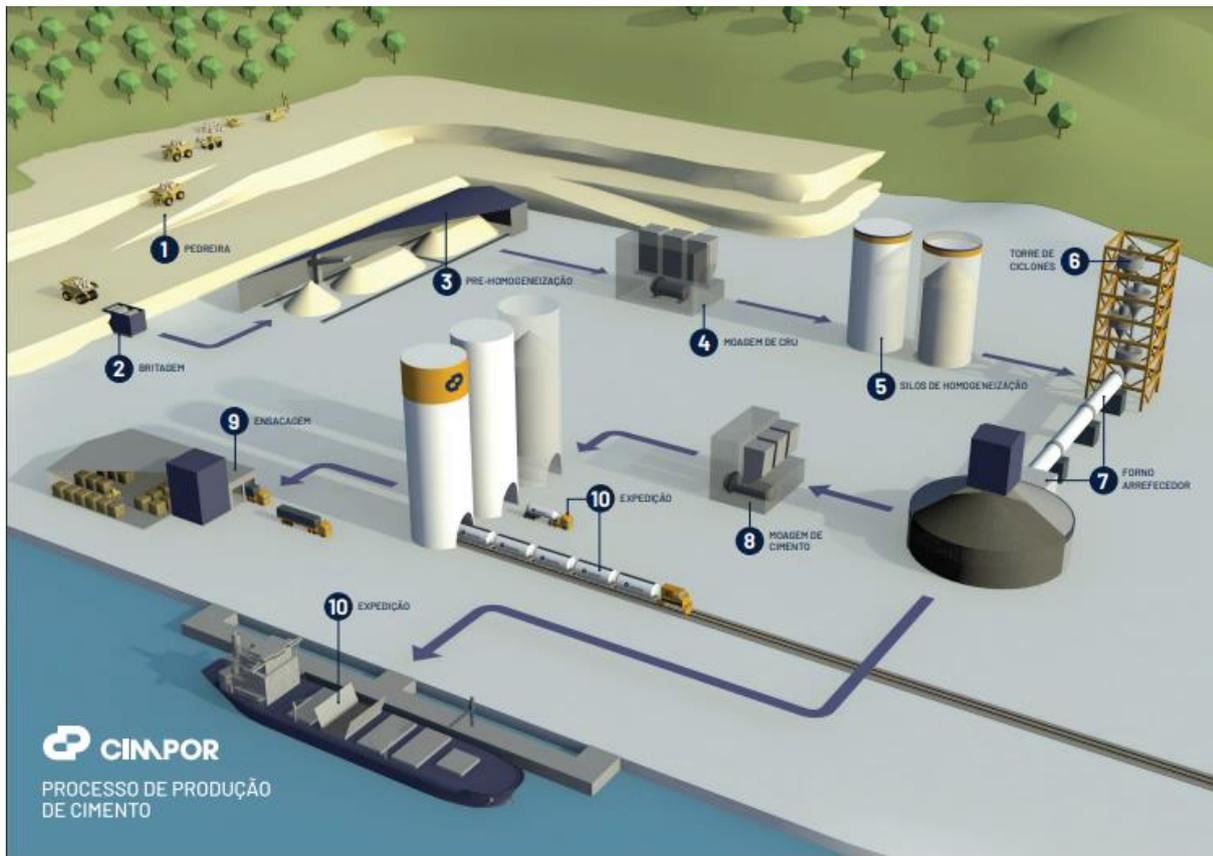


Figura A.1. Etapas do processo de produção de cimento na Cimpor: 1 - Pedreira; 2 – Britagem; 3 – Pré-homogeneização; 4 – Moagem de cru; 5 – Silos de homogeneização; 6 – Torre de ciclones; 7 – Forno | Arrefecedor; 8 – Moagem de cimento; 9 – Ensacagem; 10 - Expedição (adaptado de ref. 19).

Anexo B - Requisitos mecânicos e físicos da resistência à compressão, tempo de início de presa e expansibilidade.

Tabela B.1. Requisitos mecânicos e físicos expressos como valores característicos especificados (adaptado de ref. 20).

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)				Tempo de início de presa (min)	Expansibilidade (mm)
	Resistência aos primeiros dias		Resistência de referência			
	2 dias	7 dias	28 dias			
32,5 N	-	$\geq 16,0$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$	≥ 75	≤ 10
32,5 R	$\geq 10,0$	-				
42,5 N	$\geq 10,0$	-	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$	≥ 60	
42,5 R	$\geq 20,0$	-				
52,5 N	$\geq 20,0$	-	$\geq 52,5$	-	≥ 45	
52,5 R	$\geq 30,0$	-				

Anexo C – Análise DRX

Tabela C.1. Constituintes das misturas RC2, RC3, RC4 e RC5 obtidas através do método de difração de raios-X.

Identificação da amostra	RC2	RC3	RC4	RC5
C ₃ S	52.7	51.5	48.4	44.8
C ₂ S	6.4	5.2	4.0	4.7
C ₄ AF	6.6	6.2	6.3	5.8
C ₃ A cúbico	3.2	2.9	2.9	2.4
CaO livre	0.1	0.3	0.1	0.0
Periclase	0.6	0.2	0.4	0.4
Arcanite	0.3	0.0	0.2	0.2
Portlandite	0.6	0.6	0.3	0.3
Quartzo	3.1	2.7	3.6	3.8
Calcite	3.1	2.9	2.9	2.8
Gesso	2.2	1.9	1.8	2.0
Bassanite	0.9	1.1	0.9	1.1
Anidrite	0.4	0.6	0.3	0.5
Dolomite	0.0	0.0	0.0	0.0
NaK ₃ (SO ₄) ₂	0.0	0.1	0.0	0.0
Muscovite 3T	0.3	0.0	0.1	0.0
Mullite	2.4	2.8	2.9	3.3
Fase amorfa	17.3	20.9	24.7	27.9

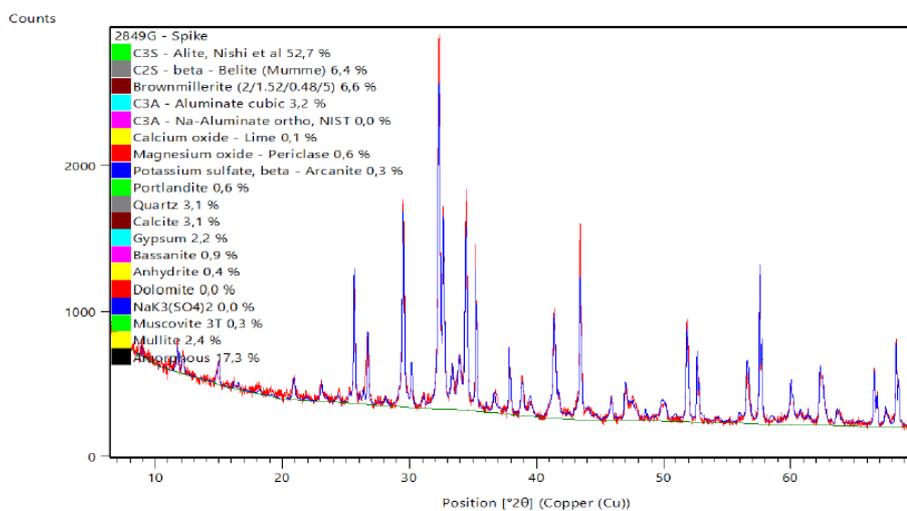


Figura C.1. Diffractograma da mistura RC2 obtido pela análise por DRX.

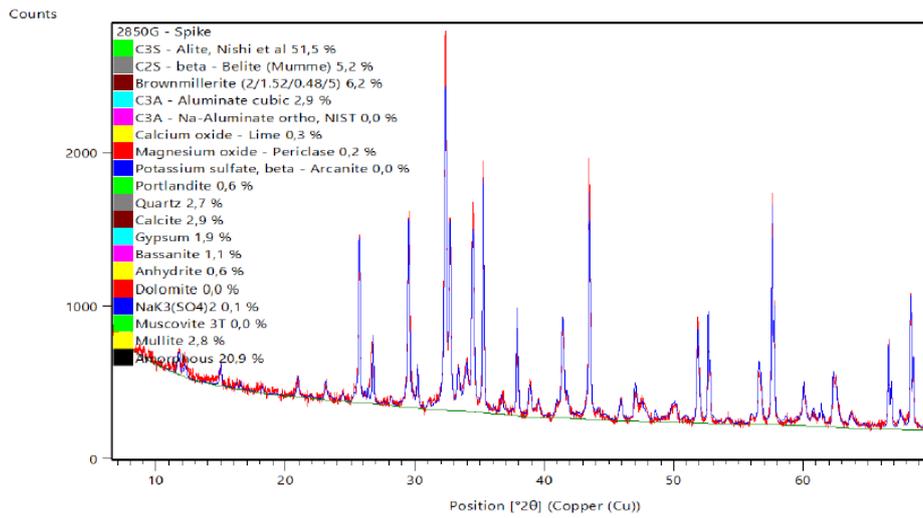


Figura C.2. Difratoograma da mistura RC3 obtido pela análise por DRX.

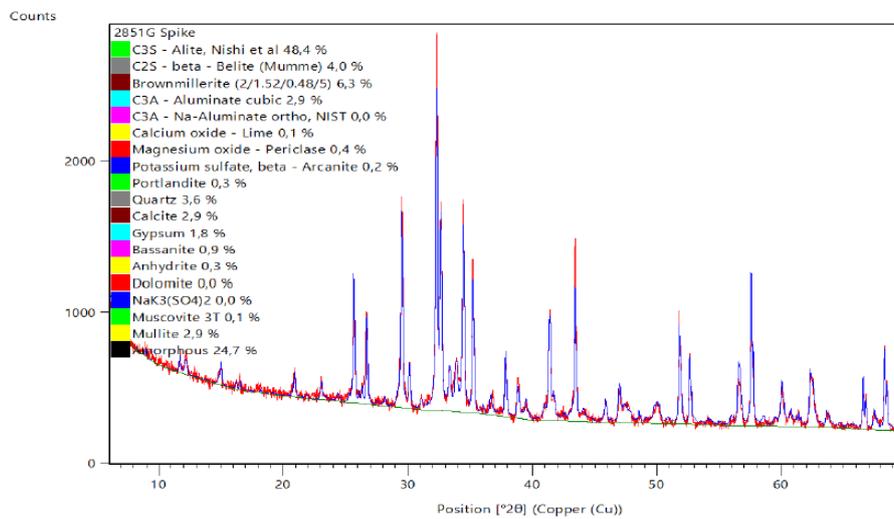


Figura C.3. Difratoograma da mistura RC4 obtido pela análise por DRX.

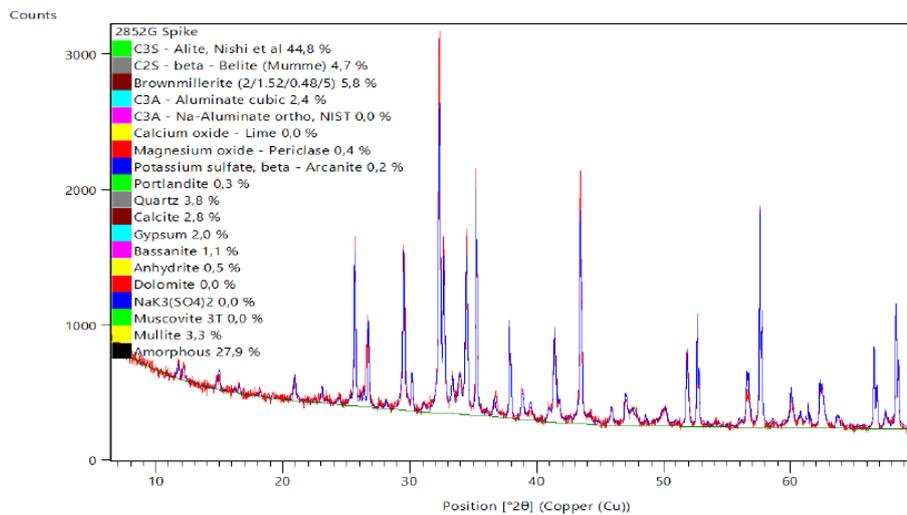


Figura C.4. Difratoograma da mistura RC5 obtido pela análise por DRX.

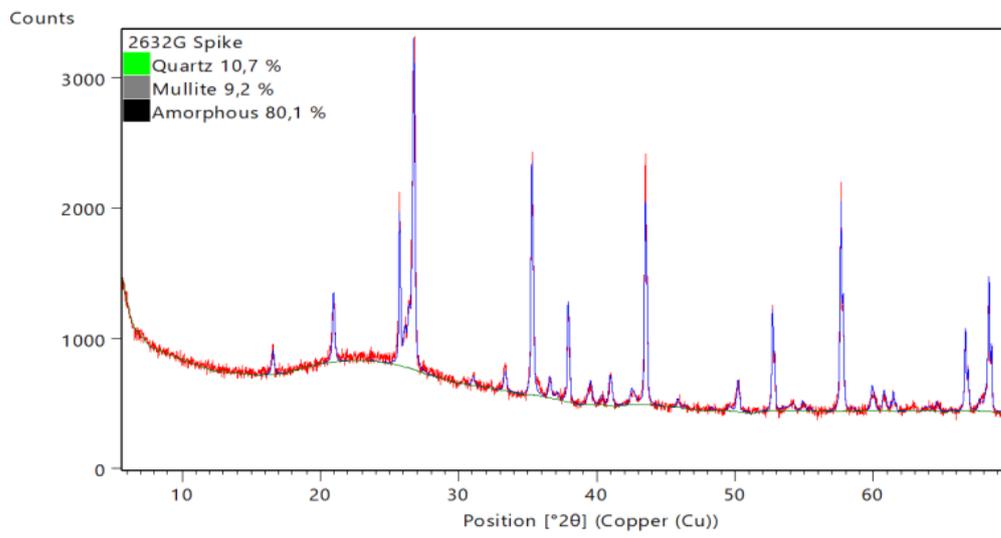


Figura C.5. Diffractograma do aditivo obtido pela análise por DRX.

Anexo D – Ensaio da massa volúmica e teste de *Blaine* para as misturas

Tabela D.1. Ensaio da massa volúmica para as misturas RC2, RC3, RC4 e RC5 no seu estado original.

Amostra	Ensaio	Massa volúmica (g/cm ³)
RC2	1º	2.97
	2º	2.95
	Média	2.96
RC3	1º	2.89
	2º	2.98
	Média	2.94
RC4	1º	2.89
	2º	2.91
	Média	2.90
RC5	1º	2.86
	2º	2.92
	Média	2.89

Tabela D.2. Ensaio do teste de *Blaine* para as misturas RC2, RC3, RC4 e RC5, bem como a porosidade considerada.

Amostra	Ensaio	Porosidade	<i>Blaine</i> x10 ³ (m ² /kg)
RC2	1º	0.49	3.3
	2º		3.1
	Média		3.2
RC3	1º	0.51	3.2
	2º		3.2
	Média		3.2
RC4	1º	0.51	3.2
	2º		3.2
	Média		3.2
RC5	1º	0.51	3.2
	2º		3.2
	Média		3.2

Anexo E – Análise granulométrica

Tabela E.1. Volume das partículas em função do seu tamanho do cimento base e da mistura RC2.

Tamanho partícula (µm)	Volume (%)										
	RC1	RC2									
0.01	0.00	0.00	0.34	0.17	0.06	10.74	4.04	4.03	339.65	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.39	0.39	0.22	12.33	4.77	4.56	389.97	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.45	0.56	0.37	14.16	5.45	5.09	447.75	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.51	0.68	0.48	16.26	5.94	5.56	514.09	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.59	0.76	0.55	18.67	6.13	5.90	590.25	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.68	0.77	0.57	21.43	5.96	6.06	677.70	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.78	0.73	0.55	24.61	5.47	5.97	778.10	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	0.89	0.66	0.50	28.25	4.78	5.59	893.38	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	1.03	0.58	0.44	32.44	4.02	4.92	1025.74	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.18	0.53	0.39	37.24	3.34	4.02	1177.70	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.35	0.53	0.38	42.76	2.78	3.02	1352.18	0.00	0.00
0.05	0.00	0.00	1.55	0.60	0.42	49.10	2.34	2.08	1552.51	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	1.78	0.74	0.50	56.37	1.98	1.39	1782.52	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	2.05	0.94	0.63	64.72	1.71	1.03	2046.61	0.00	0.00
0.07	0.00	0.00	2.35	1.16	0.78	74.31	1.60	0.99	2349.82	0.00	0.00
0.09	0.00	0.00	2.70	1.38	0.97	85.32	1.62	1.22	2697.96	0.00	0.00
0.10	0.00	0.00	3.10	1.58	1.17	97.96	1.66	1.57	3097.67	0.00	0.00
0.11	0.00	0.00	3.56	1.75	1.39	112.47	1.61	1.85	3556.60	0.00	0.00
0.13	0.00	0.00	4.08	1.88	1.62	129.13	1.40	1.92	4083.53	0.00	0.00
0.15	0.00	0.00	4.69	1.98	1.85	148.26	1.03	1.77	4688.52	0.00	0.00
0.17	0.00	0.00	5.38	2.08	2.11	170.23	0.63	1.50	5383.14	0.00	0.00
0.20	0.00	0.00	6.18	2.23	2.40	195.45	0.28	1.18	6180.67	0.00	0.00
0.22	0.00	0.00	7.10	2.47	2.72	224.41	0.07	0.79	7096.36	0.00	0.00
0.26	0.00	0.00	8.15	2.85	3.10	257.65	0.00	0.31	8147.71	0.00	0.00
0.30	0.02	0.00	9.36	3.37	3.54	295.83	0.00	0.01	9354.82	0.00	0.00

Tabela E.2. Volume das partículas em função do seu tamanho da mistura RC3 e RC4.

Tamanho partícula (µm)	Volume (%)										
	RC3	RC4									
0.01	0.00	0.00	0.34	0.01	0.01	10.74	3.73	4.18	339.65	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.39	0.27	0.26	12.33	3.91	4.57	389.97	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.45	0.42	0.40	14.16	4.19	4.94	447.75	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.51	0.55	0.51	16.26	4.57	5.25	514.09	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.59	0.64	0.59	18.67	4.95	5.46	590.25	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.68	0.67	0.61	21.43	5.24	5.51	677.70	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.78	0.67	0.59	24.61	5.34	5.35	778.10	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	0.89	0.63	0.54	28.25	5.21	4.93	893.38	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	1.03	0.57	0.48	32.44	4.84	4.26	1025.74	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.18	0.50	0.43	37.24	4.25	3.42	1177.70	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.35	0.46	0.41	42.76	3.55	2.53	1352.18	0.00	0.00
0.05	0.00	0.00	1.55	0.45	0.42	49.10	2.82	1.79	1552.51	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	1.78	0.48	0.48	56.37	2.20	1.37	1782.52	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	2.05	0.55	0.58	64.72	1.78	1.40	2046.61	0.00	0.00
0.07	0.00	0.00	2.35	0.69	0.72	74.31	1.58	1.82	2349.82	0.00	0.00
0.09	0.00	0.00	2.70	0.90	0.88	85.32	1.55	2.48	2697.96	0.00	0.00
0.10	0.00	0.00	3.10	1.19	1.08	97.96	1.59	3.04	3097.67	0.00	0.00
0.11	0.00	0.00	3.56	1.55	1.31	112.47	1.56	3.21	3556.60	0.00	0.00
0.13	0.00	0.00	4.08	1.95	1.58	129.13	1.40	2.81	4083.53	0.00	0.00
0.15	0.00	0.00	4.69	2.38	1.89	148.26	1.15	1.96	4688.52	0.00	0.00
0.17	0.00	0.00	5.38	2.78	2.21	170.23	0.91	0.91	5383.14	0.00	0.00
0.20	0.00	0.00	6.18	3.12	2.58	195.45	0.74	0.19	6180.67	0.00	0.00
0.22	0.00	0.00	7.10	3.36	2.96	224.41	0.61	0.00	7096.36	0.00	0.00
0.26	0.00	0.00	8.15	3.52	3.36	257.65	0.41	0.00	8147.71	0.00	0.00
0.30	0.00	0.00	9.36	3.62	3.76	295.83	0.01	0.00	9354.82	0.00	0.00

Tabela E.3. Volume das partículas em função do seu tamanho da mistura RC5 e aditivo.

Tamanho partícula (µm)	Volume (%)										
	RC5	Aditivo									
0.01	0.00	0.00	0.34	0.01	0.04	10.74	4.14	5.35	339.65	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.39	0.27	0.19	12.33	4.53	5.72	389.97	0.00	0.00
0.01	0.00	0.00	0.45	0.42	0.30	14.16	4.89	5.93	447.75	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.51	0.53	0.39	16.26	5.19	5.94	514.09	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.59	0.61	0.43	18.67	5.40	5.78	590.25	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.68	0.63	0.44	21.43	5.45	5.44	677.70	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.78	0.61	0.42	24.61	5.31	4.92	778.10	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	0.89	0.56	0.39	28.25	4.97	4.23	893.38	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	1.03	0.50	0.38	32.44	4.42	3.40	1025.74	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.18	0.44	0.40	37.24	3.73	2.52	1177.70	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.35	0.42	0.45	42.76	2.98	1.70	1352.18	0.00	0.00
0.05	0.00	0.00	1.55	0.44	0.52	49.10	2.31	1.13	1552.51	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	1.78	0.51	0.58	56.37	1.83	0.96	1782.52	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	2.05	0.63	0.60	64.72	1.64	1.26	2046.61	0.00	0.00
0.07	0.00	0.00	2.35	0.78	0.57	74.31	1.74	1.99	2349.82	0.00	0.00
0.09	0.00	0.00	2.70	0.96	0.51	85.32	2.02	2.91	2697.96	0.00	0.00
0.10	0.00	0.00	3.10	1.18	0.47	97.96	2.28	3.66	3097.67	0.00	0.00
0.11	0.00	0.00	3.56	1.42	0.53	112.47	2.34	3.92	3556.60	0.00	0.00
0.13	0.00	0.00	4.08	1.68	0.75	129.13	2.09	3.47	4083.53	0.00	0.00
0.15	0.00	0.00	4.69	1.97	1.16	148.26	1.58	2.46	4688.52	0.00	0.00
0.17	0.00	0.00	5.38	2.28	1.77	170.23	1.00	1.09	5383.14	0.00	0.00
0.20	0.00	0.00	6.18	2.62	2.52	195.45	0.47	0.14	6180.67	0.00	0.00
0.22	0.00	0.00	7.10	2.98	3.33	224.41	0.14	0.00	7096.36	0.00	0.00
0.26	0.00	0.00	8.15	3.36	4.11	257.65	0.00	0.00	8147.71	0.00	0.00
0.30	0.00	0.00	9.36	3.75	4.79	295.83	0.00	0.00	9354.82	0.00	0.00

Tabela E.4. Ensaio de distribuição do tamanho das partículas para o cimento base e misturas RC2 e RC3, com a média e o desvio-padrão (DP).

Amostra	Ensaio	Valores (µm)										Valores (m ² /g)	
		<i>d</i> ₁₀	DP	<i>d</i> ₅₀	DP	<i>d</i> ₉₀	DP	<i>d</i> _{4/3}	DP	<i>d</i> _{3/2}	DP	Área específica	DP
RC1	1º	2.60	0.02	17.22	0.25	77.00	4.88	29.00	0.84	5.47	0.06	1.100	0.012
	2º	2.60		17.15		77.17		28.80		5.46		1.100	
	3º	2.56		16.76		68.63		27.45		5.37		1.120	
	média	2.59		17.04		74.27		28.42		5.43		1.1075	
RC2	1º	3.71	0.02	19.03	0.31	108.74	8.63	36.58	34.18	6.93	0.07	0.866	0.009
	2º	3.67		18.63		96.67		33.31		6.82		0.880	
	3º	3.68		18.42		92.02		32.64		6.79		0.884	
	média	3.69		18.70		99.14		34.18		6.84		0.877	
RC3	1º	3.46	0.03	18.54	0.29	83.24	3.99	32.78	0.90	6.32	0.05	0.950	0.008
	2º	3.41		18.26		78.78		31.74		6.24		0.962	
	3º	3.44		17.96		75.28		30.99		6.21		0.966	
	média	3.43		18.25		79.10		31.84		6.25		0.959	

Tabela E.5. Ensaio de distribuição do tamanho das partículas para as misturas RC4 e RC5 e aditivo com a média e o desvio-padrão (DP).

Amostra	Ensaio	Valores (μm)										Valores (m^2/g)	
		d_{10}	DP	d_{50}	DP	d_{90}	DP	$d_{4/3}$	DP	$d_{3/2}$	DP	Área específica	DP
RC4	1°	3.70	0.01	18.58	0.08	101.82	1.08	34.09	0.40	6.72	0.02	0.893	0.003
	2°	3.67		18.42		99.76		33.35		6.68		0.899	
	3°	3.70		18.45		100.20		33.47		6.70		0.896	
	média	3.69		18.48		100.59		33.64		6.70		0.896	
RC5	1°	3.55	0.05	18.51	0.32	94.94	4.00	32.82	0.74	6.58	0.08	0.912	0.011
	2°	3.49		18.09		89.32		31.88		6.48		0.926	
	3°	3.46		17.89		87.21		31.36		6.43		0.933	
	média	3.50		18.16		90.49		32.02		6.50		0.924	
Aditivo	1°	5.32	0.14	17.90	0.16	109.19	0.46	36.23	0.30	7.97	0.35	0.753	0.036
	2°	5.27		17.87		108.80		36.15		7.89		0.761	
	3°	5.06		17.60		108.27		35.68		7.33		0.819	
	média	5.22		17.79		108.75		36.02		7.73		0.778	

Anexo F - Tempo de início e fim de presa e teste de expansibilidade

Tabela F.1. Composição das pastas do cimento para realização do ensaio de tempo de início e fim de presa para o cimento base e as misturas.

Amostra	Composição das pastas			
	Ensaio	Cimento (g)	Água (g)	Água pasta (%)
RC1	1º	500	144.0	28.8
	2º			
RC2	1º	500	142.0	28.4
	2º			
RC3	1º	500	139.5	27.9
	2º			
RC4	1º	500	140.0	28.0
	2º			
RC5	1º	500	138.0	27.6
	2º			

Tabela F.2. Ensaio do tempo de presa para as pastas frescas obtidas com o cimento base e as misturas.

Amostra	Tempo de presa				
	Ensaio	Início (min)	Média (min)	Fim (min)	Média (min)
RC1	1º	170	173	255	273
	2º	175		290	
RC2	1º	215	215	295	310
	2º	215		325	
RC3	1º	220	220	310	318
	2º	220		325	
RC4	1º	220	220	325	325
	2º	220		325	
RC5	1º	210	213	315	320
	2º	215		325	

Tabela F.3. Ensaio do teste de expansibilidade para as pastas frescas obtidas com o cimento base e as misturas.

Amostra	Expansibilidade (mm)				
	Agulha	Início	Fim	Diferença	Média
RC1	1°	23.10	23.60	0.50	0.9
	2°	12.70	14.00	1.30	
RC2	1°	13.24	13.80	0.56	0.48
	2°	6.99	7.39	0.50	
RC3	1°	9.43	10.14	0.71	1.09
	2°	12.34	13.81	1.47	
RC4	1°	7.00	7.20	0.20	0.8
	2°	21.60	23.00	1.40	
RC5	1°	25.40	26.80	1.40	1.20
	2°	25.90	26.10	1.00	

Anexo G - Espalhamento em argamassas

Tabela G.1. Medições do espalhamento em argamassa para as argamassas em estado fresco obtidas com o cimento base e misturas.

Amostra	Medição	Espalhamento em argamassa (mm)	Média (mm)
RC1	1º	208	210
	2º	212	
RC2	1º	224	226
	2º	227	
RC3	1º	240	239
	2º	238	
RC4	1º	231	230
	2º	229	
RC5	1º	230	229
	2º	227	

Anexo H - Ensaio físicos de resistência à flexão e à compressão

Tabela H.1. Ensaio físicos de resistência à flexão das argamassas curadas obtidas com o cimento base e cada mistura.

Amostras	Ensaio	Resistências à flexão (MPa)		
		R2	R7	R28
RC1	1°	5.4	6.5	7.9
	2°	5.2	6.3	7.8
	3°	5.5	6.2	7.5
	Média	5.4 ± 0.12	6.3 ± 0.12	7.7 ± 0.17
RC2	1°	4.6	5.3	7.1
	2°	4.4	5.4	7.4
	3°	4.2	4.8	7.6
	Média	4.4 ± 0.16	5.2 ± 0.26	7.4 ± 0.21
RC3	1°	4.0	5.2	6.8
	2°	4.0	5.4	7.4
	3°	3.8	5.0	6.9
	Média	3.9 ± 0.09	5.2 ± 0.16	7.0 ± 0.26
RC4	1°	3.7	4.9	6.4
	2°	3.3	5.1	6.7
	3°	3.5	5.0	7.2
	Média	3.5 ± 0.16	5.0 ± 0.08	6.8 ± 0.33
RC5	1°	3.5	4.5	6.4
	2°	3.6	4.9	5.8
	3°	3.8	4.8	6.5
	Média	3.6 ± 0.12	4.7 ± 0.17	6.2 ± 0.31

Tabela H.2. Ensaio físicos de resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com o cimento base e cada mistura.

Amostra	Ensaio	Resistências à compressão (MPa)		
		R2	R7	R28
RC1	1°	30.0	37.9	53.9
	2°	29.7	40.3	53.2
	3°	30.0	39.8	52.5
	4°	29.7	39.7	54.2
	5°	28.8	39.9	53.5
	6°	29.5	40.1	53.3
	Média	29.6 ± 0.41	39.6 ± 0.79	53.4 ± 0.54
RC2	1°	22.3	28.2	44.4
	2°	22.3	31.0	43.2
	3°	23.1	27.4	46.1
	4°	23.9	28.1	42.6
	5°	23.4	26.9	46.4
	6°	23.6	29.4	43.8
	Média	23.1 ± 0.61	28.5 ± 1.36	44.4 ± 1.41
RC3	1°	21.6	29.6	41.9
	2°	21.2	31.1	42.7
	3°	22.0	27.3	42.5
	4°	21.9	29.5	41.2
	5°	21.9	28.5	42.8
	6°	22.1	30.1	41.0
	Média	21.8 ± 0.30	29.4 ± 1.20	42.0 ± 0.71
RC4	1°	18.5	30.2	37.7
	2°	19.5	30.4	39.0
	3°	19.1	31.9	38.8
	4°	19.3	30.1	38.1
	5°	19.4	32.4	39.5
	6°	19.1	29.4	38.5
	Média	19.2 ± 0.33	30.7 ± 1.06	38.6 ± 0.59
RC5	1°	17.5	28.6	35.6
	2°	17.4	28.7	35.9
	3°	17.2	27.3	31.4
	4°	16.8	29.1	35.3
	5°	16.8	27.6	35.4
	6°	17.5	28.0	34.4
	Média	17.2 ± 0.30	28.2 ± 0.64	34.7 ± 1.53

Tabela H.3. Variação entre as argamassas curadas obtidas com o cimento base e as misturas para os ensaios físicos de resistência à flexão e à compressão.

Amostras	Variação (%)					
	Resistências à flexão			Resistências à compressão		
	R2	R7	R28	R2	R7	R28
RC1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
RC2	-18.52	-17.46	-3.90	-21.96	-28.03	-16.85
RC3	-27.78	-17.46	-9.09	-26.35	-25.76	-21.35
RC4	-35.19	-20.63	-11.69	-35.14	-22.47	-27.72
RC5	-33.33	-25.40	-19.48	-41.89	-28.79	-35.02

Tabela H.4. Crescimento ao longo das fases de cura e o rácio R2/R28 para as argamassas curadas obtidas com o cimento base e as misturas para a resistência à flexão e à compressão.

Amostras	Resistências à flexão (MPa)				Resistências à compressão (MPa)			
	Cresc. 2-7	Cresc. 7-28	Cresc. 2-28	Rácio 2/28	Cresc. 2-7	Cresc. 7-28	Cresc. 2-28	Rácio 2/28
RC1	0.90	1.40	2.30	0.70	10.00	13.80	23.80	0.55
RC2	0.80	2.20	3.0	0.59	5.40	15.90	21.30	0.52
RC3	1.30	1.80	3.10	0.56	7.60	12.60	20.20	0.52
RC4	1.50	1.80	3.30	0.51	11.50	7.90	19.40	0.50
RC5	1.10	1.50	2.60	0.58	11.00	6.50	17.50	0.50

Anexo I – Análise química das misturas RC3 e RC4 iniciais e para moer

Tabela I.1. Resíduo insolúvel das misturas RC3 e RC4 anteriores e novas pré-moagem, obtido por ataque com EDTA e ácido nítrico (HNO₃), bem como a variação entre as misturas.

Tipo de Resíduo	Amostras (% m/m)				Variação (%)	
	RC3	RC3 para moer	RC4	RC4 para moer	RC3	RC4
Insolúvel EDTA	25.64	22.68	28.44	29.12	-11.54	2.39
Insolúvel HNO ₃	23.59	24.51	27.81	28.23	3.90	1.51

Tabela I.2. Ensaios químicos de perda ao fogo e fluorescência de raios-X, bem como a variação entre as misturas RC3 e RC4 anteriores e novas pré-moagem.

Ensaio Químicos	Amostras (% m/m)				Variação (%)	
	RC3	RC3 para moer	RC4	RC4 para moer	RC3	RC4
P.F	3.00	2.80	3.02	2.87	-6.28	-5.15
SiO ₂	28.86	29.14	30.63	30.78	-0.24	-0.10
Al ₂ O ₃	8.97	8.92	9.69	9.53	-0.67	-0.42
Fe ₂ O ₃	4.14	4.16	4.30	4.31	0.73	1.17
CaO total	47.27	48.04	45.00	45.69	0.17	0.37
MgO	1.90	1.93	1.88	1.90	0.52	0.00
SO ₃	2.34	2.48	2.28	2.35	4.64	3.98
K ₂ O	1.42	1.37	1.44	1.40	0.00	0.72
Na ₂ O	0.26	0.25	0.28	0.26	4.17	4.00
TiO ₂	0.48	0.48	0.50	0.50	0.00	-1.96
Mn ₂ O ₃	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.18	0.19	0.20	0.21	0.00	0.00
SrO	0.06	0.05	0.06	0.05	0.00	0.00
Total	98.95	99.85	99.37	99.89	-0.08	0.09

Anexo J – Análise granulométrica das misturas moídas

Tabela J.1. Volume das partículas em função do seu tamanho das misturas RC3 e RC4 moídas.

Tamanho partícula (µm)	Volume (%)										
	RC3	RC4									
0.01	0.00	0.00	0.34	0.14	0.13	10.74	3.37	3.60	339.65	0.40	0.44
0.01	0.00	0.00	0.39	0.36	0.36	12.33	3.84	4.04	389.97	0.02	0.03
0.01	0.00	0.00	0.45	0.52	0.52	14.16	4.32	4.49	447.75	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.51	0.63	0.65	16.26	4.73	4.87	514.09	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.59	0.70	0.72	18.67	5.00	5.12	590.25	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.68	0.71	0.74	21.43	5.11	5.17	677.70	0.00	0.00
0.02	0.00	0.00	0.78	0.68	0.71	24.61	5.01	4.98	778.10	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	0.89	0.62	0.66	28.25	4.69	4.54	893.38	0.00	0.00
0.03	0.00	0.00	1.03	0.57	0.60	32.44	4.12	3.85	1025.74	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.18	0.55	0.58	37.24	3.35	2.97	1177.70	0.00	0.00
0.04	0.00	0.00	1.35	0.59	0.62	42.76	2.49	2.02	1352.18	0.00	0.00
0.05	0.00	0.00	1.55	0.71	0.73	49.10	1.67	1.18	1552.51	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	1.78	0.92	0.93	56.37	1.07	0.61	1782.52	0.00	0.00
0.06	0.00	0.00	2.05	1.17	1.19	64.72	0.81	0.44	2046.61	0.00	0.00
0.07	0.00	0.00	2.35	1.46	1.48	74.31	0.91	0.68	2349.82	0.00	0.00
0.09	0.00	0.00	2.70	1.73	1.77	85.32	1.29	1.21	2697.96	0.00	0.00
0.10	0.00	0.00	3.10	1.96	2.03	97.96	1.72	1.77	3097.67	0.00	0.00
0.11	0.00	0.00	3.56	2.12	2.24	112.47	2.00	2.14	3556.60	0.00	0.00
0.13	0.00	0.00	4.08	2.21	2.39	129.13	2.03	2.16	4083.53	0.00	0.00
0.15	0.00	0.00	4.69	2.25	2.48	148.26	1.84	1.91	4688.52	0.00	0.00
0.17	0.00	0.00	5.38	2.26	2.54	170.23	1.63	1.58	5383.14	0.00	0.00
0.20	0.00	0.00	6.18	2.30	2.60	195.45	1.53	1.36	6180.67	0.00	0.00
0.22	0.00	0.00	7.10	2.40	2.72	224.41	1.51	1.27	7096.36	0.00	0.00
0.26	0.00	0.00	8.15	2.61	2.92	257.65	1.39	1.16	8147.71	0.00	0.00
0.30	0.02	0.01	9.36	2.94	3.21	295.83	1.04	0.89	9354.82	0.00	0.00

Tabela J.2. Ensaio de distribuição do tamanho das partículas para as misturas RC3 e RC4 moídas, com a média e o desvio-padrão (DP).

Amostra	Ensaio	Valores (μm)										Valores (m^2/g)	
		d_{10}	DP	d_{50}	DP	d_{90}	DP	$d_{4/3}$	DP	$d_{3/2}$	DP	Área específica	DP
RC3 moída	1°	2.45	0.01	17.72	0.05	132.89	1.00	42.21	0.20	5.44	0.02	1.100	0.006
	2°	2.44		17.71		132.22		42.07		5.42		1.110	
	3°	2.43		17.62		130.93		41.81		5.41		1.110	
	média	2.44		17.67		132.01		42.03		5.42		1.107	
RC4 moída	1°	2.38	0.01	16.22	0.04	126.85	0.40	39.47	0.19	5.24	0.01	1.150	-
	2°	2.38		16.15		126.44		39.72		5.22		1.150	
	3°	2.37		16.22		126.05		39.35		5.22		1.150	
	média	2.38		16.19		126.45		39.51		5.23		1.150	

Anexo K - Ensaio físicos de resistência à flexão e à compressão das misturas moídas

Tabela K.1. Ensaio físicos de resistência à flexão das argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas.

Amostras	Ensaio	Resistências à flexão (MPa)		
		R2	R7	R28
RC3	1°	4.0	5.2	6.8
	2°	4.0	5.4	7.4
	3°	3.8	5.0	6.9
	Média	3.9 ± 0.09	5.2 ± 0.16	7.0 ± 0.26
RC3 moída	1°	4.5	6.2	6.6
	2°	4.3	5.9	7.6
	3°	4.3	5.8	7.2
	Média	4.4 ± 0.09	6.0 ± 0.17	7.1 ± 0.41
RC4	1°	3.7	4.9	6.4
	2°	3.3	5.1	6.7
	3°	3.5	5.0	7.2
	Média	3.5 ± 0.16	5.0 ± 0.08	6.8 ± 0.33
RC4 moída	1°	4.0	5.7	7.5
	2°	4.0	5.2	5.7
	3°	4.1	5.0	7.6
	Média	4.0 ± 0.05	5.3 ± 0.29	6.9 ± 0.87

Tabela K.2. Ensaios físicos de resistência à compressão das argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas.

Amostra	Ensaio	Resistências à compressão (MPa)		
		R2	R7	R28
RC3	1°	21.6	29.6	41.9
	2°	21.2	31.1	42.7
	3°	22.0	27.3	42.5
	4°	21.9	29.5	41.2
	5°	21.9	28.5	42.8
	6°	22.1	30.1	41.0
	Média	21.8 ± 0.30	29.4 ± 1.20	42.0 ± 0.71
RC3 moída	1°	24.0	35.8	44.1
	2°	24.4	36.5	45.1
	3°	23.7	35.6	46.6
	4°	24.0	35.9	46.3
	5°	24.3	35.4	43.8
	6°	24.2	34.6	45.3
	Média	24.1 ± 0.23	35.6 ± 0.57	45.3 ± 1.03
RC4	1°	18.5	30.2	37.7
	2°	19.5	30.4	39.0
	3°	19.1	31.9	38.8
	4°	19.3	30.1	38.1
	5°	19.4	32.4	39.5
	6°	19.1	29.4	38.5
	Média	19.2 ± 0.33	30.7 ± 1.06	38.6 ± 0.59
RC4 moída	1°	21.6	30.8	44.0
	2°	21.9	31.2	43.7
	3°	21.2	30.5	41.6
	4°	21.1	31.3	43.7
	5°	20.1	31.7	43.5
	6°	21.6	31.6	44.0
	Média	21.3 ± 0.58	31.2 ± 0.42	43.4 ± 0.83

Tabela K.3. Variação entre as argamassas curadas obtidas com o cimento base e as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas, para os ensaios físicos de resistência à flexão e à compressão.

Amostras	Variação (%)					
	Resistências à flexão			Resistências à compressão		
	R2	R7	R28	R2	R7	R28
RC3	-27.78	-17.46	-9.09	-26.35	-25.76	-21.35
RC4	-35.19	-20.63	-11.69	-35.14	-22.47	-27.72
RC3 moída	-18.52	-4.76	-7.79	-18.63	-10.05	-15.41
RC4 moída	-25.93	-15.87	-10.39	-28.08	-21.29	-18.78

Tabela K.4. Crescimento ao longo das fases de cura e o rácio R2/R28 para as argamassas curadas obtidas com as misturas RC3 e RC4 moídas e não moídas para os ensaios físicos de resistência à flexão e à compressão.

Amostra	Resistências à flexão (MPa)				Resistências à compressão (MPa)			
	Cresc. 2-7	Cresc. 7-28	Cresc. 2-28	Rácio 2/28	Cresc. 2-7	Cresc. 7-28	Cresc. 2-28	Rácio 2/28
RC3	1.30	1.80	3.10	0.56	7.60	12.60	20.20	0.52
RC4	1.50	1.80	3.30	0.51	11.50	7.90	19.40	0.50
RC3 moída	1.60	1.10	2.70	0.62	11.53	9.57	21.10	0.53
RC4 moída	1.30	1.60	2.90	0.58	9.88	12.22	22.10	0.49

Anexo L – Análise económica

Tabela L.1. Composição das misturas RC3 e RC4 tal qual e após redução de clínquer, para uma base de 1 ton.

Mistura		Massa (ton)			
		Clínquer	<i>Filler</i>	Gesso	Aditivo
Tal qual	RC3	0.65	0.04	0.04	0.27
	RC4	0.63	0.04	0.04	0.29
Após redução de clínquer	RC3	0.59	0.11	0.04	0.27
	RC4	0.53	0.14	0.04	0.29