Pedro Daniel Oliveira Sobral

Estudo do efeito de incorporação de aditivos nas propriedades reológicas e de desempenho do cimento

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro 2015

· U C ·

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia de capa: Vista do Centro de Produção de Souselas da Cimpor, tirada do topo da torre de ciclones.

Pedro Daniel Oliveira Sobral

Estudo do efeito de incorporação de aditivos nas propriedades reológicas e de desempenho do cimento

Dissertação de Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Engenheiro João Rolim Fernandes, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Supervisores:

Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães

Engenheiro João Rolim Fernandes

Coimbra

2015

· U C ·

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

O autor agradece verdadeiramente à empresa CIMPOR, Centro de Produção de Souselas, pela concretização deste estágio curricular e agradece também toda a disponibilidade e colaboração das pessoas que o tornaram possível e contribuíram para a sua prossecução.

"O mundo tem o tamanho que nós quisermos que ele tenha."

N. S.

"O tempo traz todas as respostas."

N. S.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Luísa Durães, orientadora da dissertação, toda a disponibilidade, o apoio, a partilha de conhecimentos e a orientação prestada, não só patente neste trabalho, mas em todo o meu percurso académico…desempenhando muitas vezes um papel maior do que o de simples orientadora, o meu sincero Obrigado!

Ao Engenheiro João Rolim, orientador da dissertação, pela oportunidade e confiança concedida para a realização deste estágio curricular, a experiência adquirida, os desafios propostos, os ensinamentos transmitidos relacionados com o tema, mundo empresarial e exercício da profissão, o meu muito obrigado.

Aos colegas do Laboratório de Qualidade, Laboratório de Processo e Ambiente, por me terem acolhido no seu grupo de trabalho, pela paciência e explicações dadas para a realização deste trabalho, pela disponibilidade e ajuda prestadas.

À Sali, por estar comigo, por me incentivar, pela paciência, por compreender as minhas ausências, por confiar nas minhas capacidades, pela presença e apoio constante, por me ter acompanhado a cada instante neste sinuoso e longo percurso!

Ao Nuno, por ser o melhor irmão que alguém pode ter, por ser o meu exemplo de vida, por acreditar em mim, por ser conselheiro, por me incentivar a querer sempre mais, por me dar força e fazer acreditar que todo o esforço valerá a pena, por ser um dos meus principais pilares.

Aos meus pais, pelo apoio incondicional, paciência, compreensão e todo o carinho dado, principalmente nos momentos de maior ausência. Por terem dado tudo de si, por me proporcionarem sempre a melhor formação possível, por acreditarem em mim e por me fazerem ser melhor pessoa.

Aos meus dois pequenos, João Nuno e Gabriel, por serem a melhor terapia possível, mesmo que sem o saberem, por me conseguirem arrancar um sorriso quando mais ninguém o consegue fazer.

Por último, mas igualmente importante, aos meus amigos, à minha "outra" família, Daniel Marcos, Joana Azevedo, Joana Matos, Margarida Fernandes, Rita Varelas, que sempre fizeram parte da minha vida coimbrã, o apoio, a preocupação, a amizade, as vivências, os momentos inesquecíveis que partilhámos juntos, não só durante esta etapa, mas durante todo estes anos…o meu Muito Obrigado!

RESUMO

O cimento é o material de construção mais utilizado a nível mundial, constituindo-se como um ligante hidráulico, material fundamental para a infraestrutura da sociedade em todo o mundo. O processo de produção deste material tem uma pegada ecológica significativa resultante da grande utilização de energia, bem como da geração de GEE, o que faz com que a procura agressiva de medidas de mitigação de emissões de carbono seja considerada como imperativa para o futuro sustentável da indústria cimenteira. Como tal, a substituição parcial do clinquer por outro tipo de materiais, aditivos, apresenta-se como uma das principais formas de combater esta problemática.

O presente trabalho enquadra-se num estágio curricular proposto pela CIMPOR, Indústria de Cimentos S.A., desenvolvido no seu Centro de Produção de Souselas (CPS). O seu principal objetivo centrou-se na identificação do parâmetro de processo que permite avaliar, da forma mais expedita possível, a presença de um determinado aditivo na constituição do cimento. Para tal, efetuou-se o estudo do efeito de incorporação do aditivo nas propriedades reológicas e de desempenho do cimento, *i.e.*, propriedades químicas, físicas e mecânicas. Através da realização de moagens laboratoriais, foi possível recolher amostras das matérias-primas (calcário, clinquer e gesso) e do respetivo cimento resultante, tendo sido posteriormente realizadas diferentes substituições parciais de clinquer em massa (1, 2, 3, 4, 5 e 10%) pelo aditivo em estudo.

Dos diferentes tipos de caracterização efetuados, à medida que se aumentou a incorporação do aditivo nas misturas de cimento, foi possível verificar, entre o Branco (Mistura de controlo) e a Mistura E (5% de substituição em massa), que: i) a perda ao fogo, a cal livre, os cloretos e o teor em CaO total e SO_3 diminuíram 1, 5, 7, 5 e 5%, respetivamente; ii) o resíduo insolúvel e o teor em SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 aumentaram 237, 10, 15 e 11%, respetivamente; iii) a massa volúmica diminuiu 1.9%; o valor de Blaine e do resíduo de peneiração aumentaram 8.7 e 14.3%, respetivamente; iv) a distribuição granulométrica demonstrou que o aditivo possui uma maior percentagem de partículas finas na gama até 3µm; v) o valor de início e fim de presa e de expansibilidade diminuiu, cerca de 9, 8 e 75%, respetivamente; vi) o valor de espalhamento das pastas e argamassas aumentou 3 e 7%, respetivamente; vii) o principal parâmetro de controlo de qualidade do cimento, a resistência à compressão, revelou um crescimento menor nos primeiros estágios de cura (- 4%), enquanto em estágios finais se obtiveram valores similares aos da mistura de referência; viii) o ponto ótimo de substituição parcial de clinquer pelo aditivo situou-se entre as Misturas C e D (3 e 4%).

Como forma de responder ao objetivo principal do trabalho, revelou-se promissor estudar o sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. Para tal foi efetuado um programa analítico, CIMADITIVO, que permitisse analisar quantitativamente este sistema, por pastilha prensada, num difratómetro de raios-X.

Palavras-chave: Cimento, clinquer, substituição, aditivo, parâmetro de processo, CIMADITIVO.

ABSTRACT

Cement is the building material most widely used worldwide, establishing itself as a hydraulic binder, a key material for the infrastructure of society in general. The process of production of this material has a significant ecological footprint due to the highly energy-intensive consumption and the generation of greenhouse gases (GHG) that causes the aggressive demand for CO_2-emission mitigation strategies as vital for a sustainable future of cement industry. Therefore, the partial substitution of clinker by other materials, called additives, presents itself as one of the main ways to struggle this problem.

This work was developed under the scopo of an internship proposed by Cimpor, Indústria de Cimentos, SA, and carried out in its Centro de Produção de Souselas (CPS). The main objective focused on the search for a process parameter that could evaluate, as quickly as possible, the presence of an additive in the cement constitution. To achieve this goal, the effect of the incorporation of the additive effects on the rheological properties and cement performance, *i.e.*, on its physicochemical and mechanical properties, was studied.

A laboratory grinding was made, along which the samples of the raw materials (limestone, clinker and gypsum) and the respective resulting cement were collected. Subsequently, substitutions were made considering several mass percentages (1, 2, 3, 4, 5 and 10%) of the additive.

From the different types of characterizations, it was observed that, as the incorporation of the additive in cement mixtures increased, between the Control Mixture and Mixture E (5% by weight): i) the loss on ignition, free lime, chlorides and the content of total CaO and SO_3 decreased by 1, 5, 7, 5 and 5%, respectively; ii) the specific gravity decresead by 1.9%, Blaine and sieve residue increased by 8.7 and 14.3%, respectively; iv) particle size distribution showed that the additive has a higher percentage of fine particles in the rang up to 3μm; v) initial and final setting time and the volume expansion decreased about 9, 8 and 75%, respectively; vi) the flow value of cement pastes and mortars increased by 3 and 7%, respectively; vii) the main cement quality control parameter, compressive strength, exhibited a lower growth in the early stages of hidration (- 4%), however, in final stages of curing, similar values to those obtained in the control mixture were achieved; viii) the optimum partial replacement of cement clinker by the additive was found to be between Mixtures C to D (3 – 4%).

In order to accomplish the main objective of the study, the most promising approach was to assess the ternary system SiO_2, Al_2O_3 and Fe_2O_3. Therefore, an analytical program was made, named CIMADITIVO, which allowed the quantitative analysis of this system, using pressed pellet of the cement mixtures and a X-ray diffractometer.

Keywords: Cement, clinker, substitution, additive, process parameter, CIMADITIVO.

ÍNDICE

Lista de Figuras xvii

Lista de Tabelas xxi

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Motivação e objetivos para o desenvolvimento do trabalho ... 3
1.2. Abordagem metodológica ... 4
1.3. Organização da dissertação ... 5

2. O CIMENTO 7

2.1. Cimentos correntes ... 9
2.1.1. Definição, composição e especificações ... 9
2.1.2. Caracterização do clinquer ... 12
2.1.3. A hidratação do cimento ... 15
2.2. Processo de fabrico ... 17
2.2.1. Pedreira e Britagem ... 17
2.2.2. Preparação do cru ... 17
2.2.3. Produção de clinquer ... 18
2.2.4. Moagem de cimento, embalagem e expedição ... 20
2.3. Ambiente ... 21
2.3.1. Impacte ambiental ... 21
2.3.2. Medidas de mitigação de impacte ambiental ... 22
2.4. Referências ... 25

3. OS ADITIVOS DO CIMENTO 27

3.1. Tipos de aditivos ... 29
3.1.1. Calcário ... 30
3.1.2. Escória de alto-forno ... 31
3.1.3. Pozolanas ... 32
3.1.1.1. Pozolanas naturais ... 32
3.1.1.2. Pozolanas artificiais ... 32
3.1.4. Outros ... 38
3.2. Referências ... 39

4. CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E MISTURAS DE CIMENTO 43

4.1. Planificação experimental e preparação de amostras ... 45
4.2. Materiais ... 47
4.2.1. Matérias-primas do cimento ... 47
4.2.2. Cimento ... 47
4.2.3. Aditivo ... 48
4.2.4. Água ... 48
4.2.5. Areia ... 48
4.3. Caracterização química ... 49
4.3.1. Perda ao fogo ... 49
4.3.2. Resíduo insolúvel ... 49

4.3.3. Fluorescência de Raios-X 50
4.3.4. Cal livre 51
4.3.5. Cloretos 51
4.3.6. Constituintes do cimento 52
4.4. Caracterização física 53
4.4.1. Massa volúmica 53
4.4.2. Blaine 53
4.4.3. Resíduo de peneiração 54
4.4.4. Distribuição de tamanhos de partícula 55
4.4.5. Tempo de início e fim de presa 56
4.4.6. Expansibilidade 57
4.4.7. Consistência por espalhamento 58
4.5. Caracterização mecânica 59
4.5.1. Resistência à flexão 59
4.5.2. Resistência à compressão 60
4.6. Referências 61

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS 63
5.1. Considerações gerais 65
5.2. Caracterização química 66
5.2.1. Perda ao fogo, XRF, Resíduo insolúvel, Cal livre e Cloretos 66
5.2.2. Constituintes do cimento 73
5.3. Caracterização física 75
5.3.1. Massa volúmica, Blaine, Resíduo de peneiração 75
5.3.2. Distribuição de tamanhos de partícula 76
5.3.3. Tempo de início e fim de presa e expansibilidade 78
5.3.4. Consistência por espalhamento 80
5.4. Caracterização mecânica 81
5.4.1. Resistência à flexão e compressão 81
5.5. Referências 84

6. CONVERGÊNCIA DE SOLUÇÕES 85
6.1. Considerações gerais 87
6.2. Programa CIMADITIVO 89
6.2.1. Difração de raios-X 89
6.2.2. Padrões de calibração 90
6.2.3. Descrição do programa analítico CIMADITIVO 90
6.2.4. Calibração do equipamento 91
6.2.5. Validação do método 96
6.3. Referências 98

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO 99
7.1. Conclusões 101
7.2. Sugestões de trabalho futuro 104

APÊNDICES 105
A. Critérios de conformidade – Requisitos químicos 107
B. Composição mássica das misturas de cimento 109
C. Procedimentos utilizados na caracterização das amostras 111

C.1. Perda ao fogo 111
C.2. Resíduo insolúvel 112
C.3. Fluorescência de raios-X 113
C.4. Cal livre 114
C.5. Cloretos 115
C.6. Constituintes do cimento 116
C.7. Massa volúmica 118
C.8. Blaine 119
C.9. Resíduo de peneiração 121
C.10. Distribuição de tamanhos de partícula 122
C.11. Tempo de início e fim de presa 123
C.12. Expansibilidade 124
C.13. Coeficiente de espalhamento 125
C.14. Caracterização mecânica 126
C.15. Resistência à flexão 129
C.16. Resistência à compressão 130
D. Análise de resultados 131
D.1. Caracterização química 131
D.2. Caracterização física: Massa volúmica, blaine e resíduo de peneiração 135
D.3. Caracterização física: Distribuição de tamanhos de partículas 137
D.4. Caracterização física: Tempo de início e fim de presa e expansibilidade 139
D.5. Caracterização física: Consistência por espalhamento 142
D.6. Caracterização mecânica: Resistência à flexão e compressão 144
E. Convergência de soluções 151
E.1. Calibração do equipamento – Leitura dos padrões de calibração 151
E.2. Regressão Multivariável 152
F. Referências 153

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2.

2.1 – Composição do cimento Portland e possíveis aditivos [retirado de Glasser (1997)]……..9

2.2 – Esquema dos principais componentes do clinquer de cimento Portland: cristais poligonais de alite com pequenas inclusões de Belite e fases insterticiais de aluminato, ferrite e respetiva massa vítrea [retirado de Coutinho (1988)]……..13

2.3 – Fases durante a hidratação do cimento Portland: a) Dispersão dos grãos na água; b) Após alguns minutos, os produtos de hidratação deixam a superfície e crescem; c) Após algumas horas, os produtos de hidratação começam a juntar-se, e o gel torna-se contínuo (fim de presa); d) Após alguns dias, o gel continua a desenvolver-se continuamente (endurecimento) [retirado de Kirk Othmer (1997)]……...15

2.4 – Processo de hidratação de cimento Portland: a) consumo das diferentes fases do clinquer; b) formação dos produtos hidratados [retirado de Odler (2004)]……...16

2.5 – Diagrama do processo de fabrico de cimento. 1 – Pedreira; 2 – Britagem; 3 – Transporte; 4 – Pré-Homogeneização; 5 – Moagem de cru; 6 – Silos de homogeneização; 7 – Torre de pré-aquecimento; 8 – Forno/Arrefecedor; 9 – Armazenagem de clinquer; 10 – Armazenagem de adições; 11 – Transportes; 12 – Moagem de cimento; 13 – Ensilagem de cimento; 14 – Embalagem e expedição [retirado de CIMPOR (2011)]……17

2.6 – Esquema de uma torre de pré-aquecimento com pré-calcinador. Na torre de ciclones a farinha desce pela parte superior em contra-corrente com os gases de queima provenientes do forno rotativo. Existe uma mistura íntima entre a matéria-prima e os gases de combustão, permitindo uma troca de calor eficaz. Os gases entram na base da torre de ciclones a temperaturas acima dos 800ºC e saem no topo da torre a temperaturas da ordem dos 300ºC. O pré-calcinador funciona como um queimador secundário, o qual aquece os gases que passam pela farinha, aquecendo-a mais eficazmente [retirado de European Commission (2001)]……..19

2.7 – a) Transformações sofridas pelo cru até se transformar em clinquer [adaptado de Jackson (2004)]; b) Clinquer à saída do arrefecedor [retirado de Coutinho (2006)]…… 19

2.8 – Da esquerda para a direita: granel rodovia, pacotão e expedição [retirado de CIMPOR (2012)]……..20

2.9 – Distribuição da produção de cimento ao longo do tempo [retirado de WBCSD/IEA (2009)]…..…… 21

2.10 – Da esquerda para a direita: metas para a diminuição da intensidade energética, para a utilização de combustíveis alternativos e para a diminuição do rácio clinquer/cimento, no período de 2010 – 2050 [retirado de WBCSD/IEA (2009)]……23

2.11 – Potencial de redução de CO_2 (em Megatoneladas) vs Investimento (Milhar de milhão em dólares) [retirado de Gupta (2011)]……..23

Capítulo 3.

3.1 – Da esquerda para a direita: calcário na tremonha de alimentação e após processamento (britado e moído) para posterior análise química……..30

3.2 – Obtenção do estado amorfo (confere as propriedades hidráulicas) da escória por granulação. A escória em fusão cai sobre a roda dentada que a projeta em pequenas partículas, arrefecidas por meio de jatos de água [retirado de Coutinho (1988)]……31

3.3 – Cinzas volantes: visão macroscópica (semelhanças com o cimento) e microscópica (partículas esféricas) [retirado de Thomas (2007)]……34

3.4 – Partículas individuais de sílica de fumo observadas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) [retirado de Fidjestøl & Lewis (2004)]……35

3.5 – Refinamento da rede porosa de pasta de cimento devido ao efeito de *filler* provocado pela sílica de fumo [retirado de Coutinho (2006)]. CP – Cimento Portland; SF – Sílica de fumo…… 36

3.6 – a) Casca de arroz; b) Cinza de casca de arroz queimada; c) Cinza de casca de arroz após moagem [retirado de Habeeb & Mahmud (2010)]…… 37

Capítulo 4.

4.1 – Da esquerda para a direita: calcário, clinquer e gesso, recolhidos tal qual antes de tratamento físico…….. 47

4.2 – Resíduo insolúvel obtido, com exemplo de aplicação nas Misturas D, E e F…… 50

4.3 – Ensaio de determinação de cloretos: a) Equipamento utilizado; b) Mistura E antes da titulação potenciométrica; c) Mistura E após titulação potenciométrica…… 52

4.4 – Densímetros de Le Châtelier utilizados para a determinação da massa volúmica…… 53

4.5 – a) Permeabilímetro de Blaine utilizado; b) Contentor cilíndrico (célula) onde é colocado o material a compactar e testar…… 54

4.6 – Granulómetro utilizado no método de peneiração a jato de ar…… 54

4.7 – *Malvern Mastersizer 2000*, tendo acoplado o *Hydro 2000MU*…… 55

4.8 – Da esquerda para a direita: a) Equipamento *Ibertest* (modelo *Auto-Vicat*); b) Penetração da agulha na pasta de cimento…… 57

4.9 – Aparelhos de *Le Châtelier* utilizados para a determinação da expansibilidade…… 57

4.10 – Teste de consistência por espalhamento: a) Mesa de espalhamento utilizada; b) molde com a pasta/argamassa; c) pasta/argamassa após as 15 pancadas verticais…… 58

4.11 – Equipamento utilizado para o ensaio de resistência à flexão, com exemplo de aplicação na Mistura C: a) Colocação do provete com a face lateral (rugosa) para fora; b) Obtenção dos semi-prismas após rotura do provete…… 60

4.12 – Ensaio de resistência à compressão…… 60

Capítulo 5.

5.1 – Caracterização química das misturas de cimento: a) Perda ao fogo; b) RI; c) SiO_2; d) Al_2O_3; e) Fe_2O_3; f) Cao total…… 68

5.2 – Caracterização química das misturas de cimento: a) MgO; b) SO_3; c) K_2O; d) Na_2O; e) CaO livre; f) Cloretos…… 69

5.3 – Curvas de distribuição de tamanhos de partícula referentes ao Branco, Aditivo e Misturas E e F…… 77

Capítulo 6.

6.1 – Difração de raios-X: Lei de Bragg [retirado de Callister Jr. & Rethwisch (2010)]…… 89

6.2 – Erro absoluto *versus* Concentração *PF* (% mássica): a) SiO_2; b) Al_2O_3; c) Fe_2O_3…… 95

6.3 – Somatório do sistema ternário das amostras lidas, para os dois tipos de leitura considerados: *PP* e *PF*…… 97

Apêndices

Apêndices C.

C.1 – Volumenómetro de Le Châtelier [retirado de Coutinho (1988)]…… 118

C.2 – Permeabilímetro de Blaine: a) Célula; b) Disco perfurado; c) Pistão; d) Manómetro [retirado de IPQ (2010)]……120

C.3 – Aparelho de peneiração por jato de ar [retirado de IPQ (2010)]. Trata-se de um método gravimétrico, em que a percentagem de resíduo é determinada por peneiração por vácuo em peneiros normalizados. A amostra é submetida a uma pressão de ar tal, que a corrente é dirigida de baixo para cima de modo a suspender o pó, sendo posteriormente a corrente "refletida", passando a ser dirigida de cima para baixo, arrastando consigo as partículas mais finas. As partículas mais grossas ficam retidas no peneiro……121

C.4 – Aparelho de Le Châtelier típico para a determinação da expansibilidade do cimento, com dimensões apresentadas em milímetros. 1 - Ranhura [retirado de IPQ (2009)]....…… 124

C.5 – Mesa de espalhamento e molde típicos, com dimensões em milímetros [CEN, 1999]……125

C.6 – Recipiente e pá misturadora típicos, com dimensões em milímetros. 1– Recipiente; 2 – Pá misturadora [retirado de IPQ (2006)]……127

C.7 – Molde utilizado para a preparação dos provetes……127

C.8 – Exemplo de compactador (com dimensões em milímetros). 1 – Batente; 2 – Rolete seguidor do excêntrico; 3 – Excêntrico; 4 – Coluna [retirado de IPQ (2006)]……128

C.9 – Desmoldagem e conservação dos provetes: a) Provetes depois de desmoldados e devidamente identificados, (Mistura C); b) Armazenamento (conservação) dos provetes para cura em água……128

C.10 – Esquema do dispositivo de carga utilizado no ensaio de resistência à flexão e posicionamento do provete nos cilindros do equipamento [retirado de IPQ (2006)]……129

C.11 – Exemplo de dispositivo para ensaios de resistência à compressão [retirado de IPQ (2006)]……130

Apêndices D.

D.1 – Caracterização química com das misturas de cimento, em termos de análise por regressão linear simples: a) Perda ao fogo; b) Resíduo insolúvel (RI); c) SiO_2; d) Al_2O_3……132

D.2 – Caracterização química das misturas de cimento, em termos de análise por regressão linear simples: a) Fe_2O_3; b) CaO total; c) MgO; d) SO_3……133

D.3 – Caracterização química das misturas de cimento, em termos de análise por regressão linear simples: a) K_2O; b) Na_2O; c) CaO livre; d) Cloretos……134

D.4 – Caracterização física das misturas de cimento: a) Massa volúmica; b) Blaine; c) Resíduo de peneiração……136

D.5 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de: a) Tempo de início e fim de presa; b) Percentagem de água na pasta; c) Expansibilidade……141

D.6 – Caracterização física das pastas e argamassas de cimento em termos de coeficiente de espalhamento com análise por regressão linear simples: a) Até 5% de substituição parcial em massa; b) Até 10% de substituição parcial em massa…… 143

D.7 – Caracterização física em termos de resistência à flexão: a) 2 dias; b) 7 dias; c) 28 dias; d) 91 dias…… 146

D.8 – Caracterização física em termos de resistência à compressão: a) 2 dias; b) 7 dias; c) 28 dias; d) 91 dias…… 149

Apêndices E.

E.1 – Valores obtidos por pérola fundida (*PF*) e pastilha prensada (*PP*) utilizando o programa CIMADITIVO, em termos de: a) SiO_2;b) Al_2O_3; c) Fe_2O_3……151

E.2 – Intensidade *versus* concentração *PF* do analito obtida por MVR através da plataforma JMP®: a) SiO_2; b) Al_2O_3; c) Fe_2O_3 após eliminação do Branco…… 152

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2.

2.1 – Composição de um cimento Portland e abreviações utilizadas [Gonzalez, 1978; Coutinho, 1988; Taylor, 1990; Mehta & Monteiro, 1994; Glasser, 1997; Kirk Othmer, 1997]…… 9

2.2 – Classificação dos cimentos correntes de acordo com a norma NP EN 197-1 (2012) [IPQ, 2012]……10

2.3 – Requisitos mecânicos e físicos do cimento em termos de valores caraterísticos e especificados pela NP EN 197-1 (2012) [IPQ, 2012]……12

2.4 – Principais constituintes do clinquer [Coutinho, 1988; Jackson, 2004; Coutinho, 2006]……..13

Capítulo 3.

3.1 – Composição típica de diferentes tipos de aditivos em termos dos seus constituintes maioritários [Poon et al., 2001; Demirboga & Gul, 2003; Menéndez et al., 2003; Targan et al., 2003; Sakai et al., 2005; Chindaprasirt & Rukzon, 2008; Wang et al., 2008; Ramezanianpour et al., 2009; Nochaiya et al., 2010]……...29

Capítulo 4.

4.1 – Composição das misturas utilizadas para caracterização……45

4.2 – Programa experimental: tipo de caracterização e ensaios aplicados aos materiais em estudo e respetivo normativo. ● – Realizado; - – Não realizado…… 46

4.3 – Composição granulométrica da areia de referência CEN [IPQ, 2006]……..48

4.4 – Determinação dos constituintes do cimento: reagentes e os seus respetivos efeitos [IPQ, 2011]……52

Capítulo 5.

5.1 – Caracterização química média, em termos de perda ao fogo, resíduo insolúvel, composição por fluorescência de raios-X, cal livre e cloretos, referentes às matérias-primas, aditivo e misturas de cimento……67

5.2 – Caracterização química das misturas de cimento: análise por regressão linear simples, onde y = variável de composição; x = % mássica de substituição parcial do clinquer por aditivo……..71

5.3 – Sistemas de compostos avaliados em conjunto com comparação com o histórico de valores do CPS……73

5.4 – Determinação dos constituintes das misturas de cimento……73

5.5 – Comparação entre o resíduo após ataque ácido com HNO_3 e o resíduo insolúvel e respetiva variação……..74

5.6 – Caracterização física, em termos de massa volúmica, blaine e resíduo de peneiração (valores médios), referente ao aditivo e misturas de cimento……75

5.7 – Dados obtidos da análise de distribuição de tamanhos de partícula (Figura 5.3)…… 77

5.8 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de tempo de início e fim de presa, percentagem de água na pasta e expansibilidade (valores médios)……78

5.9 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de coeficiente de espalhamento médio, desvio-padrão e variação observada……80

5.10 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de resistência à flexão, variação observada, crescimento ao longo dos vários estágios de cura e rácio R2/R28. Os valores de resistência e crescimento encontram-se expressos em MPa…….. 81

5.11 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de resistência à compressão, variação observada, crescimento ao longo dos vários estágios de cura e rácio R2/R28. Os valores de resistência e crescimento encontram-se expressos em MPa…… 81

Capítulo 6.

6.1 – Valores obtidos na leitura dos padrões de calibração por pastilha prensada (*PP*), utilizando o programa CIMADITIVO, e respetiva variação face aos valores obtidos por fluorescência de raios-X por pérola fundida (*PF*)…… 91

6.2 – Dados obtidos da MVR, em termos do analito SiO_2…… 93

6.3 – Dados obtidos da MVR, em termos do analito Al_2O_3…… 93

6.4 – Dados obtidos da MVR, em termos do analito Fe_2O_3…… 94

6.5 – Sistema ternário, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 e respetivo somatório, para os dois tipos de leitura (*PF* e *PP*)…… 96

Apêndices

Apêndices A.

A.1 – Requisitos químicos expressos como valores caraterísticos especificados [IPQ, 2012]…… 107

Apêndices B.

B.1 – Composição mássica das misturas de cimento em estudo…… 109

Apêndices C.

C.1 – Velocidades da pá misturadora [IPQ, 2006]…… 127

Apêndices D.

D.1 – Caracterização química, em duplicado, em termos de perda ao fogo, resíduo insolúvel (RI), SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO total, MgO, SO_3, K_2O, Na_2O, cal livre e cloretos…… 131

D.2 – Caracterização física das misturas de cimento, em duplicado: massa volúmica, blaine e resíduo de peneiração com um peneiro de malha 45 µm…… 135

D.3 – Caracterização física: distribuição de tamanhos de partícula. Ensaios realizados ao para o Aditivo e Branco, com o respetivo desvio-padrão (DP), em termos dos diversos parâmetros obtidos…… 137

D.4 – Caracterização física: distribuição de tamanhos de partícula. Ensaios realizados às Misturas E e F, com o respetivo desvio-padrão (DP), em termos dos diversos parâmetros obtidos…… 138

D.5 – Caracterização física das misturas de cimento: pesagens efetuadas para a preparação das pastas de cimento e respetiva % água na sua constituição…… 139

D.6 – Caracterização física das misturas de cimento, em duplicado, em termos de tempo de início e fim de presa e % de água na pasta…… 139

D.7 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de expansibilidade, com o respetivo desvio-padrão (DP) associado…… 140

D.8 – Caracterização física das misturas de cimento: pesagens efetuadas para a preparação das pastas e argamassas de cimento, referentes ao ensaio de determinação de consistência por espalhamento…… 142

D.9 – Caracterização física das misturas de cimento: consistência por espalhamento em pastas de cimento, com respetivo desvio-padrão (DP)……142
D.10 – Caracterização física das argamassas de cimento: pesagens efetuadas para os ensaios de resistência à flexão e compressão……144
D.11 – Caracterização física em termos de resistência à flexão, aos 2, 7, 28 e 91 dias: medições efetuadas, média final e respetivo desvio-padrão……145
D.12 – Caracterização física em termos de resistência à compressão, referentes ao Branco, Misturas A, B e C, aos 2, 7, 28 e 91 dias: medições efetuadas, média final e respetivo desvio-padrão……147
D.13 – Caracterização física em termos de resistência à compressão, referente às Misturas D, E e F, aos 2, 7, 28 e 91 dias……148

Apêndices E.

E.1 – Valores obtidos na leitura dos padrões de calibração por pastilha prensada (*PP*) e por pérola fundida (*PF*), e respetiva variação entre estes……151

ACRÓNIMOS

ACI	*American Concrete Institute*
CCS	*Carbon Capture and Storage*
CEN	Comité Europeu de Normalização
CPS	Centro de Produção de Souselas
CSI	*Cement Sustainable Initiative*
GEE	Gases com efeito de estufa
GHG	*Greenhouse gases*
IEA	*International Energy Agency*
IFC	*International Finance Corporation*
IIP	*Institute for Industrial Productivity*
IPQ	Instituto Português da Qualidade
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LOI	*Loss on ignition*
PQ	Protocolo de Quioto
PSD	*Particle Size Distribution*
RHA	*Rice husk ash*
RI	Resíduo insolúvel
TOC	*Total organic carbon*
WBCDS	*World Business Council for Sustainable Development*
XRF	*X-ray fluorescence*

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO

Nesta introdução é apresentada a motivação que levou ao desenvolvimento deste trabalho, sendo também enunciados os principais objetivos estipulados. É exposta a abordagem metodológica adotada ao longo deste estudo. Complementarmente, é também apresentada uma descrição simplificada dos assuntos discutidos em cada capítulo desta dissertação.

1.1. Motivação e objetivos para o desenvolvimento do trabalho **3**

1.2. Abordagem metodológica **4**

1.3. Organização da dissertação **5**

1.1. Motivação e objetivos para o desenvolvimento do trabalho

No nosso quotidiano encontram-se inseridos muitas substâncias e materiais que utilizamos com regularidade, na maioria dos casos sem que nos apercebamos da verdadeira importância destes. Entre este conjunto, encontra-se o cimento – material de construção mais utilizado a nível mundial, que impulsionou o crescimento da civilização moderna e que continua a fazer parte integrante da infraestrutura da nossa sociedade, sobretudo sob a forma de betão, principal aplicação do cimento. O processo de produção deste material tem uma pegada ecológica significativa, uma vez que envolve uma grande utilização de energia bem como a geração de gases com efeito de estufa (GEE) – dióxido de carbono (CO_2), principalmente, devido em grande parte à energia térmica necessária para produzir o clinquer – etapa mais consumidora de energia e, consequentemente, aquela que maiores custos associados tem na produção do cimento.

Por estas razões, nas últimas décadas tem-se assistido a um maior interesse pela incorporação de certos materiais na produção de cimento – aditivos, como forma de substituir parcialmente o clinquer do cimento Portland. Assim, tem sido possível alargar o espetro de materiais naturais e artificiais utilizados, com o objetivo de promover o uso mais sustentável dos recursos e, em simultâneo, contribuir para o desenvolvimento de produtos de construção com características de melhor desempenho, maior conforto e durabilidade.

Neste sentido, o primeiro passo num estudo surge quando se procura responder a uma pergunta, dificuldade ou problema. Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal identificar o parâmetro de processo que permite avaliar da forma mais expedita possível (cerca de 1 hora), a presença de um determinado aditivo na constituição do cimento.

A partir do objetivo geral referido, considerou-se relevante definir objetivos mais específicos para melhor clarificar e orientar a investigação pretendida. Deste modo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o efeito da incorporação de um determinado aditivo nas propriedades de desempenho, *i.e.*, propriedades físico-químicas e mecânicas do cimento;
- Encontrar a quantidade ótima de substituição parcial de clinquer pelo aditivo que permita obter um produto final com a qualidade exigida pelas especificações do mercado;
- Determinar se a inclusão do aditivo permite obter cimentos conforme o exigido e especificado pelas normas europeias/nacionais em vigor;
- Contribuir para uma redução de resíduos/subprodutos industriais;
- Diminuição das emissões de CO_2 por substituição parcial de clinquer.

O trabalho executado enquadrou-se num estágio curricular proposto pela CIMPOR, Indústria de Cimentos S.A., desenvolvido no seu Centro de Produção de Souselas (CPS). Esta etapa final de aprendizagem permitiu que adquirisse experiência em ambiente industrial, sendo fácil compreender, face a este panorama, a elevada motivação associada ao desenvolvimento de um trabalho científico no âmbito da indústria cimenteira, acrescida pelo facto de este se

realizar em ambiente industrial, tornando-se deste modo possível acrescentar algo com valor no domínio desta temática.

Salienta-se ainda que a identificação do aditivo utilizado não é revelada ao longo do trabalho, por questões de confidencialidade.

1.2. Abordagem metodológica

Uma investigação não se realiza sem um problema devidamente equacionado e sem a definição de um plano que guie a sua concretização. Deste modo, com vista à prossecução dos objetivos referidos anteriormente, definiu-se a abordagem metodológica que se apresenta de seguida.

Numa primeira fase foi recolhida informação relevante tendo como base uma pesquisa bibliográfica realizada através de diversas fontes, que teve como objetivo adquirir um conhecimento geral e específico sobre a temática em estudo, permitindo deste modo entender o seu propósito e enquadramento. Adicionalmente foram também recolhidas as normas que legislam, a nível nacional e internacional, o material em estudo, o cimento. Assim, tornou-se possível identificar os equipamentos necessários para realizar o programa experimental elaborado, bem como adquirir sensibilidade relativamente aos resultados obtidos durante os ensaios efetuados.

Numa segunda fase, realizaram-se moagens laboratoriais para obter as amostras das matérias-primas utilizadas, assim como do cimento resultante, conseguindo-se desta forma ter os materiais necessários para proceder à criação das misturas de cimento com o aditivo em estudo, através da realização de diferentes substituições parciais de clinquer (Branco, 1, 2, 3, 4, 5 e 10%, em massa).

Posteriormente, avaliou-se, em função da proporção de adição presente na mistura, os efeitos da sua incorporação, em termos de caracterização química, física e mecânica, como forma de tentar responder aos objetivos propostos na Secção 1.1. Para tal, foi necessário recorrer a diversas técnicas de análise, podendo-se destacar: espectrometria de fluorescência de raios-X, titulação potenciométrica, espectrometria de dispersão laser, resíduo de peneiração, testes mecânicos de flexão/compressão, determinação do resíduo insolúvel, medição da massa volúmica, entre outras. Estas técnicas permitiram a quantificação dos efeitos da incorporação do aditivo nas propriedades do cimento.

Por fim, atendendo aos resultados recolhidos das diferentes caracterizações efetuadas, tornou-se possível avançar várias propostas como possíveis soluções, tendo-se tentado convergir e aprofundar aquela que melhor respondia ao objetivo principal proposto para a realização deste trabalho.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação é composta por diferentes capítulos e apêndices, os quais pretendem interligar e sequenciar de uma forma lógica todo o trabalho desenvolvido. Deste modo, foram considerados sete capítulos principais, nomeadamente: i) o cimento, dedicado ao conhecimento do estado atual deste material; ii) os aditivos do cimento; iii) a caracterização de matérias-primas e misturas de cimento; iv) a discussão e análise de resultados; v) a convergência de soluções; vi) as conclusões e respetivas sugestões para trabalho futuro.

Deste modo, relativamente ao Capítulo 2, é apresentado o estado da arte atual sobre os cimentos correntes, atendendo às suas composições e especificações de acordo com a legislação em vigor, bem como as caraterísticas e propriedades que o seu principal constituinte apresenta através do processo de hidratação. Posteriormente, foi também descrito o processo de fabrico do cimento do CPS, através da descrição e ilustração das diferentes fases que o constituem, uma vez que se trata de um processo com elevada aplicação e interesse industrial. Para finalizar é apresentado um tópico relativo aos impactes ambientais associados à indústria cimenteira, assim como possíveis medidas de mitigação.

No Capítulo 3 enumeram-se e descrevem-se os diferentes tipos de aditivos que podem ser adicionados ao cimento, de acordo com a importância que a operação de substituição parcial do clinquer apresenta nos dias de hoje. São também apresentados os principais efeitos da utilização destes materiais nas propriedades das pastas e argamassas de cimento.

O Capítulo 4 descreve a metodologia experimental elaborada e aplicada, de acordo com a respetiva normalização em vigor, bem como os materiais utilizados nas misturas e ensaios laboratoriais realizados. Neste capítulo são ainda apresentados os diferentes princípios de funcionamento e procedimentos dos métodos de caracterização química, física e mecânica das amostras em estudo, bem como os equipamentos de análise utilizados.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos durante o trabalho experimental, para todos os ensaios descritos no Capítulo 4, sendo feita a caracterização química, física e mecânica das diferentes misturas de cimento preparadas. Os ensaios realizados foram feitos pelo menos em duplicado, apresentando-se os valores finais como médias desses valores, com exceção da caracterização mecânica e ensaio de consistência por espalhamento. Os resultados são apresentados sob a forma de tabelas e gráficos, estabelecendo-se correlações entre os valores obtidos dos diferentes tipos de caracterização, comparando-se sempre o desempenho das diferentes misturas com a de referência. Salienta-se ainda que ao longo deste capítulo, os dados obtidos são ainda comparados, quando aplicável, com o histórico de valores pertencente ao CPS e com os resultados obtidos por outros investigadores em estudos similares.

No Capítulo 6 são apresentadas as possíveis soluções encontradas ao longo do presente trabalho, sendo feita posteriormente a sua convergência e análise.

No Capítulo 7 apresentam-se, de forma resumida, as principais conclusões deste trabalho, sendo também apresentadas algumas sugestões pertinentes para trabalho futuro.

Por fim, são apresentados os apêndices que complementam o conteúdo da presente dissertação e o trabalho realizado.

CAPÍTULO 2.

O CIMENTO

Neste capítulo efetua-se uma abordagem ao estado atual do conhecimento de cimentos correntes, indo de encontro às suas composições e especificações de acordo com a legislação em vigor. É feita uma caracterização do principal constituinte do cimento, bem como a explicação do processo de hidratação do cimento com o objetivo de esclarecer as suas principais características e propriedades. É também retratado o processo de fabrico de cimento do CPS através da descrição e ilustração de todas as fases que o compõem.
Por fim, é apresentado um levantamento dos impactes ambientais da indústria cimenteira, assim como possíveis medidas de mitigação.

2.1. Cimentos correntes **9**

2.1.1. Definição, composição e especificações 9

2.1.2. Caracterização do clinquer 12

2.1.3. A hidratação do cimento 15

2.2. Processo de fabrico **17**

2.2.1. Pedreira e Britagem 17

2.2.2. Preparação do cru 17

2.2.3. Produção de clinquer 18

2.2.4. Moagem de cimento, embalagem e expedição 20

2.3. Ambiente **21**

2.3.1. Impacte ambiental 21

2.3.2. Medidas de mitigação de impacte ambiental 22

2.4. Referências **25**

2.1. Cimentos correntes

2.1.1. Definição, composição e especificações

De acordo com a norma NP EN 197-1 [IPQ, 2012], o cimento é considerado como um ligante hidráulico. Trata-se de um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação, conseguindo posteriormente conservar a sua estabilidade e resistência mecânica mesmo debaixo de água.

O cimento CEM[1], quando apropriadamente doseado e misturado com agregados e água, deve permitir a produção de betão ou argamassa, os quais não só conservam a sua trabalhabilidade durante um tempo suficiente, como atingem, depois de períodos definidos, níveis de resistências específicos e possuem estabilidade de volume a longo prazo [IPQ, 2012].

As matérias-primas utilizadas para produzir o cimento são extraídas sobretudo de pedreiras de calcário e de argila, as quais fornecem os componentes essenciais que participam no processo de produção do cimento. Assim, o calcário fornece o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) enquanto a argila fornece os restantes óxidos (sílica, SiO_2; alumina, Al_2O_3; óxido de ferro, Fe_2O_3). Adicionalmente, também estão presentes outros constituintes secundários, tais como óxidos de magnésio (MgO), enxofre (SO_3), álcalis (K_2O e Na_2O) e cloretos (Cl^-) [Coutinho, 1988; Bye, 1999]. Na Tabela 2.1 encontra-se apresentada uma composição típica de um cimento Portland bem como as abreviaturas utilizadas para os diversos componentes deste ligante hidráulico. Por outro lado, na Figura 2.1 encontra-se um diagrama ternário (CaO, SiO_2, Al_2O_3) caraterístico do cimento Portland, que inclui também alguns aditivos passíveis de serem adicionados ao cimento [Glasser, 1997].

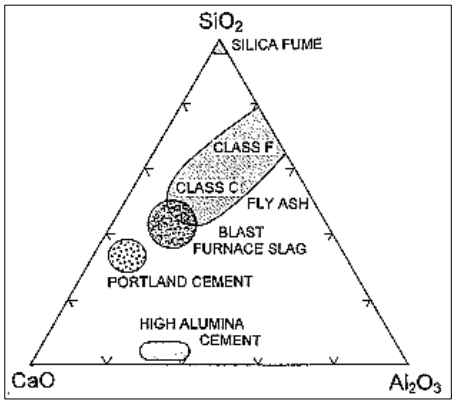


Figura 2.1 – Composição do cimento Portland e possíveis aditivos [retirado de Glasser (1997)].

Tabela 2.1 – Composição de um cimento Portland e abreviações utilizadas [Gonzalez, 1978; Coutinho, 1988; Taylor, 1990; Mehta & Monteiro, 1994; Glasser, 1997; Kirk Othmer, 1997].

Componente	Fórmula química	Composição (%)
Cal (C)	CaO	60 – 68
Sílica (S)	SiO_2	17 – 25
Alumina (A)	Al_2O_3	2 – 9
Óxido de ferro (F)	Fe_2O_3	0.5 – 6
Óxido de magnésio (M)	MgO	0 – 2
Óxido de potássio (K) + Óxido de sódio (N)	K_2O + Na_2O	0.5 – 1.5
Enxofre ($\bar{S}$)	SO_3	1 – 3

[1] Designação abreviada atribuída pela norma NP EN 197-1 (2012) para classificar os diversos tipos de cimento correntes. Estes cimentos são constituídos pelos constituintes principais, pelos adicionais minoritários, sulfato de cálcio ($CaSO_4.2H_2O$) – "gesso" – e possíveis aditivos.

Todos os cimentos e os seus constituintes (principais e adicionais minoritários) estão definidos e apresentados na norma europeia NP EN 197-1 (2012). Desta forma, os cimentos que se encontrem regulamentados por esta norma são designados por "cimentos correntes". A norma referida define e apresenta 27 categorias distintas de cimentos, classificando-as em 5 tipos correntes (CEM I, II, III, IV e V), atendendo à composição, características mecânicas, físicas e químicas. Esta informação encontra-se na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Classificação dos cimentos correntes de acordo com a norma NP EN 197-1 (2012) [IPQ, 2012].

Tipos principais	Notação dos 27 produtos		Composição dos constituintes principais (% em massa)										Constituintes adicionais minoritários
			Clinquer K	Escória S	Sílica fumo D	Pozolana		Cinza Volante		Xisto T	Calcário		
						Natural P	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 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	CEM II/A-M	80-94	12-20									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	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico	CEM IV/A	65-89	-	11-35					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55					-	-	-	0-5
CEM V	Cimento composto	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-49	-	31-49			-	-	-	-	0-5

O CEM I, composto apenas por clinquer e constituintes adicionais minoritários, constitui assim uma exceção quando comparado com os restantes produtos da família dos cimentos correntes. Salienta-se assim que estes tipos de cimento se diferenciam de acordo com a proporção de clinquer e de adições utilizadas. Relativamente aos constituintes principais –

clinquer e materiais que são adicionados a este numa percentagem superior a 5% em massa em relação à soma de todos os constituintes principais e adicionais minoritários, segundo a norma NP EN 197-1 (2012), temos:

- *Clinquer (K)*: resulta da sinterização de uma mistura que contém elementos, geralmente expressos em óxidos, tais como o CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e pequenas quantidades de outros materiais;
- *Escória de alto-forno (S):* resulta do arrefecimento rápido de uma escória obtida na fusão do minério de ferro num alto-forno, contendo pelo menos dois terços em massa de escória vítrea e possuindo propriedades hidráulicas[2], quando adequadamente ativada;
- *Sílica de fumo (D):* resulta da redução de quartzo de elevada pureza com carvão, em fornos de arco elétrico, sendo constituída por partículas esféricas muito finas que contêm pelo menos 85% em massa de SiO_2 amorfo;
- *Materiais pozolânicos (P e Q):* são substâncias naturais, de origem vulcânica, argilosa ou rochas sedimentares com apropriada composição química e mineralógica, utilizadas tal qual (P) ou após calcinação (Q). Compostos por 45 – 55% de SiO_2 reativo e 15 – 20% de Al_2O_3, o que permite que tenham a capacidade de endurecimento quando em contacto com a água e hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$);
- *Cinzas volantes (V e W):* obtidas por precipitação ou separação mecânica das poeiras dos gases de combustão das fornalhas de centrais termoelétricas alimentadas com carvão pulverizado. Podem ser de natureza siliciosa (V) (propriedades pozolânicas[3]) ou calcária (W) (propriedades pozolânicas e hidráulicas), sendo principalmente utilizadas nos CEM II, IV e V;
- *Xisto (T):* xisto betuminoso produzido a temperaturas de cerca de 800ºC que contém silicato bicálcico (C_2S), aluminato monocálcico e sílica (SiO_2), apresentando acentuadas propriedades hidráulicas e pozolânicas quando finamente moído;
- *Calcário (L, LL):* o teor em $CaCO_3$ deve encontrar-se pelo menos nos 75% (em massa), o de argila < 1.2 g/100 g, e TOC < 0.2%(L) ou TOC < 0.5% (LL).

Por outro lado, os constituintes adicionais minoritários, utilizados entre 0 – 5% (em massa), depois de sofrerem uma preparação adequada e tendo em conta a sua granulometria, melhoram as propriedades físicas do cimento (tais como a trabalhabilidade ou a retenção de água). Podem ser inertes ou apresentar propriedades ligeiramente hidráulicas ou pozolânicas. Contudo, estes não devem aumentar consideravelmente a necessidade de água no cimento, ou prejudicar a resistência do betão ou da argamassa à deterioração em caso algum. Salienta-se ainda a adição de sulfato de cálcio – "gesso" – aos constituintes do cimento durante o seu fabrico como forma de controlar a presa do mesmo [IPQ, 2012].

[2] Além de permitir o endurecimento do cimento ao ar, também contribui para o desenvolvimento de elevada resistência mecânica debaixo de água.
[3] Na presença de água, têm a propriedade de fixar o cálcio para formar silicatos e aluminatos de cálcio, compostos semelhantes aos obtidos nas reações de hidratação do cimento Portland.

De acordo com a mesma fonte, em termos de referência, encontra-se estabelecido que a resistência de referência de um cimento é a resistência à compressão aos 28 dias. Podem considerar-se três classes de resistência de referência: classe 32.5, classe 42.5 e classe 52.5. Por outro lado, atendendo à resistência inicial do cimento – resistência à compressão aos 2 dias ou aos 7 dias, é atribuída a designação *N*, *R* ou *L* caso se trate de um cimento com resistência inicial normal, elevada ou baixa, respetivamente. Exemplificando, para que um cimento seja considerado pertencente à classe de resistência 42.5R, aos 2 dias tem de apresentar uma resistência inicial ≥ 20 MPa, enquanto se pertencer à classe 32.5N, tem de exibir uma resistência aos 7 dias ≥ 16 MPa (ver Tabela 2.3) [IPQ, 2012].

Tabela 2.3 – Requisitos mecânicos e físicos do cimento em termos de valores caraterísticos e especificados pela NP EN 197-1 (2012) [IPQ, 2012].

Classe de resistência	Resistência à compressão (MPa)				Tempo de início de presa (min)	Expansibilidade (mm)
	Resistência inicial		Resistência de referência			
	Aos 2 dias	Aos 7 dias	Aos 28 dias			
32.5 L [a)]	-	≥ 12.0	≥ 32.5	≤ 52.5	≥ 75.0	≤ 10.0
32.5 N	-	≥ 16.0				
32.5 R	≥ 10.0	-				
42.5 L [a)]	-	≥ 16.0	≥ 42.5	≤ 62.5	≥ 60.0	
42.5 N	≥ 10.0	-				
42.5 R	≥ 20.0	-				
52.5 L [a)]	≥ 10.0	-	≥ 52.5	-	≥ 45.0	
52.5 N	≥ 20.0	-				
52.5 R	≥ 30.0	-				

[a)] Classe de resistência definida apenas para os cimentos *CEM III*.

Por outro lado, para efeitos de controlo de qualidade, os critérios de conformidade que devem ser tidos em conta em todos os cimentos de acordo com a legislação em vigor envolvem: resistência mecânica aos 2, 7 e 28 dias, tempo de início de presa e expansibilidade (ver Tabela 2.3), teor de sulfatos, teor de cloretos e composição química (ver Anexo A). Para mais informações relativamente aos limites estabelecidos dos critérios de conformidade para os diferentes tipos de cimento, deve consultar-se a norma NP EN 197-1:2012 [IPQ, 2012].

2.1.2. Caracterização do clinquer

As reações químicas que ocorrem pela ação da temperatura, a partir da matéria-prima constituída principalmente por cal, sílica, alumina e óxidos de ferro, levam à formação dos componentes principais do clinquer do cimento Portland, os quais cristalizam em elementos praticamente individualizados. Estes encontram-se enumerados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Principais constituintes do clinquer [Coutinho, 1988; Jackson, 2004; Coutinho, 2006].

Nome químico	Notação	Fórmula química (óxido)	Nome mineral	%
Silicato tricálcico	C_3S	$3CaO.SiO_2$	Alite	20 – 65
Silicato bicálcico	C_2S	$2CaO.SiO_2$	Belite	10 – 55
Aluminato tricálcico	C_3A	$3CaO.Al_2O_3$	Celite	0 – 15
Alumino-ferrato tetracálcico	C_4AF	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	Ferrite	5 – 15

Cerca de 90 – 95% de um cimento Portland (Figura 2.2) é formado pelos quatro minerais principais de cimento, C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, sendo o restante constituído por gesso, sulfatos alcalinos, cal livre (carbonato de cálcio que não reagiu), MgO, e outros componentes minoritários que sobraram da formação de clinquer e etapas de moagem. Estes quatro minerais desempenham funções muito diferentes no processo de hidratação (ver Secção 2.1.3) que converte o cimento seco em pasta de cimento endurecida [Taylor, 1990; Jennings & Thomas, 2009].

O C_3S, principal responsável pelas propriedades hidráulicas e mecânicas do cimento, reage rapidamente com a água provocando uma libertação imediata de calor, contribuindo assim para o desenvolvimento das forças iniciais. O C_2S como reage de uma forma mais lenta do que o C_3S, liberta menor calor de hidratação do que este e contribui a longo prazo para a resistência final do cimento. Por outro lado, os minerais C_3A e C_4AF também hidratam, contudo os produtos que são formados pouco contribuem para as propriedades da pasta de cimento. O C_3A, principal responsável pela presa do cimento, reage rapidamente com a água, conferindo ao cimento, em conjunto com o C_3S, a resistência inicial. O C_4AF – fase ferrítica, responsável pela cor cinzenta do cimento, confere uma elevada resistência à corrosão química do cimento [Coutinho, 1988; Taylor, 1990; Kirk Othmer, 1997; Odler, 2004; Jennings & Thomas, 2009].

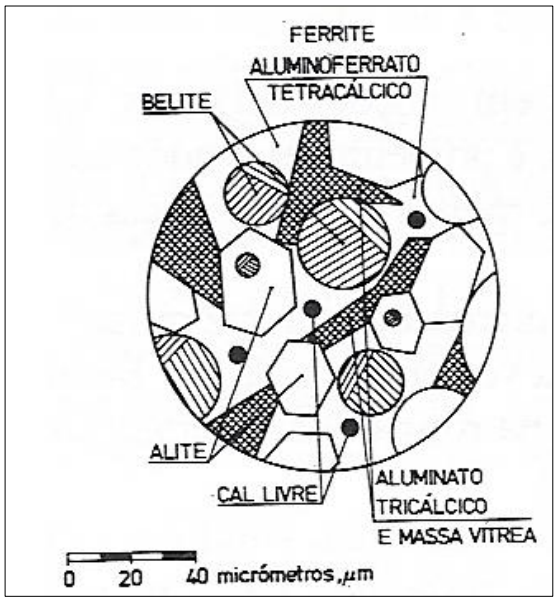


Figura 2.2 – Esquema dos principais componentes do clinquer de cimento Portland: cristais poligonais de alite com pequenas inclusões de Belite e fases insterticiais de aluminato, ferrite e respetiva massa vítrea [retirado de Coutinho (1988)].

Dependendo das condições de cozedura e de arrefecimento do clinquer (ver Secção 2.2.3), podem obter-se produtos com composições químicas diferentes uma vez que estas operações afetam o grau de cristalização e a quantidade de matéria amorfa do produto resultante [Coutinho, 1988; Neville, 2002].

A partir do método proposto por *Bogue*, passou a existir a possibilidade de calcular a composição potencial dos principais constituintes do clinquer, a partir da análise elementar do cimento. Deste modo, torna-se possível inferir sobre a sua potencial qualidade enquanto produto intermédio do cimento e como cimento. Contudo, este método tem em conta dois pressupostos que não são totalmente válidos, nomeadamente: i) todo o clinquer se encontra cristalizado, não existindo qualquer material no estado vítreo; ii) os compostos formados são puros, sem a presença de impurezas, como Al, Fe, Mg, K, Na, Cr, Ti, Mn, P, entre outras, na forma de solução sólida[4]. Além disso, os erros associados aos cálculos da composição potencial dependem também da precisão inerente das análises químicas efetuadas. Assim, as limitações referidas fazem com que este método apenas permita obter valores aproximados da realidade, devendo-se analisar a morfologia cristalográfica – por exemplo, o tamanho e a forma dos cristais, bem como a porosidade, do clinquer para que seja possível avaliar verdadeiramente a qualidade do cimento [Coutinho, 1988; Bye, 1999; Klein & Hurlbut, 1999; Neville, 2002].

Em termos práticos, no método de *Bogue*, parte-se da análise química do cimento em óxidos simples, tal como é fornecida diretamente pelos métodos analíticos usuais (fluorescência de raios-X), devendo atender-se a determinadas condicionantes – por exemplo, deve subtrair-se ao óxido de cálcio total, o óxido de cálcio livre, de modo a obter a parte deste óxido que está combinado; deve também subtrair-se à percentagem de sílica o chamado resíduo insolúvel[5] (RI), correspondente à sílica no estado livre. Torna-se assim possível obter a composição das diferentes fases minerais que compõem o cimento. Com as percentagens dos óxidos simples e utilizando as fórmulas[6] seguintes, calcula-se então a composição de *Bogue* [Coutinho, 1988; Klein & Hurlbut, 1999; Neville, 2002].

$$C_3S = 4.07 \times (\mathrm{CaO}) - 7.60 \times (\mathrm{SiO_2}) - 6.72 \times (\mathrm{Al_2O_3}) - 1.43 \times (\mathrm{Fe_2O_3}) - 2.85 \times (\mathrm{SO_3}) \quad (2.1)$$

$$C_2S = 2.87 \times (\mathrm{SiO_2}) - 0.75 \times (3\mathrm{CaO.SiO_2}) \quad (2.2)$$

$$C_3A = 2.65 \times (\mathrm{Al_2O_3}) - 1.69 \times (\mathrm{Fe_2O_3}) \quad (2.3)$$

$$C_4AF = 3.04 \times (\mathrm{Fe_2O_3}) \quad (2.4)$$

Alternativamente ao método proposto por *Bogue*, e de acordo com Glasser (2004), existem vários métodos para determinar a composição do cimento Portland, tais como a difração de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrónica de varrimento, análise termogravimétrica, entre outros. De qualquer forma, deve-se ter sempre em conta que as propriedades de um cimento dependem não só da composição da matéria-prima, como também das condições de cozedura e arrefecimento (ver Secção 2.2.3) [Coutinho, 1988; Coutinho, 2006].

[4] Na formação de soluções sólidas, uma ou mais posições atómicas específicas de uma estrutura mineral são substituídas, em proporções variadas, por dois ou mais elementos químicos diferentes. A quantidade de solução sólida é determinada pelos tamanhos e cargas dos iões envolvidos nesta substituição, bem como pela temperatura a que esta se dá [Klein & Hurlbut, 1999].
[5] Trata-se de um ensaio que permite detetar o grau de combinação entre os diferentes componentes das matérias-primas (em princípio, calcário e argila) que constituem o cimento. Se a combinação fosse perfeita, o cimento seria totalmente solúvel em ácido clorídrico (em determinada condições). No entanto, existe sempre uma parte destes materiais que têm muita dificuldade ou até impossibilidade em se combinar, restando ainda um resíduo no estado livre, não combinado [Coutinho, 1998].
[6] Caso a relação entre a percentagem do óxido de alumínio e do óxido de ferro seja igual ou superior a 0.64, aplicam-se as fórmulas apresentadas para o cálculo do C_3S, C_2S, C_3A e C_4AF.

2.1.3. A hidratação do cimento

Para se obter, a partir do cimento, um sólido com resistência necessária, é preciso misturá-lo com água. Assim, quando o cimento é misturado com água, ocorrem diversas reações de hidratação (com libertação de calor, *i.e.* reações exotérmicas), de uma forma gradual ao longo do tempo. Como produtos, obtém-se um novo sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam, cruzando-se entre si, permitindo que o conjunto apresente uma resistência considerável [Coutinho, 1988; Coutinho, 2006].

Aquando da passagem ao estado sólido da mistura de cimento com água (pasta de cimento), distinguem-se dois períodos principais: a presa e o endurecimento. O primeiro consiste no ganho progressivo da consistência pastosa da mistura. Ou seja, é o tempo em que a pasta é trabalhável, dependendo principalmente da percentagem de água, da temperatura e da humidade relativa do ar. Por sua vez, o fim de presa ou início de endurecimento corresponde ao instante em que a massa deixa de ser deformável, transformando-se numa massa rígida [Coutinho, 1988; Coutinho, 2006]. Na Figura 2.3 encontra-se apresentado um esquema das 4 fases que evidenciam a presa e o endurecimento do cimento Portland quando são misturados grãos de cimento com água.

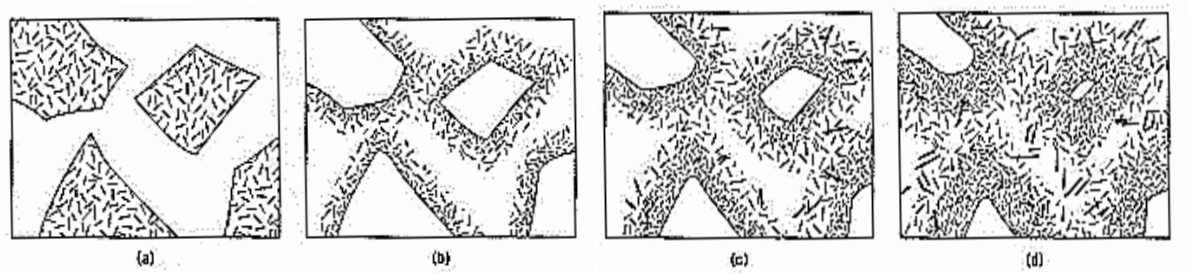


Figura 2.3 – Fases durante a hidratação do cimento Portland: a) Dispersão dos grãos na água; b) Após alguns minutos, os produtos de hidratação deixam a superfície e crescem; c) Após algumas horas, os produtos de hidratação começam a juntar-se, e o gel torna-se contínuo (fim de presa); d) Após alguns dias, o gel continua a desenvolver-se continuamente (endurecimento) [retirado de Kirk Othmer (1997)].

A hidratação do cimento é um fenómeno extremamente complexo e ainda hoje não é totalmente compreendido, existindo várias teorias sobre alguns dos fenómenos envolvidos. As reações apresentadas de seguida pretendem demonstrar uma visão muito simplificada do processo global referido. Estas equações descrevem as principais reações de hidratação dos componentes principais do cimento, sendo necessário ter em conta que estas apenas ocorrem com a estequiometria indicada em condições de hidratação perfeita [Coutinho, 1988; Coutinho, 2006].

Hidratação do C_3S: $2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$ (2.5)

Hidratação do C_2S: $2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2$ (2.6)

Hidratação do C_3A: $3CaO.Al_2O_3 + 3(CaSO_4.2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$ (2.7)

Hidratação do C_4AF: $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaO.Fe_2O_3.H_2O$ (2.8)

$CaO.Fe_2O_3.H_2O + 2Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.(n+3)H_2O$ (2.9)

Os componentes do cimento mais ricos em CaO (C_3S e C_2S) reagem fortemente com a água formando os silicatos de cálcio hidratados (gel de *CSH*) e hidróxido de cálcio (equações 2.5 e 2.6), com libertação de calor. Deve-se ter em atenção que estes silicatos somente são estáveis quando em contato com soluções saturadas de hidróxido de cálcio (que a 20ºC contenham 1585 mg a 1450 mg deste hidróxido por litro de água, correspondendo a um domínio de pH entre 12.20 a 12.34) [Coutinho, 1988]. O calor gerado na hidratação afeta significativamente a resistência mecânica da pasta, uma vez que pode gerar microfissuras de retração térmica, podendo também acelerar as reações de hidratação e contribuir para a resistência em idades iniciais [Coutinho, 1988; Neville, 2002; Odler, 2004; Coutinho, 2006].

Interessa ainda referir que o primeiro constituinte a reagir é o C_3A, interagindo muito rapidamente com a água (ao fim de alguns minutos), levando assim a uma presa rápida ou instantânea, sendo também acompanhada por libertação de calor (equação 2.7). Para retardar esta reação é necessário juntar ao cimento um sulfato (3 – 4%), sendo o gesso natural a forma mais económica de adição de sulfato. Este reage lentamente com o C_3A, formando-se a etringite[7] (*AFt*). Só ao fim de algum tempo começa a formação dos silicatos de cálcio hidratados (*CSH*) e do hidróxido de cálcio referidos anteriormente. Podem ainda formar-se quantidades menores de outros compostos – como o *AFm* (monossulfato de aluminato de cálcio hidratado), se ocorrer um desequilíbrio entre a reatividade do C_3A e a velocidade de dissolução do sulfato de cálcio, tendo como consequência um fornecimento insuficiente de iões SO_4^{2-}. As equações 2.8 e 2.9, respeitantes ao C_4AF e produto de reação deste, contribuem essencialmente para a cor do cimento e resistência química. A reação do C_4AF com a água liberta aluminato tricálcico e ferrato monocálcico, reagindo este último posteriormente com o hidróxido de cálcio libertado nas restantes reações e formando soluções sólidas. Deste modo, o aluminato tricálcico fica protegido da ação do ião sulfato, apresentando o C_4AF um papel importante nos cimentos resistentes aos sulfatos [Coutinho, 1988; Neville, 2002; Odler, 2004; Coutinho, 2006]. Na Figura 2.4 encontra-se apresentada a evolução da quantidade acumulada de cada produto ao longo do tempo bem como o consumo dos diferentes constituintes do clinquer.

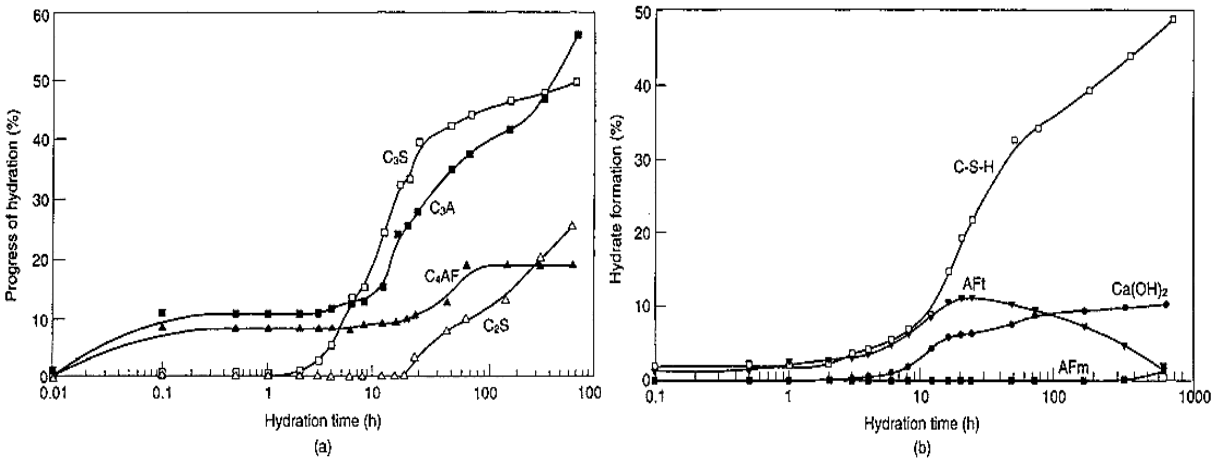


Figura 2.4 – Processo de hidratação de cimento Portland: a) consumo das diferentes fases do clinquer; b) formação dos produtos hidratados [retirado de Odler (2004)].

[7] Sulfoaluminato de cálcio: $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$.

2.2. Processo de fabrico

O processo de fabrico de cimento envolve uma série de transformações físico-químicas das matérias-primas – principalmente o calcário (carbonato de cálcio, $CaCO_3$) e argila (silicatos de alumínio e ferro), envolvidas e uma grande utilização de energia térmica para produzir o clinquer, o principal componente do cimento. O diagrama seguinte esquematiza as diferentes operações unitárias que representam o processo de produção de cimento do Centro de Produção de Souselas (CPS).

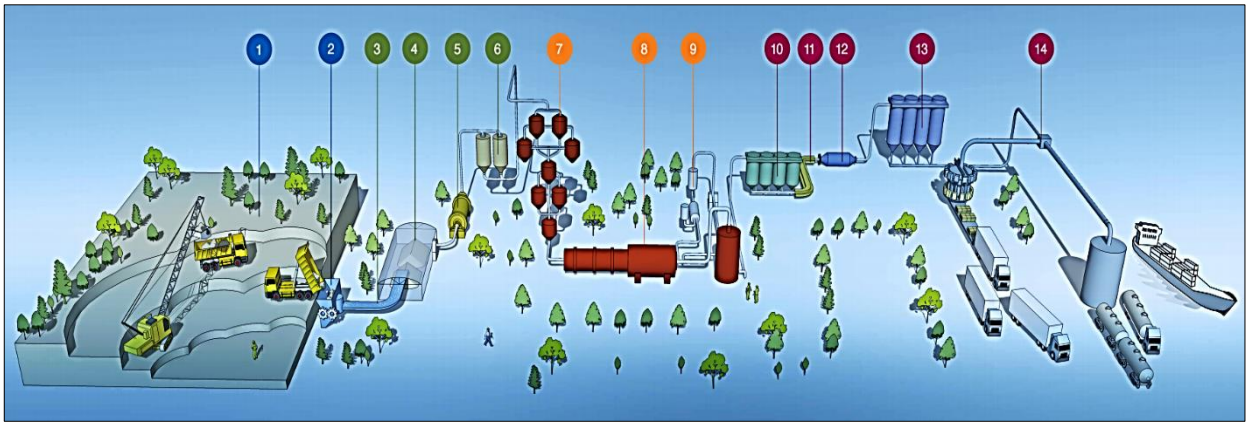


Figura 2.5 – Diagrama do processo de fabrico de cimento. 1 – Pedreira; 2 – Britagem; 3 – Transporte; 4 – Pré-Homogeneização; 5 – Moagem de cru; 6 – Silos de homogeneização; 7 – Torre de pré-aquecimento; 8 – Forno/Arrefecedor; 9 – Armazenagem de clinquer; 10 – Armazenagem de adições; 11 – Transportes; 12 – Moagem de cimento; 13 – Ensilagem de cimento; 14 – Embalagem e expedição [retirado de CIMPOR (2011)].

2.2.1. Pedreira e Britagem

As matérias-primas utilizadas numa fábrica de produção de cimento devem fornecer os elementos químicos necessários à obtenção do clinquer, sendo estes sobretudo, o cálcio *Ca*, o silício *Si*, o alumínio *Al* e o ferro *Fe*.

No CPS, a matéria-prima principal para a produção do cimento, o calcário, é obtido da pedreira localizada na Serra do Alhastro, sendo extraído através de perfuração e desmonte com utilização de explosivos (etapa 1 da Figura 2.5). Posteriormente, para que seja possível obter a composição química desejada para a produção de clinquer, o material desmontado nas frentes da pedreira (0 – 1000 mm) sofre uma forte redução na sua granulometria (0 – 30/40 mm) em britadores primários, de martelos (etapa 2 da Figura 2.5), juntamente com outros materiais, tais como areia, calcário de alto teor e cinzas de pirite, dando origem ao que se designa por "mistura".

2.2.2. Preparação do cru

Uma boa preparação do cru garante uma produção "ideal" de clinquer. Deste modo, o cru, a partir do qual é fabricado o cimento, tem de ser constituído por uma mistura bem uniformizada de matérias-primas de composição química e finura adequada à cozedura.

O material britado, transportado por telas transportadoras (etapa 3 da Figura 2.5), é misturado e pré-homogeneizado, através de um dispositivo "acamador/empilhador", por camadas otimizadas em função da granulometria, dando origem à formação de pilhas de material (etapa 4 da Figura 2.5). Esse material é posteriormente retomado de forma a minimizar o desvio-padrão, garantindo-se deste modo a sua homogeneidade, sendo seguidamente enviado para a moagem de cru.

À saída dos silos de pré-homogeneização, a "mistura" tem ainda uma granulometria apreciável (0 – 30/40 mm). Contudo, para que as operações subsequentes de homogeneização e cozedura se possam processar da melhor forma, é fundamental que a mistura tenha uma granulometria e humidade adequadas. Tal deve-se ao facto de que para ativar reações entre fases sólidas[8] – devido à lenta difusão dos átomos e moléculas nos sólidos, é necessário aumentar a temperatura e a área de superfície dos reagentes [Coutinho, 1988]. Assim, relativamente à granulometria, a "mistura" proveniente das pré-homos é moída para uma dimensão inferior a 90 µm em duas instalações de moagem do CPS, uma por cada linha de produção de clinquer, sendo constituídas por um moinho de bolas em circuito fechado, no caso da linha 2, e um moinho vertical de galgas para a linha 3 (etapa 5 da Figura 2.5). Por outro lado, no que diz respeito ao processo de secagem – para obtenção da humidade adequada referida, são aproveitados os gases quentes provenientes dos fornos. Interessa ainda salientar que à entrada da moagem de cru pode haver ainda lugar a uma pequena e derradeira correção na composição química da pilha.

Por fim, o produto resultante das moagens – o cru, é armazenado e homogeneizado nos silos de homogeneização contínua até à sua alimentação à linha de cozedura (etapa 6 da Figura 2.5).

2.2.3. Produção de clinquer

Um tratamento térmico por via seca – clinquerização (cozedura) – transforma a farinha no clinquer, sendo este o produto precedente à produção do cimento. Inicialmente, a farinha moída e previamente seca é pré-aquecida na torre de ciclones de 4 etapas (etapa 7 da Figura 2.5), em contra-corrente, com os gases do forno, até uma temperatura de 850ºC à entrada do forno. Nesta torre ocorrem as fases de secagem final e início da descarbonatação da farinha. Na torre da linha 3 do CPS existe um pré-calcinador, que recebe ar quente para a combustão – designado por ar terciário, onde é queimado até 60% do combustível, permitindo deste modo aumentar substancialmente o grau de descarbonatação da farinha (a cerca de 90%), antes da sua entrada no forno.

Existem ainda filtros de mangas ou electrofiltros de grandes dimensões que permitem a remoção das poeiras provenientes do circuito de gases do forno e do circuito de gases de

[8] A velocidade de reação entre fases sólidas é função do grau de finura, da natureza química dos materiais e da duração do aquecimento [Coutinho, 1988].

exaustão do moinho de cru. Na Figura 2.6 encontra-se um esquema de uma torre de ciclones com pré-calcinador.

A farinha é alimentada a um forno cilíndrico horizontal que possui um movimento de rotação até 3.5 rotações por minuto e uma inclinação que provocam o avanço dos materiais no interior do forno (etapa 8 da Figura 2.5). Assim, a farinha com elevado nível de descarbonatação, é posteriormente transformada em clinquer através de uma série de reações químicas que se desenrolam em torno dos 1450ºC sob a ação de uma chama a 2000ºC (ver Figura 2.7a).

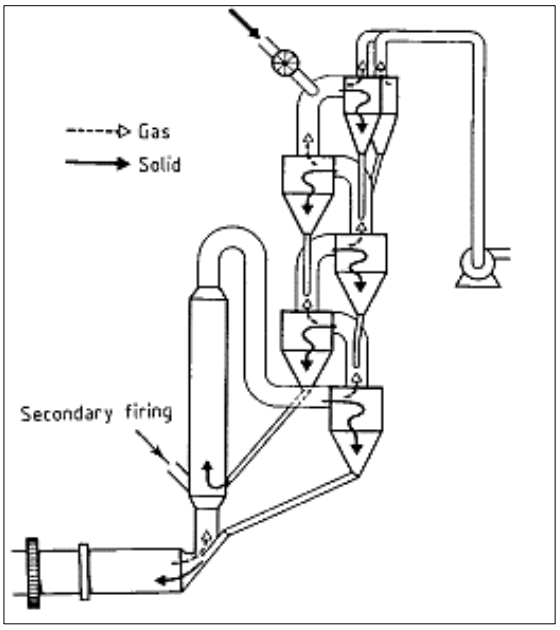
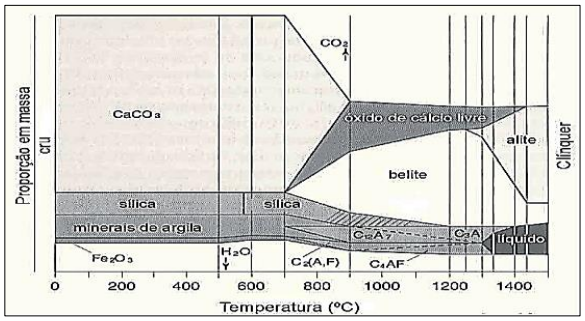


Figura 2.6 – Esquema de uma torre de pré-aquecimento com pré-calcinador. Na torre de ciclones a farinha desce pela parte superior em contra-corrente com os gases de queima provenientes do forno rotativo. Existe uma mistura íntima entre a matéria-prima e os gases de combustão, permitindo uma troca de calor eficaz. Os gases entram na base da torre de ciclones a temperaturas acima dos 800ºC e saem no topo da torre a temperaturas da ordem dos 300ºC. O pré-calcinador funciona como um queimador secundário, o qual aquece os gases que passam pela farinha, aquecendo-a mais eficazmente [retirado de European Commission (2001)].

Até aos 100ºC, evapora-se a água livre, secando a mistura de calcário e argila. Até aos 450ºC, sai a água adsorvida nos componentes da matéria-prima. Até aos 700ºC, dá-se a ativação dos silicatos por desidratação e alterações na rede cristalina. Dos 700 aos 900ºC, dá-se o início da descarbonatação, formação da ferrite cálcica e fim de descarbonatação. Inicia-se também a formação de belite (C_2S), entre outros compostos. De 900 a 1200ºC prossegue a formação da belite e começa-se a formar a celite (C_3A) e a ferrite (C_4AF). Aos 1260ºC principia o aparecimento da fase líquida, a qual promove a constituição da alite (C_3S), a partir do C_2S já formado, entre os 1300 e 1450ºC [Coutinho, 1988; Jackson, 2004; Coutinho, 2006]. Após a cozedura, o clinquer incandescente é arrefecido bruscamente num arrefecedor de grelhas móvel, ventilado inferiormente (etapa 8 da Figura 2.5), até uma temperatura entre os 100 e os 200ºC, apresentando um aspeto negro e duro (Figura 2.7b). O calor libertado neste arrefecimento é recuperado, sendo utilizado como ar secundário de combustão no forno e, no caso da linha 3 do CPS, também como ar terciário para combustão no pré-calcinador [CIMPOR, 2012]. Posteriormente, o clinquer produzido é armazenado em silos ou em parques circulares cobertos (denominados por Stocks polares) (etapa 9 da Figura 2.5).



a)

b)

Figura 2.7 – a) Transformações sofridas pelo cru até se transformar em clinquer [adaptado de Jackson (2004)]; b) Clinquer à saída do arrefecedor [retirado de Coutinho (2006)].

2.2.4. Moagem de cimento, embalagem e expedição

As adições destinadas à produção de cimento (por exemplo, gesso, cinzas volantes e calcário) encontram-se, em geral, armazenadas em silos ou em edifícios fechados (etapa 10 da Figura 2.5), sendo posteriormente transportadas em conjunto com o clinquer por meio de telas de transporte até às respetivas tremonhas das moagens de cimento (etapa 11 da Figura 2.5).

O cimento propriamente dito é o produto que se obtém da moagem fina (etapa 12 da Figura 2.5) de clinquer com gesso – 3 a 5%, em massa, permitindo este regular o tempo de presa, como já referido [Coutinho, 1988; Neville, 2002]. Relativamente aos restantes aditivos, se estes estiverem presentes em mais de 5%, em massa, são considerados constituintes principais do cimento, de acordo com a norma NP EN 197-1: 2012 (ver Secção 2.1.1). Conclui-se desta forma que a percentagem de cada produto determina a especificação final do cimento. Podem ainda ser adicionados adjuvantes de moagem que têm a finalidade de facilitar o processo de moagem, evitando também que o cimento adira às bolas e paredes do moinho, diminuindo deste modo o consumo de energia neste processo. No CPS existem quatro moagens de cimento (moinhos de bolas) em circuito fechado, estando todas as moagens, exceto a moagem de cimento 2, equipadas com separadores dinâmicos[9] de alta eficiência.

O cimento extraído dos silos (etapa 13 da Figura 2.5) é expedido em saco (de 25 ou 50 kg) e a granel, por rodovia e ferrovia. Relativamente à embalagem (etapa 14 da Figura 2.5), esta processa-se através de quatro máquinas ensacadoras automáticas, podendo os sacos ser carregados sobre camião de dois modos: em paletes de madeira reutilizáveis, envolvidas em filme plástico, ou em pacotão, com invólucro também de plástico. A expedição (etapa 14 da Figura 2.5) pode ainda ser feita a granel[10] em camiões e vagões cisterna, ou navios [CIMPOR, 2012]. Na Figura 2.8 são apresentadas ilustrações do granel rodovia, pacotão e expedição.

Figura 2.8 – Da esquerda para a direita: granel rodovia, pacotão e expedição [retirado de CIMPOR (2012)].

[9] Uma corrente de ar atravessa o moinho, arrastando as partículas mais finas para um separador onde são classificadas: as finas (consideradas como "produto final") são conduzidas para os silos de armazenagem enquanto as não conformes retornam novamente ao moinho.
[10] Pode ainda ser expedido clinquer, sendo a expedição realizada numa instalação própria de carregamento a granel rodovia.

2.3. Ambiente

2.3.1. Impacte ambiental

O cimento é o material de construção mais utilizado a nível mundial. Sendo um ligante hidráulico, funciona como uma "cola" ao ser misturado com agregados, tal como a areia, de modo a formar o betão, material fundamental para a infraestrutura da sociedade em todo o mundo. De facto, o betão é considerado como o segundo material mais consumido pela sociedade, apenas superado pela água [WBCSD/IEA, 2009; IIP/IFC, 2014; Oliveira *et al*., 2014].

O processo de produção do cimento tem uma pegada ecológica significativa uma vez que envolve uma grande utilização de energia bem como a geração de gases com efeito de estufa (GEE) – dióxido de carbono (CO_2), principalmente, devido em grande parte à energia térmica necessária para produzir o clinquer. Assim, as emissões antropogénicas de GEE são consideradas como um dos mais importantes e preocupantes impactes ambientais desta indústria, sendo responsáveis por produzir cerca de 5% das emissões globais de CO_2 produzidas pelo Homem [Worrel *et al*., 2001; WBCSD/IEA, 2009; Zhu, 2011; CSI, 2012; Zhang, 2013; IIP/IFC, 2014]. Em termos mundiais, foram produzidos cerca de 3.3 milhares de milhão de toneladas de cimento em 2010, tendo sido emitidas mais de 2.4 gigatoneladas (Gt) de CO_2 para a atmosfera. Prevê-se ainda que a produção global de cimento cresça para 5.9 milhares de milhão até 2020, o que corresponderá a um valor de 4.8 Gt de emissões anuais de CO_2 [Gupta, 2011; IIP/IFC, 2014]. Na Figura 2.9 é possível observar a distribuição regional da produção de cimento do ano 2006 e estimada para os anos de 2015, 2030 e 2050 com cenários de elevada e baixo procura. No entanto, deve ter-se em atenção que devida à falta de dados mais recentes, os valores apresentados não têm em conta o cenário da recente crise económica internacional (sobretudo na Europa e EUA), podendo os valores serem na verdade inferiores aos expostos.

Entre 2006 e 2050, projeta-se que a produção de cimento aumentará 0.8 – 1.2% por ano, atingindo-se uma produção entre as 3700 e as 4400 megatoneladas em 2050. Esta produção corresponde a um aumento de 43 – 72% quando comparado com a produção referente ao ano de 2006.

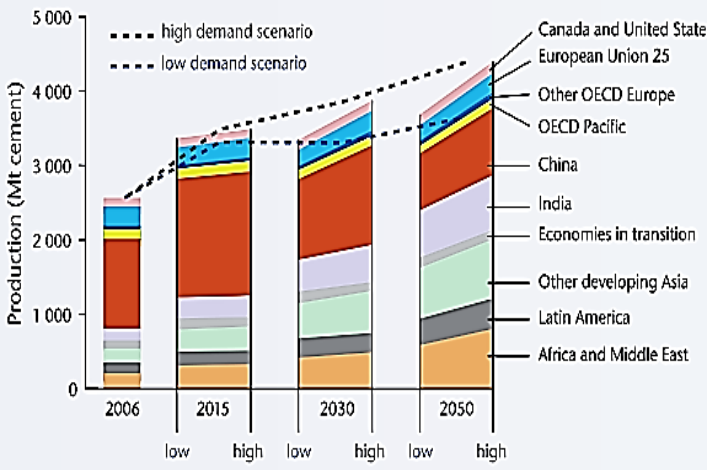


Figura 2.9 – Distribuição da produção de cimento ao longo do tempo [retirado de WBCSD/IEA (2009)].

O consumo de cimento na China, que atualmente corresponde a quase metade da produção total, atingirá o seu pico entre 2015 e 2030. No pós–2030, a produção de cimento será impulsionada pelo forte crescimento da procura na Índia e outros países asiáticos em desenvolvimento, bem como em África e no Médio Oriente [WBCSD/IEA, 2009].

O facto da indústria cimenteira ter vindo a aumentar a sua produção ao longo do tempo, faz com que as emissões globais de CO_2 antropogénico também aumentem, podendo estas ser de dois tipos: diretas ou indiretas.

As emissões diretas de CO_2 na produção de cimento advêm de duas fontes principais [Worrel *et al*., 2001; CSI, 2009, 2011; Villela & Arribas, 2012]:

- Aproximadamente 50% do CO_2 libertado durante a produção do cimento é devido à calcinação, na qual o calcário ($CaCO_3$) se transforma em óxido de cálcio (CaO), com libertação de CO_2, segundo a equação 2.10;

$$\mathrm{CaCO_3}\ (1\ \mathrm{kg}) \rightarrow \mathrm{CO_2}(0.44\ \mathrm{kg}) + \mathrm{CaO}\ (0.56\ \mathrm{kg}) \tag{2.10}$$

- Cerca de 40% do CO_2 emitido durante a produção do cimento é devido à queima de combustíveis que garantem o fornecimento de energia necessária ao processo de fabrico do clinquer.

Quanto às emissões indiretas de CO_2, estas também podem advir de duas fontes [CSI, 2009, 2011; Zhu, 2011]:

- Aproximadamente 5% são resultantes da utilização de energia elétrica;
- Os restantes 5% são emitidos pelas diversas necessidades decorrentes da mineração e transportes.

De uma forma geral, e de acordo com Gupta (2011), por tonelada de cimento, são emitidos cerca de 820 kg de CO_2[11]. Com o intuito de combater e diminuir o crescente impacte ambiental da indústria cimenteira – referente às emissões antropogénicas de GEE, devem adotar-se medidas de mitigação relativamente às emissões de CO_2.

2.3.2. Medidas de mitigação de impacte ambiental

A procura intensiva/agressiva de medidas de mitigação de emissões de carbono é, hoje em dia, considerada como imperativa e indispensável como forma de as indústrias poderem continuar a operar e melhorarem os seus processos para os tornarem o mais sustentáveis possível. Tal como preconizado pelo *Protocolo de Quioto* (PQ), do qual Portugal é um Estado Membro, uma forma de controlar as alterações ambientais que se projetam passa por estabilizar e reduzir a concentração dos GEE na atmosfera. Deste modo, através do crescente conhecimento tecnológico e de medidas de otimização de produtos e processos, é possível alcançar este fim.

Atendendo a vários estudos referentes a esta temática [CSI, 2009, 2012; WBCSD/IEA, 2009; Mehta, 2010; Gupta, 2011; Zhu, 2011], é possível destacar quatro alavancas de redução de emissões de CO_2 na indústria do cimento:

1. Eficiência energética (térmica e elétrica);

[11] Estes 820 kg CO_2 por tonelada de cimento têm origem: 403 kg na calcinação, 318 kg na queima de combustível, 100 kg proveniente dos gastos energéticos [Gupta, 2011].

2. Uso de combustíveis alternativos;
3. Substituição do clinquer;
4. Captura e armazenamento de carbono (CCS).

Na Figura 2.10 encontram-se apresentadas as metas para as três primeiras alavancas apresentadas ao longo dos anos.

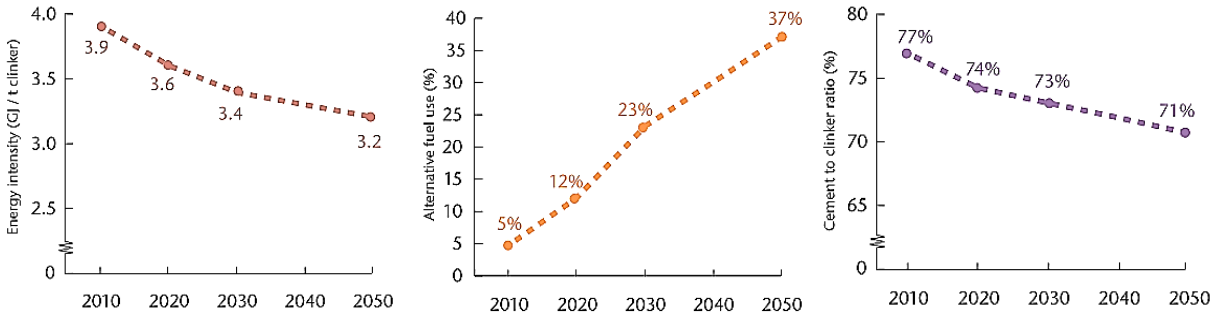


Figura 2.10 – Da esquerda para a direita: metas para a diminuição da intensidade energética, para a utilização de combustíveis alternativos e para a diminuição do rácio clinquer/cimento, no período de 2010 – 2050 [retirado de WBCSD/IEA (2009)].

De acordo com o mesmo estudo [WBCSD/IEA, 2009], o contributo de cada uma das quatro alavancas para a redução de emissões de GEE é diferente. Prevê-se que a eficiência energética, utilização de combustíveis alternativos, substituição de clinquer e CCS, contribuam com 10, 24, 10 e 56%, respetivamente.

Por outro lado, dos aspetos referidos, a maior fonte potencial de reduções de GEE com tecnologia comprovada, é a utilização acelerada de combustíveis alternativos (370 megatoneladas de redução de CO_2 (Mt)), seguida pela substituição de clinquer com materiais alternativos (300 Mt), melhoria da eficiência térmica (140 Mt) e, por fim, a melhoria da eficiência energética (90 Mt) [Gupta, 2011]. Este facto encontra-se exposto na Figura 2.11.

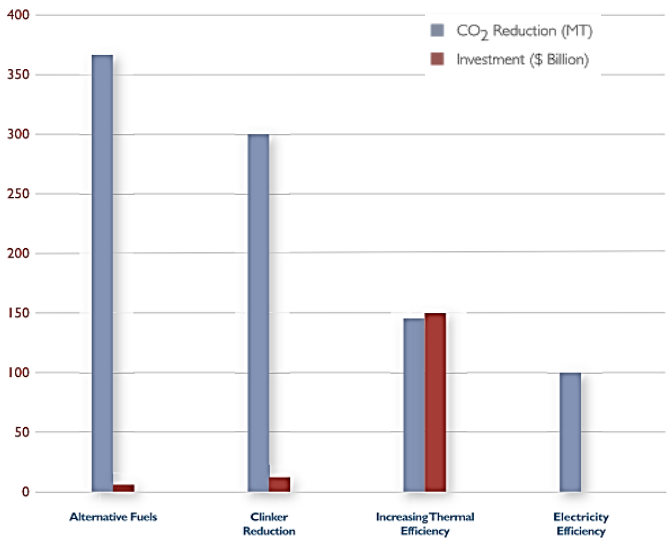


Figura 2.11 – Potencial de redução de CO_2 (em Megatoneladas) vs Investimento (Milhar de milhão em dólares) [retirado de Gupta (2011)].

No presente trabalho, pretende-se avaliar o efeito da substituição parcial do clinquer por outro material nas propriedades de desempenho do cimento, estando a dar-se um contributo no âmbito da alavanca "Substituição do clinquer". Este contributo apresenta diversas vantagens, uma vez que a produção do clinquer é a etapa mais consumidora de energia, a que mais emissões de CO_2 origina (diretas e indiretas) e é aquela que apresenta maiores custos associados na produção do cimento.

No capítulo seguinte é feito um levantamento mais exaustivo de possíveis materiais (aditivos) que podem ser utilizados para a substituição parcial do clinquer, bem como das suas principais propriedades e características.

2.4. Referências

Bye, G. C., 1999. *Portland Cement* (2nd Ed.), Thomas Telford Limited, USA.

CIMPOR, 2011. Diagrama de processo de fabrico – cimento. Acedido em 7/04/2015, de http://www.cimpor-portugal.pt/output_efile.aspx?id_file=523.

CIMPOR, 2012. Declaração Ambiental do Centro de Produção de Souselas. Acedido em 7/04/2015, de http://www.cimpor-portugal.pt/cache/binImagens/Declaracao_Ambiental_2012_-_CP_Souselas-1461.pdf.

Coutinho, A. S., 1988. *Fabrico e Propriedades do Betão* (2ª Ed.), Vol. I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Coutinho, J. S., 2006. *Materiais de Construção 2 – 1ª Parte – Ligantes e caldas*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

CSI, 2009. *Cement Industry Energy and CO_2 Performance – "Getting the Numbers Right"*, World Business Council for Sustainable Development.

CSI, 2011. *CO_2 and Energy Accounting and Reporting Standard for the Cement Industry: The CO_2 and Energy Protocol* (Version 3.0), World Business for Sustainable Development.

CSI, 2012. *Cement Sustainability Initiative – Progress Report*, World Business Council for Sustainable Development.

European Commission, 2001. *Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries – Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC)*.

Glasser, F. P., 1997. Fundamental aspects of cement solidification and stabilization. *Journal of Hazardous Materials*, 52, 151-170.

Glasser, F. P., 2004. The Burning of Portland Cement, em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Sciente & Technology Books.

Gonzalez, G. M., 1978. *Materiais de Construção*, McGraw-Hill do Brasil, São Paulo.

Gupta, A., 2011. *Cement: Gigaton Analysis of the Cement Industry*, Carbon War Room.

IIP/IFC, 2014. *Waste Heat Recovery for the Cement Sector: Market and Supplier Analysis*.

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2012. NP EN 197-1: Cimento – Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes (2ª Ed.).

Jackson, P. J., 2004. Portland Cement: Classification and Manufacture, em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Science & Technology Books.

Jennings, H., & Thomas, J., 2009. *The Science of Concrete*, Technological Institute, USA.

Kirk Othmer, 1997. *Encyclopedia of Chemical Technology* (4th Ed.), Vol. 5, 564-598, John Wiley & Sons, USA.

Klein, C., & Hurlbut, C. S., 1999. *Manual of Mineralogy (after James D. Dana)* (21st Ed), John Wiley & Sons, Canada.

Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M., 1994. *Concreto: Estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo.

Mehta, P. K., 2010. Sustainable Cements and Concrete for the Climate Change Era – A Review, *The 2nd International Conference on Sustainable Civil Engineering Structures and Construction Materials*.

Neville, A. M., 2002. *Properties of Concrete* (4th Ed.), Pearson Prentice Hall, USA.

Odler, I., 2004. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Sciente & Tecnhology Books.

Oliveira, V. C. H. C., Damineli, B. L., Agopyan, V., & John, V. M., 2014. Estratégias para a minimização da emissão de CO_2 de concretos. *Ambiente Construído*, Vol 14 (n. 4), 167-181.

Taylor, H. F., 1990. *Cement Chemistry* (1st Ed.), Academic Press, London.

Villela, M., & Arribas, C., 2012. Cement, Waste and Carbon Markets: Problems related to waste incineration in cement kilns under the EU ETS, *Global Alliance for Incinerator Alternartives*.

WBCSD/IEA, 2009. Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up to 2050.

Worrel, E., Price, L., Martin, N., Hendriks, C., & Meida, L. O., 2001. Carbon dioxide emissions from the global cement industry, *Annu. Rev. Energy Environ., 26*, 303-329.

Zhang, J., 2013. Energy, *Environmental and greenhouse gas effects of using alternative fuels in cement production*, Columbia University.

Zhu, Q., 2011. *CO_2 abatement in the cement industry*, International Environmental Agency Clean Coal Centre.

CAPÍTULO 3.

OS ADITIVOS DO CIMENTO

Os diferentes tipos de aditivos que podem ser adicionados ao cimento são apresentados neste capítulo. Dada a importância que a eficiência económica e ambiental apresenta nos dias de hoje, a operação de substituição parcial de clinquer revela-se como crucial para o presente e futuro da indústria cimenteira.

Deste modo, são apresentados os aditivos mais utilizados e conhecidos para aplicação neste tipo de indústria, bem como os principais efeitos da utilização destes materiais nas propriedades das pastas e argamassas de cimento.

3.1. Tipos de aditivos **29**

3.1.1. Calcário 30

3.1.2. Escória de alto-forno 31

3.1.3. Pozolanas 32

3.1.3.1. Pozolanas naturais 32

3.1.3.2. Pozolanas artificiais 32

3.1.4. Outros 38

3.2. Referências **39**

3.1. Tipos de aditivos

Denomina-se por "aditivo" ou "adição mineral" os materiais inorgânicos finamente moídos que podem ser adicionados ao cimento (em determinadas percentagens – ver Secção 2.1.1), com a finalidade de substituir parcialmente o seu principal componente – o clinquer. Esta operação de substituição pode tornar-se vantajosa, não só do ponto de vista económico – obtenção de um cimento com custos mais baixos de produção e de investimento por tonelada de cimento [Sabir *et al.*, 2001; Bonavetti *et al.*, 2003; Bui *et al.*, 2005], mas também na vertente ambiental – redução das emissões antropogénicas de GEE por tonelada de cimento fabricado, bem como uma maior conservação de combustíveis fósseis e recursos minerais [Gartner, 2004; Ramezanianpour *et al.*, 2009; Siler *et al.*, 2015], uma vez que muitos dos aditivos utilizados são materiais naturais (pozolanas, calcário e metacaulino) ou subprodutos/resíduos de inúmeros processos industriais (cinzas volantes, cinzas de casca de arroz, sílica de fumo e escórias de processos metalúrgicos) [Menéndez *et al.*, 2003; Habeeb & Mahmud, 2010; Song *et al.*, 2010; Deschner *et al.*, 2012]. Podem ainda induzir alterações de determinadas propriedades do cimento ou até mesmo propiciar novas, tanto no seu estado fresco como endurecido.

As adições minerais[12] podem ser classificadas em dois tipos [Coutinho, 2006; Cabanas, 2011]:

- Tipo I: adições quase inertes, como o calcário;
- Tipo II: apresentam propriedades pozolânicas (por exemplo, pozolanas naturais, cinzas volantes, sílica de fumo) ou hidráulicas latentes (escórias de alto-forno).

De seguida, são descritas as principais caraterísticas e propriedades dos aditivos mais utilizados e importantes para aplicação na indústria cimenteira. Na Tabela 3.1 apresenta-se a composição[13] típica dos diferentes tipos de aditivos em análise em termos dos seus constituintes maioritários.

Tabela 3.1 – Composição típica de diferentes tipos de aditivos em termos dos seus constituintes maioritários [Poon *et al.*, 2001; Demirboga & Gul, 2003; Menéndez *et al.*, 2003; Targan *et al.*, 2003; Sakai *et al.*, 2005; Chindaprasirt & Rukzon, 2008; Wang *et al.*, 2008; Ramezanianpour *et al.*, 2009; Nochaiya *et al.*, 2010].

Aditivo	Composição (%)								Perda ao fogo
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	
Calcário	1.47	0.22	0.29	54.77	0.30	0.06	0.08	0.05	42.23
Escória de alto-forno	34.27	12.68	0.84	40.58	9.75	0.41	0.41	0.05	0.11
Pozolana natural	50.79	20.53	7.45	6.56	3.74	0.08	2.74	1.10	10.17
Cinza volante	62.00	25.50	4.30	2.20	1.20	0.40	0.80	1.30	1.20
Sílica de fumo	95.30	0.60	0.30	0.30	0.40	0.20	0.80	0.30	0.75
Metacaulino	53.20	43.90	0.38	0.02	0.05	0.00	0.10	0.17	0.50
Cinza de casca de arroz	93.20	0.40	0.10	1.10	0.10	0.90	1.30	0.10	2.50

[12] Uma vez que os materiais adicionados ao cimento podem ser incorporados em fábrica, *i.e.*, já incorporados com o cimento Portland, de acordo com a NP EN 197-1, em rigor não se utiliza o termo "adição" para designar estes materiais, mas sim constituintes principais como o clinquer, ou adicionais minoritários mediante a percentagem aplicada.

[13] Trata-se de composições químicas típicas, *i.e*, dentro do mesmo tipo de aditivo estas podem variar, existindo gamas de composição.

3.1.1. Calcário

A maioria dos cimentos Portland (CEM I e CEM II) possuem especificações que possibilitam o uso de calcário (ver Figura 3.1) até 5%, enquanto os de calcário[14] permitem utilizar entre 5 a 35% deste tipo de constituinte [IPQ, 2012]. Este aditivo insere-se nas adições do tipo I, sendo um material finamente moído com superfície específica de grandeza semelhante à dos cimentos [Neville, 2002].

Antigamente assumia-se que este material era inerte, facto este que veio a ser contrariado por variados estudos. Deste modo, a utilização deste aditivo como substituto parcial do clinquer permite que se obtenham benefícios em determinadas propriedades do cimento.

O efeito "*filler*" (enchimento) do calcário no processo de hidratação do cimento faz com que o seu principal constituinte, o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), modifique vigorosamente a reação inicial do C_3A, acelerando a taxa de hidratação do C_3S, melhorando desta forma os efeitos de lubrificação entre os grãos de clinquer. Assim, ocorre um aumento da formação de produtos de hidratação, como os sulfoaluminatos e o gel de *CSH* [Elkhadiri *et al.*, 2002; Lothenbach *et al.*, 2008; Ramezanianpour *et al.*, 2009; Weerdt *et al.*, 2011]. De acordo com os trabalhos desenvolvidos por Bonavetti *et al.* (2003) e Menéndez *et al.* (2003), como consequência do aumento da taxa de hidratação dos compostos do cimento (especialmente o C_3S), a resistência em idades iniciais aumenta, enquanto em idades posteriores esta poderá diminuir devido ao efeito de diluição do calcário que faz com que os grãos de clinquer se encontrem mais dispersos. Também para Coutinho (2006), este aditivo melhora a hidratação do cimento Portland, na medida em que funciona como centro adicional de nucleação das reações.

Para Tsivilis *et al.* (2000), a resistência, a trabalhabilidade e a durabilidade do cimento apresentam resultados satisfatórios até uma adição de 20% deste tipo de aditivo, enquanto a capilaridade e a permeabilidade aos cloretos é semelhante aos valores do cimento puro. Outros efeitos da utilização de calcário nas propriedades do cimento e pastas, tais como na distribuição de tamanhos de partículas, trabalhabilidade, hidratação e endurecimento do cimento (efeitos na reação química e cinética), microestrutura, bem como outros tópicos de relevo deste tipo de aditivo na indústria cimenteira, podem ser encontrados em Hawkins *et al.* (2003).

Figura 3.1 – Da esquerda para a direita: calcário na tremonha de alimentação e após processamento (britado e moído) para posterior análise química.

[14] Cimento Portland de calcário: CEM II/A-L, CEM II/B-L, CEM II/A-LL e CEM II/B-LL.

3.1.2. Escórias de alto-forno

O minério de ferro (ganga[15]), o carvão, e um fundente (geralmente, o calcário), são lançados na parte superior do alto-forno. Esta mistura, ao descer lentamente ao longo deste vai aquecendo até à zona de fusão, onde atinge temperaturas da ordem dos 1500ºC. Na parte inferior do alto-forno recolhem-se dois tipos de produto diferentes, com densidades distintas: o ferro fundido e um material mais leve, denominado por escória [Coutinho, 1988]. Deste modo, este aditivo consiste no material obtido pela combinação da ganga dos minérios dos metais com fundentes apropriados e cinzas de carvão utilizado. Trata-se de um subproduto industrial, produzindo-se cerca de 300 quilogramas de escória por cada tonelada de ferro utilizada [Neville, 2002]. Na Figura 3.2 encontra-se apresentado um esquema onde é possível observar-se a fase final de obtenção do estado amorfo da escória.

As escórias de alto-forno têm composição idêntica à do cimento, apresentando assim propriedades hidráulicas – permitem a formação de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, necessitando apenas de um meio com pH elevado para que se possam desenvolver de forma adequada. Este meio alcalino é, no cimento, fornecido pelo $Ca(OH)_2$ que se liberta nas reações de hidratação do cimento [Coutinho, 1988; Taylor, 1990; Neville, 2002].

Uma vez que os produtos de hidratação da escória são semelhantes aos produzidos na hidratação do cimento Portland, com a diferença de que não se produz $Ca(OH)_2$ [Soroka, 1993], este aditivo faz com que não se originem soluções sobressaturadas de hidróxido de cálcio no interior, condição que leva à degradação do betão/cimento. Deste modo, nestas condições o cimento de escórias é eficaz em termos de durabilidade [Osborne, 1999; Coutinho, 2006]. O aditivo supracitado confere uma série de características ao cimento Portland, tais como: menor calor de hidratação e, consequentemente, menor taxa de hidratação, o que faz com que os cimentos que possuam escórias obtenham resistências em idades iniciais menores (7-20 dias), e iguais ou superiores em idades posteriores [ACI, 1995; Peruzzi, 2002; Menéndez *et al.*, 2003; Li & Zhao, 2003]. Adicionalmente, a adição de escórias de alto-forno, independentemente da sua composição e do grau de substituição, permite reduzir a permeabilidade iónica e a penetração/difusão dos cloretos no betão bem curado, conferindo assim uma maior resistência a ataques químicos [Coutinho, 1988; ACI, 1995].

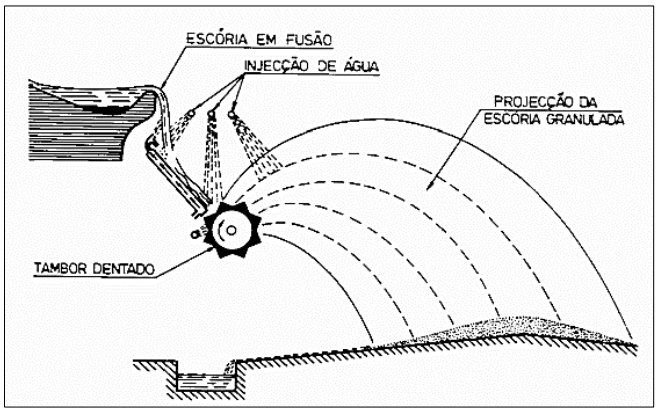


Figura 3.2 – Obtenção do estado amorfo (confere as propriedades hidráulicas) da escória por granulação. A escória em fusão cai sobre a roda dentada que a projeta em pequenas partículas, arrefecidas por meio de jatos de água [retirado de Coutinho (1988)].

[15] O minério de ferro é constituído por uma mistura de óxidos de ferro com outras substâncias, ricas em cálcio, silício e alumínio, que constituem a chamada ganga [Coutinho, 1988].

3.1.3. Pozolanas

Os materiais pozolânicos são produtos naturais ou artificiais constituídos essencialmente por sílica e alumina, sendo caraterizados por serem adições do tipo II. Estas adições, apesar de não terem por si só propriedades aglomerantes e hidráulicas, contêm constituintes com propriedades pozolânicas[16] – em geral, sílica reativa sob a forma vítrea. Ao serem misturadas com água não endurecem por si próprias mas, quando finamente moídas e na presença de água, reagem à temperatura ambiente com o hidróxido de cálcio dissolvido para formar compostos de silicato e aluminato de cálcio (gel de *CSH*), desenvolvendo resistência. Deste modo, a reatividade pozolânica (capacidade que a pozolana tem para se combinar com o $Ca(OH)_2$ e reduzir a sua concentração) é tanto maior quanto menor for a percentagem de fase cristalina dos seus constituintes [Coutinho, 1988; IPQ, 2012]. Deve salientar-se que a grande vantagem de utilização de aditivos deste tipo prende-se, principalmente, com a redução do calor de hidratação, bem como com o aumento da resistência ao ataque por sulfatos e por ácidos fracos [Soroka, 1993; Neville, 2002].

Quanto à sua proveniência, as pozolanas podem ser classificadas em naturais (provenientes de magmas ricos em sílica) e artificiais (argilas ativadas por tratamento térmico de 500 a 900ºC). Neste último grupo, também estão inseridos os subprodutos industriais (sílica de fumo, cinzas volantes e metacaulino) e ainda os da agricultura (como as cinzas de casca de arroz e biomassa) [Coutinho, 1988; Neville, 2002; Coutinho, 2006].

3.1.3.1. Pozolanas naturais

De acordo com Coutinho (1988) e Coutinho (2006), as pozolanas naturais são provenientes de magmas geralmente ácidos, *i.e.*, ricos em sílica, que solidificaram durante uma erupção, permanecendo no estado amorfo. As pozolanas naturais mais comumente encontradas são as rochas vulcânicas meteorizadas (cinzas vulcânicas, pumicina, opalina e depósitos de lava) e as terras diatomáceas calcinadas.

Tendo em conta o trabalho desenvolvido por Shannag (2000), Targan *et al.* (2003) e Çolak (2003), a utilização de pozolanas naturais em cimentos Portland oferece muitas propriedades vantajosas, destacando-se a redução na libertação de calor, a diminuição da permeabilidade e o aumento da resistência a produtos químicos. No entanto, e de acordo com os mesmos autores, o tempo de presa aumenta consideravelmente e a trabalhabilidade das argamassas e do betão é reduzida, para substituições superiores a 35%.

3.1.3.2. Pozolanas artificiais

As pozolanas artificiais dividem-se em subprodutos e resíduos industriais que, quando aquecidos a temperaturas entre os 500 e os 900ºC, passam a apresentar propriedades

[16] Apresenta reatividade com o hidróxido de cálcio [Coutinho, 1988].

pozolânicas, tal como referido anteriormente [Coutinho, 1988]. Seguidamente, apresentam-se as principais pozolanas artificiais existentes.

Cinzas Volantes

As cinzas volantes são um subproduto industrial obtido da queima do carvão pulverizado nas caldeiras das centrais termoelétricas, sendo arrastadas nos gases de combustão. A captação deste aditivo pode ser feito por duas formas: separação mecânica, que recolhe as partículas de maior tamanho, ou por precipitação eletrostática, que capta as partículas de menor dimensão das poeiras dos gases de combustão das fornalhas alimentadas com carvão pulverizado [Coutinho, 1988; Taylor, 1990; Coutinho, 2006; IPQ, 2012; Zelinková *et al.*, 2013; Siler *et al.*, 2015].

De acordo com Ahmaruzzaman (2010), a atual produção anual de cinzas de carvão a nível mundial estima-se que ronde as 600 milhões de toneladas, apresentando-se as cinzas volantes com uma parcela de 500 milhões de toneladas, correspondente a cerca de 75 – 80% da quantidade total de cinzas produzidas. Assim, devido à grande quantidade existente deste subproduto industrial, a utilização de cinzas volantes tem vindo a crescer ao longo do tempo, apresentando-se com uma utilização média atual a nível mundial de cerca de 16% do total de cinzas produzidas [Ahmaruzzaman, 2010]. De facto, as cinzas volantes são as pozolanas mais usualmente utilizadas em termos mundiais, sendo até mesmo consideradas como a quinta maior matéria-prima utilizada a nível mundial [Chindaprasirt & Rukzon, 2008; Mukherjee *et al.*, 2008].

As cinzas volantes (Figura 3.3) apresentam uma textura e cor semelhante à do cimento, sendo constituídas essencialmente por partículas esféricas muito finas. A composição química deste aditivo é muito variável, dependendo do tipo de carvão utilizado bem como das condições de combustão, mas apresenta como principais componentes a sílica, a alumina e o óxido de ferro. No entanto, é o conteúdo em óxido de cálcio reativo (CaO) que tem a maior importância na classificação das cinzas volantes, podendo estas subdividir-se em dois grupos [Coutinho, 1988; IPQ, 2012]:

- Cinza volante siliciosa (*Classe F*[17]: CaO < 10%): propriedades pozolânicas;
- Cinza volante calcária (*Classe C*[18]: CaO > 10%, em geral 15 – 35%): propriedades pozolânicas e hidráulicas latentes.

Nos últimos anos têm-se realizado estudos exaustivos sobre a aplicação das cinzas volantes, os quais levam à conclusão que estas podem ser utilizadas com grandes vantagens na indústria cimenteira.

[17] Normalmente obtida a partir de antracites ou de carvões betuminosos, devendo apresentar um somatório dos óxidos de silício, alumínio e ferroso não inferior a 70% [Coutinho, 1988; Ahmaruzzaman, 2010].
[18] Resultante de lenhites e de carvões sub-betuminosos, devendo conter pelo menos 50% desses óxidos [Coutinho, 1988; Ahmaruzzaman, 2010].

Figura 3.3 – Cinzas volantes: visão macroscópica (semelhanças com o cimento) e microscópica (partículas esféricas) [retirado de Thomas (2007)].

Para Deschner *et al.* (2012), as cinzas volantes, nos momentos iniciais de hidratação, funcionam como um "*filler* inerte" – material que inicialmente não reage por si, causando: i) a criação locais de nucleação na superfície do aditivo; ii) aumento efetivo do rácio água/cimento, o que promove a hidratação do cimento Portland devido ao maior número de espaços para o crescimento dos compostos hidratados; iii) mudanças no empacotamento das partículas.

Sabe-se que as cinzas volantes apresentam propriedades pozolânicas, *i.e.*, na presença de água têm a capacidade de fixar o cálcio com formação de silicatos e aluminatos de cálcio, compostos estes semelhantes aos obtidos nas reações de hidratação do cimento Portland. Contudo, entre os 2 e os 7 dias de hidratação, não são encontradas evidências da reação destas cinzas (baixo calor de hidratação), o que revela a sua baixa reatividade em tempos iniciais de cura. A partir desta altura e para estágios finais de hidratação (28 dias e 91 dias), os efeitos da reação pozolânica (é lenta daí só se verificar em períodos avançados), através do consumo do hidróxido de cálcio e a formação adicional do gel de *CSH*, fazem com que as resistências à compressão possam atingir valores similares ou até mesmo superiores aos da resistência do cimento Portland dito "normal" [Mehta & Gjorv, 1982; Sakai *et al.*, 2005; Kocak & Nas, 2014; Hossack & Thomas, 2015].

Com a incorporação de cinzas volantes no cimento, embora a porosidade da pasta aumente, o tamanho médio dos poros é reduzido, fazendo com que a pasta resultante seja menos permeável [Chindaprasirt *et al.*, 2005; Chindaprasirt & Rukzon, 2008]. Por sua vez, devido ao pequeno tamanho das partículas das cinzas volantes, as pastas de cimento produzidas com este aditivo tornam-se mais macias, permitindo uma melhor ligação entre os agregados e o cimento, resultando num ligante mais duradouro e betão impenetrável [Narmluk & Nawa, 2011; Zhang *et al.*, 2011; Kandasamy & Shehata, 2014; Siler *et al.*, 2015].

Acredita-se que a deterioração do betão se encontra relacionada com a reação do $CaOH_2$ com os sulfatos (por exemplo, o gesso), podendo estes criar forças expansivas que podem levar à criação de fissuras no betão. Por conseguinte, uma vez que a quantidade de $CaOH_2$ é diminuída (reação pozolânica) pela adição de cinzas volantes, é expetável que um betão com um elevado teor de cinzas volantes mostre uma boa resistência ao ataque de sulfatos. Outro fator que ajuda a comprovar este facto, prende-se com a diminuição da permeabilidade devido à redução do tamanho de poros, o que faz com que seja dificultada a entrada de sulfatos e

cloretos, tornando a deterioração do betão mais lenta [Torii *et al.*, 1995; Chindaprasirt & Rukzon, 2008; Yu & Ye, 2013; Hossack & Thomas, 2015].

Por fim, outros efeitos da utilização de cinzas volantes, tais como a trabalhabilidade, tempo de presa, calor de hidratação, resistência à abrasão bem como outros tópicos de interesse relativos a este aditivo, podem ser encontrados no estudo feito por Thomas (2007).

Sílica de fumo

A sílica de fumo é um subproduto que se obtém no processo de fabrico de metais e ligas de silício, em fornos elétricos de arco, onde o quartzo é reduzido pelo carvão, a elevadas temperaturas (cerca de 2000ºC). Este processo utiliza como matérias-primas o quartzo, carvão e pedaços de madeira. Ao longo do mesmo ocorrem reações químicas complexas, destacando-se aquela onde se forma um gás – o monóxido de silício (SiO), acabando este por oxidar em dióxido de silício (SiO_2) e condensar em pequenas esferas de sílica amorfa. Estas partículas são arrastadas nos gases de escape e captadas em filtros, antes da sua saída para a atmosfera, obtendo-se assim a designada sílica de fumo [Coutinho, 1988; Taylor, 1990; Soroka, 1993; Neville, 2002; Fidjestøl & Lewis, 2004; Coutinho, 2006].

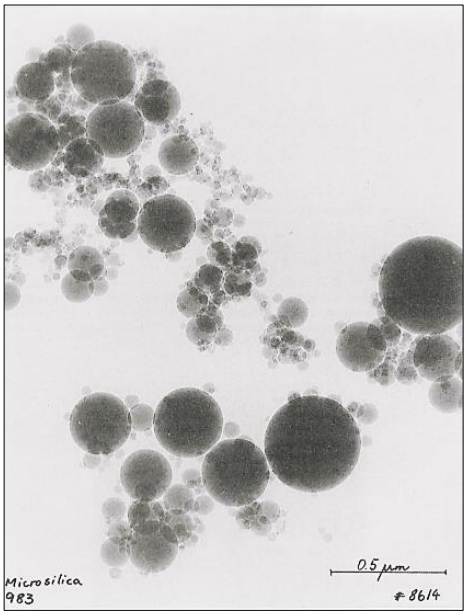


Figura 3.4 – Partículas individuais de sílica de fumo observadas por microscopia eletrónica de transmissão (TEM) [retirado de Fidjestøl & Lewis (2004)].

Este aditivo é constituído maioritariamente por dióxido de silício, em percentagem superior a 90%, e por pequenas quantidades de óxidos de alumínio, ferro, cálcio, magnésio, entre outros, em percentagens geralmente inferiores a 1%. Trata-se de um material cujo diâmetro das partículas varia entre 0.01 e 0.5 µm – cerca de 100 vezes inferior ao do cimento Portland, e cuja superfície específica é consequentemente elevada, variando entre 15 000 a 25 000 m^2/kg [Coutinho, 1988; Xu & Chung, 2000; Fidjestøl & Lewis, 2004]. Na Figura 3.4 encontram-se apresentadas partículas individuais de sílica de fumo.

A grande finura da sílica de fumo faz com que seja praticamente indispensável a sua adição para betões de elevado desempenho, podendo atingir-se resistências mecânicas superiores a 100 MPa [Coutinho, 1988; Langan *et al.*, 2002; Fidjestøl & Lewis, 2004; Nochaiya *et al.*, 2010; Song *et al.*, 2010]. A deterioração das estruturas de cimento depende da sua permeabilidade. Ao adicionar-se sílica de fumo, torna-se possível reduzir a permeabilidade referida através da produção de maiores descontinuidades, do refinamento do tamanho de poros (Figura 3.5) e da densificação da matriz dos materiais – ocupação dos vazios entre as partículas do cimento e do agregado, diminuindo o diâmetro dos poros de maiores dimensões, tornando assim o conjunto mais denso. Deste modo, produz-se uma estrutura porosa mais impermeável

e resistente aos iões cloretos [Soroka, 1993; Ramezanianpour & Malhotra, 1995; Demirboga & Gul, 2003; Song *et al.*, 2010].

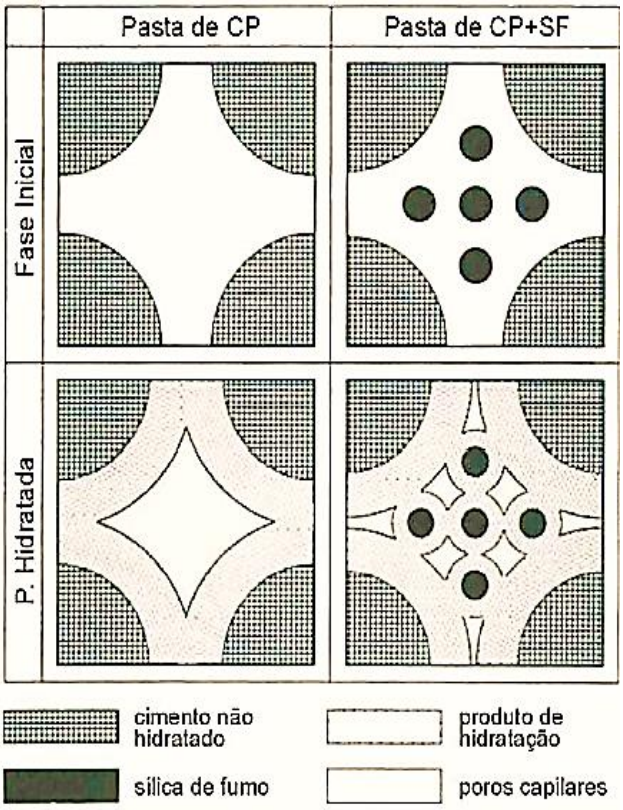


Figura 3.5 – Refinamento da rede porosa de pasta de cimento devido ao efeito de *filler* provocado pela sílica de fumo [retirado de Coutinho (2006)]. CP – Cimento Portland; SF – Sílica de fumo.

Adicionalmente, a sílica de fumo permite melhorar as propriedades mecânicas do cimento, aumentando a sua taxa de hidratação ao longo das primeiras horas, acelerando consequentemente o processo de hidratação do mesmo. Tal situação prende-se com o facto de a elevada área superficial da sílica de fumo permitir criar inúmeros pontos de nucleação havendo assim um aumento dos produtos de hidratação, tornando-se possível obter aumentos na resistência à compressão do cimento [Larbi *et al.*, 1990; Gleize *et al.*, 2003].

Atendendo à pouca disponibilidade no mercado deste aditivo, o custo do mesmo é elevado, o que acaba por ser um fator impeditivo para uma maior utilização. Salienta-se ainda que o custo da sílica de fumo pode chegar a ser aproximadamente igual a dez vezes o do cimento [Camões, 2002].

Metacaulino

O metacaulino é uma adição do tipo II obtida através da calcinação do caulino ($Al_2Si_2O_7$) a temperaturas elevadas (cerca de 650 a 800ºC). Posteriormente, este material é moído para diminuir o tamanho das partículas, obtendo-se assim uma superfície específica elevada e o consequente aumento da sua reatividade pozolânica [Sampaio *et al.*, 2001; Sims & Brown, 2004; Coutinho, 2006; Siddique & Klaus, 2009; Cabanas, 2011].

Diversos estudos consideram que o metacaulino é um material diferente das outras pozolanas, não apenas pela sua elevada velocidade de reação (alta reatividade), mas também pela sua elevada capacidade para acelerar e catalisar a reação de hidratação do cimento [Khatib & Wild, 1996; Wild *et al.*, 1996; Wild & Khatib, 1997; Badogiannis *et al.*, 2005; Lagier & Kurtis, 2007]. Devido à sua finura e composição química, tem um elevado consumo de água de molhagem, sendo uma desvantagem em relação à forte potenciação do seu efeito pozolânico [Cabanas, 2011]. Salienta-se ainda que as misturas de cimento com metacaulino apresentam um comportamento mais semelhante às constituídas com sílica de fumo, ao contrário das que contêm cinzas volantes [Frías & Cabrera, 2000].

Interessa também referir que muito do interesse na utilização deste aditivo também se deve ao facto de provocar grandes melhorias na estrutura porosa, na durabilidade do cimento/betão, na inibição das reações álcalis-sílica, na impermeabilidade da matriz cimentícia, bem como na resistência a ataques químicos. Através desta adição é ainda possível produzir diversos produtos de hidratação – destacando-se o gel de *CSH*, o C_2ASH_8 (*gehlenite hydrate*) e o C_4AH_{13} (aluminato tetracálcio hidratado), através de reações entre compostos como a sílica e a alumina no estado amorfo (vítreo) com o $CaOH_2$, aumentando deste modo a resistência à compressão, particularmente em estágios iniciais de cura. Esta melhoria é devida à combinação do efeito de *filler* e à aceleração da hidratação do cimento, o que possibilita a potencialização do efeito pozolânico deste aditivo [Wild *et al.*, 1996; Khatib & Wild, 1996; Sabir *et al.*, 2001; Rojas & Cabrera, 2002; Badogiannis *et al.*, 2005; Lagier & Kurtis, 2007; Siddique & Klaus, 2009].

Cinzas de casca de arroz

As cinzas de casca de arroz (RHA[19]) provêm da queima controlada de um subproduto da agricultura, a casca de arroz. Este subproduto corresponde a cerca de um quinto do arroz produzido mundialmente (cerca de 300 milhões de toneladas por ano), sobrando após a queima destas cascas cerca de 20% em volume de cinzas e sendo estas constituídas essencialmente por sílica (teor superior a 85%). Tal como outros aditivos, as características das cinzas de casca de arroz variam consoante o processo e temperatura de queima. As que são obtidas numa queima controlada entre os 400 e 600ºC originam cinzas com sílica amorfa abundante e, como tal, são altamente reativas. Se a queima for a temperaturas muito altas, entre 800 e 1000ºC e durante um longo período de tempo, geram-se sílicas cristalinas, como a cristobalite e o quartzo, não apresentando reatividade com o hidróxido de cálcio [Neville, 2002; Massazza, 2004; Coutinho, 2006; Pouey, 2006; Chindaprasirt & Rukzon, 2008; Cordeiro *et al.*, 2009; Madalena, 2013; Rajput *et al.*, 2013]. Na Figura 3.6 encontra-se apresentada uma ilustração da matéria-prima (casca de arroz) e das cinzas de casca de arroz após tratamento térmico e mecânico.

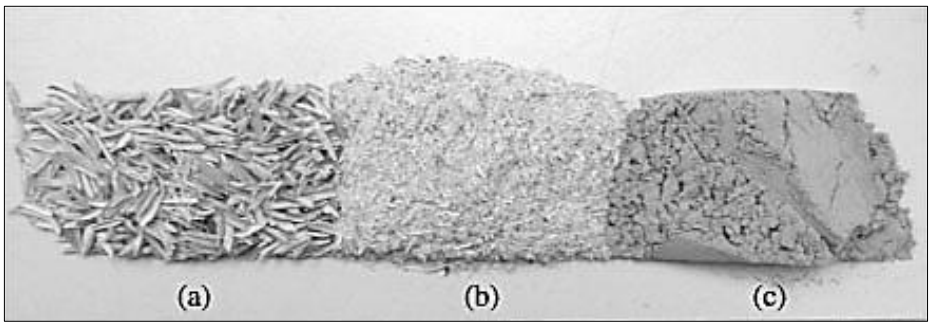


Figura 3.6 – a) Casca de arroz; b) Cinza de casca de arroz queimada; c) Cinza de casca de arroz após moagem [retirado de Habeeb & Mahmud (2010)].

[19] *Rice husk ash.*

A utilização de cinzas de casca de arroz como material pozolânico no cimento e betão acarreta diversas melhorias e vantagens nas propriedades destes materiais. Através de vários estudos, concluiu-se que a reatividade deste aditivo é favorecida pelo aumento da sua finura (maior área de superfície). Em argamassas de cimento, para misturas com 20% de cinzas de casca de arroz ocorreu um aumento de resistência mecânica (devido à reação pozolânica e aos consequentes produtos de hidratação formados) e maior durabilidade relativamente às argamassas de referência [Bui *et al.*, 2005; Cordeiro *et al.*, 2009; Habeeb & Mahmud, 2010]. Adicionalmente, também foi possível obter melhorias nas propriedades de permeabilidade (redução da permeabilidade à água e da difusão e penetração de cloretos), fazendo com que a durabilidade do material também seja superior. Contudo, a substituição do cimento por este aditivo leva à diminuição da trabalhabilidade [Ganesan *et al.*, 2008; Cordeiro *et al.*, 2009]. Por outro lado, interessa também salientar que a utilização das cinzas de casca de arroz como adição mineral tem sido um pouco inviabilizada devido ao elevado custo do processo de queima controlada, bem como da moagem do produto resultante do processo referido, ao contrário daquilo que acontece com as cinzas volantes e sílica de fumo, cujos processos industriais se encontram mais facilitados atualmente [Missau, 2004].

3.1.4. Outros

Para além dos aditivos referidos nas secções anteriores, existem outros que poderão também ser utilizados na indústria cimenteira desde que não comprometam as propriedades exigidas pelas normas ou exerçam efeitos prejudiciais sobre os restantes constituintes da argamassa. Dentro destes, podem destacar-se as cinzas de biomassa – nas quais se podem incluir as cinzas de casca de arroz. As cinzas de biomassa resultam da queima de matéria orgânica, como resíduos de substâncias vegetais e animais, da floresta, bem como de indústrias conexas. O facto das cinzas de biomassa apresentarem na sua constituição quantidades significativas de sílica amorfa, faz com que a sua deposição em aterro seja considerada um desperdício. Comparativamente com as cinzas volantes oriundas da queima do carvão, estas diferenciam-se por apresentarem maiores variações na sua composição – depende do tipo de biomassa, método de colheita e condições de combustão, particularmente na quantidade de álcalis (Na^+ e K^-) [Pels *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2008; Madalena, 2013]. Salienta-se ainda que existem diversos estudos dos efeitos das cinzas de biomassa nas propriedades das pastas e argamassas de cimento [Tkaczewska & Malolepszy, 2009; Rajamma, 2011; Sinsiri *et al.*, 2012; Vassilev *et al.*, 2013; Hinojosa *et al.*, 2014; Berra *et al.*, 2015; Rajamma *et al.*, 2015].

3.2. Referências

ACI Commitee 233, 1995. Ground Granulated blast-furnace slag as a cementitious constituent in concrete. *ACI Materials Journal*, 92, 1-18.

Ahmaruzzaman, M., 2010. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 327-363.

Badogiannis, E., Kakali, G., Dimopoulou, G., Chaniotakis, E., & Tsivilis, S., 2005. Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins. *Cement & Concrete Composites*, 27, 197-203.

Berra, M., Mangialardi, T., & Paolini, A. E., 2015. Reuse of woody biomass fly ash in cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 76, 286-296.

Bonavetti, V., Donza, H., Menéndez, G., Cabrera, O., & Irassar, E. F., 2003. Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. *Cement and Concrete Research*, 33, 865-871.

Bui, D. D., Hu, J., & Stroeven, P., 2005. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete. *Cement & Concrete Composites*, 27, 357-366.

Cabanas, C. S. S., 2011. *Metodologia para a qualificação das misturas ligantes de acordo com a especificação LNEC E464-2005*. Instituto Superior de Engenharia de Coimbra.

Camões, A., 2002. *Betões de elevado desempenho com incorporação de cinzas volantes*. Universidade do Minho.

Chindaprasirt, P., & Rukzon, S., 2008. Strength, porosity and corrosion resistance of ternary blend Portland cement, rice husk ash and fly ash mortar. *Construction and Building Materials*, 22, 1601-1606.

Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., & Sinsiri, T., 2005. Effect of fly ash fineness on compressive strength and pore size of blended cement paste. *Cement & Concrete Composites*, 27, 425-428.

Çolak, A., 2003. Characteristics of pastes from a Portland cement containing different amounts of natural pozzolan. *Cement and Concrete Research*, 33, 585-593.

Cordeiro, G. C., Filho, R. D. T., & Fairbairn, R. M. R., 2009. Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon contente as pozzolan in high performance concrete. *Materials and Structures*, 42, 983-992.

Coutinho, A. S., 1988. *Fabrico e Propriedades do Betão* (2ª Ed.), Vol. I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Coutinho, J. S., 2006. *Materiais de Construção 2 – 1ª Parte – Ligantes e caldas*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Demirboga, R., & Gul, R., 2003. The effects of expanded perlite aggregate, sílica fume and fly ash on the termal conductivity of lightweight concrete. *Cement and Concrete Research*, 33, 723-727.

Deschner, F., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Seufert, S., Schwesig, P., Dittrich, S., Neunhoeffer, F. G., & Neubauer, J., 2012. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. *Cement and Concrete Research*, 42, 1389-1400.

Elkhadiri, I., Diouri, A., Boukhari, A., Aride, J., & Puertas, F., 2002. Mechanical behavior of various mortars made by combined fly ash and limestone in Moroccan Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32, 1597-1603.

Fidjestøl, P., & Lewis, R., 2004. Microsilica as an addition, em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Science & Technology Books.

Frías, M., & Cabrera, J., 2000. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin – cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30, 561-569.

Ganesan, K., Rajagopa, K., & Thangavel, K., 2008. Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 22, 1675-1683.

Gartner, E., 2004. Industrially interesting approaches to "low CO_2" cements. *Cement and Concrete Research*, 34, 1489-1498.

Gleize, P. J. P., Muleer, A., & Roman, H. R., 2003. Microstructural investigation of a silica fume-cement-lime mortar. *Cement & Concrete Composites*, 25, 171-175.

Habeeb, G. A., & Mahmud, H. B., 2010. Study on properties of rice husk ash and its use as cement replacement material. *Materials Research*, 13, 185-190.

Hawkins, P., Tennis, P., & Detwiler, R., 2003. *The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review*. Portland Cement Association.

Hinojosa, M. J. R., Galvín, A. P., Agrela, F., Perianes, M., & Barbudo, A., 2014. Potential use of biomass bottom ash as alternative construction material: Conflictive chemical parameters according to technical regulations. *Fuel*, 128, 248-259.

Hossack, A. M., & Thomas, M. D. A., 2015. Varying fly ash and slag contents in Portland limestone cement mortars exposed to external sulfates. *Construction and Building Materials*, 78, 333-341.

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2012. NP EN 197-1: Cimento – Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes (2ª Ed.).

Kandasamy, S., & Shehata, M. H., 2014. Durability of ternary blends containing high calcium fly ash and slag against sodium sulphate attacak. *Construction and Building Materials*, 53, 26-272.

Khatib, J. M., & Wild, S., 1996. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*, 26, 1545-1553.

Kocak, Y., & Nas, S., 2014. The effect of using fly ash on the strength and hydration characteristics of blended cements. *Construction and Building Materials*, 73, 25-32.

Lagier, F., & Kurtis, K. E., 2007. Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 37, 1411-1417.

Langan, B. W., Weng, K., & Ward, M. A., 2002. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 32, 1045-1051.

Larbi, J. A., Fraay, A. L. A., & Bijen, J. M. J. M., 1990. The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems. *Cement and Concrete Research*, 20, 506-516.

Li, G., & Zhao, X., 2003. Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag. *Cement & Concrete Research*, 25, 293-299.

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K., 2008. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 848-860.

Madalena, L. M. N., 2013. *Influência do teor em pozolana na reatividade e nas características mecânicas de argamassas*. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

Massazza, F., 2004. Pozzolana and pozzolanic cements, em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Science & Technology Books.

Mehta, P. K., & Gjorv, O. E., 1982. Properties of Portland Cement Concrete containing fly ash and condensed silica-fume. *Cement and Concrete Research*, 12, 587-595.

Menéndez, G., Bonavetti, V., & Irassar, E. F., 2003. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. *Cement & Concrete Composites*, 25, 61-67.

Missau, F., 2004. *Penetração de cloretos de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz*. Universidade Federal de Santa Maria.

Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., & Kikuchi, R., 2008. Mercury flow via coal utilization and coal utilization by-products: A global perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 571-591.

Narmluk, M., & Nawa, T., 2011. Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at diferente curing temperatures. *Cement and Concrete Research*, 41, 579-589.

Neville, A. M., 2002. *Properties of Concrete* (4th Ed.), Pearson Prentice Hall, USA.

Nochaiya, T., Wongkeo, W., & Chaipanich, A., 2010. Utilization of fly ash with silica fume and properties of Portland cement-fly ash-silica fume concrete. *Fuel*, 89, 768-774.

Osborne, G. J., 1999. Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete. *Cement and Concrete Composites*, 21, 11-21.

Pels, J. R., Nie, D. S., & Kiel, J. H. A., 2005. Utilization of ashes from biomass combustion and gasification. *14th European Biomass Conference & Exhibition*, Paris.

Peruzzi, A. P., 2002. *Comportamento das fibras de vidro convencionais em matriz de cimento Portland modificada com látex e adição de sílica ativa*. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Poon, C-S., Lam, L., Kou, S. C., Wong, Y.-L., & Wong, R., 2001. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 31, 1301-1306.

Pouey, M. T. F., 2006. *Beneficiamento da cinza de casca de arroz residual com vistas à produção de cimento composto e/ou pozolânico*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Rajamma, R., 2011. *Incorporação de cinzas volantes de biomassa em materiais cimentíceos*. Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Universidade de Aveiro.

Rajamma, R., Senff, L., Ribeiro, M. J., Labrincha, J. A., Ball, R. J., Allen, G. C., & Ferreira, V. M., 2015. Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials. *Composites Part B*, 77, 1-9.

Rajput, J., Yadav, R. K., & Chandak, R., 2013. The effect of rice husk ash used as supplementary cementing material on strength of mortar. *International Journal of Engineering Research and Applications*, 3, 133-136.

Ramezanianpour, A. A., & Malhotra, V. M., 1995. Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or sílica fume. *Cement & Concrete Composites*, 17, 125-133.

Ramezanianpour, A. A., Ghiasvand, E., Nickseresht, I., Mahdikhani, M., & Moodi, F., 2009. Influence of various amount of limestone powder on performance of Portland limestone cement concretes. *Cement & Concrete Composites*, 31, 715-720.

Rojas, M. F., & Cabrera, J., 2002. The effect of temperature on the hydration rate and stability of the hydration phases of metakaolin-lime-water systems. *Cement and Concrete Research*, 32, 133-138.

Sabir, B. B., Wild, S., & Bai, J., 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, 23, 441-454.

Sakai, E., Miyahara, S., Ohsawa, S., Lee, S.-H., & Daimon, M., 2005. Hydration of fly ash cement. *Cement and Concrete Research*, 35, 1135-1140.

Sampaio, J., Coutinho, J. S., & Sampaio, M. N., 2001. Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino, *43º Congresso Brasileiro do concreto*, Instituto Brasileiro do Concreto.

Shannag, M. J., 2000. High strength concrete containing natural pozzolan and silica fume. *Cement & Concrete Composites*, 22, 399-406.

Siddique, R., & Klaus, J., 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete. *Applied Clay Science*, 43, 392-400.

Siler, P., Bayer, P., Sehnal, T., Kolárová, I., Opravil, T., & Soukal, F., 2015. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials*, 78, 181-188.

Sims, I., & Brown, B., 2004. Concrete Aggregates. em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Science & Technology Books.

Sinsiri, T., Kroehong, W., Jaturapitakkul, C., & Chindaprasirt, P., 2012. Assessing the effect of biomass ashes with different finenesses on the compressive strength of blended cement paste. *Materials & Design*, 42, 424-433.

Song, H-W., Pack, S-W., Nam, S-H., Jang, J-C., & Saraswathy, V., 2010. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Construction and Building Materials*, 24, 315-321.

Soroka, I., 1993. *Concrete in hot environments* (1st Ed.), E&FN Spon, Israel.

Targan, S., Olgun, A., Erdogan, Y., & Sevinc, V., 2003. Influence of natural pozzolan, colemanite ore waste, bottom ash, and fly ash on the properties of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 33, 1175-1182.

Taylor, H. F., 1990. *Cement Chemistry* (1st Ed.), Academic Press, London.

Thomas, M., 2007. *Optimizing the use of fly ash in concrete*, Portland Cement Association.

Tkaczewska, E., & Malolepszy, J., 2009. Hydration of coal-biomass fly ash cement. *Construction and Building Materials*, 23, 2694-2700.

Torii, K., Taniguchi, K., & Kawamura, M., 1995. Sulfate resistance of high fly ash content concrete. *Cement and Concrete Research*, 25, 759-768.

Tsivilis, S., Batis, G., Chaniotakis, E., Grigoriadis, Gr., & Theodossis, D., 2000. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. *Cement and Concrete Research*, 30, 1679-1683.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G., 2013. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 2. Potential utilization, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel*, 105, 19-39.

Wang, S., Miller, A., Llamazos, E., Fonseca, F., & Baxter, L., 2008. Biomass fly ash in concrete: Mixture proportioning and mechanical properties. *Fuel*, 87, 365-371.

Weerdt, K., Ben Haha, M., Le Saout, G., Kjellsen, K. O., Justnes, H., & Lothenbach, B., 2011. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*, 41, 279-291.

Wild, S., & Khatib, J. M., 1997. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research*, 27, 137-146.

Wild, S., Khatib, J. M., & Jones, A., 1996. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research*, 26, 1537-1544.

Yu, Z., & Ye, G., 2013. The pore structure of cement paste blended with fly ash. *Construction and Building Materials*, 45, 30-35.

Zelinková, M., Sicáková, A., & Holub, M., 2013. Influence of Selected Grinding Specifications on the Fly Ash Granulometry. *Procedia Engineering*, 65, 39-44.

Zhang, T-S., Yu, Q-J., Wei, J-X., & Zhang, P-P., 2011. Effect of size fraction on composition and pozzolanic activity of high calcium fly ash. *Advances in Cement Research*, 23, 299-307.

CAPÍTULO 4.

CARACTERIZAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS E MISTURAS DE CIMENTO

Neste capítulo é efetuada uma apresentação da metodologia experimental aplicada, bem como dos materiais utilizados nas misturas e ensaios laboratoriais realizados. São também expostos os diferentes princípios de funcionamento e procedimentos das técnicas de caracterização química, física e mecânica das amostras em estudo.

4.1. Planificação experimental e preparação de amostras **45**

4.2. Materiais **47**

4.2.1. Matérias-primas do cimento 47
4.2.2. Cimento 47
4.2.3. Aditivo 48
4.2.4. Água 48
4.2.5. Areia 48

4.3. Caracterização química **49**

4.3.1. Perda ao fogo 49
4.3.2. Resíduo insolúvel 49
4.3.3. Fluorescência de raios-X 50
4.3.4. Cal livre 51
4.3.5. Cloretos 51
4.3.6. Constituintes do cimento 52

4.4. Caracterização física **53**

4.4.1. Massa volúmica 53
4.4.2. Blaine 53
4.4.3. Resíduo de peneiração 54
4.4.4. Distribuição de tamanhos de partícula 55
4.4.5. Tempo de início e fim de presa 56
4.4.6. Expansibilidade 57
4.4.7. Consistência por espalhamento 58

4.5. Caracterização mecânica **59**

4.5.1. Resistência à flexão 59
4.5.2. Resistência à compressão 60

4.6. Referências **61**

4.1. Planificação experimental e preparação de amostras

O cimento pode ser entendido como um material composto por uma matriz aglomerante (pasta[20] ou argamassa[21]), que após endurecer forma uma massa sólida, mais ou menos compacta, semelhante a uma pedra natural. Neste contexto, o programa experimental desenvolvido no âmbito desta dissertação, foi concebido no pressuposto de que a caracterização das pastas e argamassas produzidas permitisse concretizar os objetivos delineados e apresentados no Capítulo 1.

É importante que se garanta uma boa representatividade das amostras em análise, permitindo que a avaliação das suas propriedades seja o mais exata e precisa quanto possível. Assim, realizou-se uma moagem laboratorial ao longo da qual se recolheram, horariamente e por um período de 6 horas, amostras das matérias-primas (calcário, clinquer e gesso) e do respetivo cimento resultante, conseguindo-se desta forma obter uma adequada representatividade e variabilidade de amostras.

Uma vez obtidas as amostras, prepararam-se diversas misturas com o cimento resultante da moagem laboratorial em conjunto com o aditivo em estudo, tendo sido realizadas diferentes substituições parciais em massa (Tabela 4.1). Para que o estudo realizado seja comparável, foi utilizada uma mistura de controlo – sem substituição, denominada por "Branco". No Anexo B encontram-se as composições mássicas das misturas preparadas.

Tabela 4.1 – Composição das misturas utilizadas para caracterização.

Misturas	Composição (% em massa)	
	Cimento	Aditivo
Branco	100	0
A	99	1
B	98	2
C	97	3
D	96	4
E	95	5
F	90	10

O programa de ensaios aplicado foi elaborado de acordo com as normas NP EN 196-1, NP EN 196-2, NP EN 196-3, NP EN 196-4, NP EN 196-6, NP EN 197-1, EN 1015-3 e LNEC E-64 [LNEC, 1979; CEN, 1999; IPQ, 2006, 2009, 2010, 2011, 2012, 2014]. Na Tabela 4.2 encontra-se sintetizado o programa de ensaios associado a cada material: matérias-primas, aditivo e misturas, sendo realizados ensaios no estado fresco (pastas) e endurecido.

[20] A pasta é composta por água e cimento.
[21] A argamassa é composta por água, areia e cimento.

Tabela 4.2 – Programa experimental: tipo de caracterização e ensaios aplicados aos materiais em estudo e respetivo normativo. ● – Realizado; - – Não realizado.

Tipo de caracterização	Ensaio	Normativo	Material		
			Matérias-primas	Aditivo	Misturas
Física	Massa volúmica	NP EN 196-6	-	●	●
	Blaine		-	●	●
	Resíduo de peneiração		-	●	●
	Distribuição de tamanho de partículas	-	-	●	●
	Tempo de início e fim de presa [a)]	NP EN 196-3	-	-	●
	Expansibilidade [a)]		-	-	●
	Coeficiente de espalhamento [b)]	EN 1015-3	-	-	●
Mecânica	Resistência à compressão [c)]	NP EN 196-1	-	-	●
	Resistência à flexão [c)]		-	-	●
Química	Perda ao fogo	NP EN 196-2	●	●	●
	Resíduo insolúvel		●	●	●
	Fluorescência de raios-x (composição)		●	●	●
	Cal livre [d)]		●	-	●
	Cloretos		●	-	●
	Constituintes do cimento	DNP CEN/TR 196-4	-	-	●

[a)] Os ensaios de início e fim de presa e de expansibilidade são realizados em pastas de cimento.
[b)] O ensaio de determinação do coeficiente de espalhamento é realizado em argamassas e pastas de cimento.
[c)] Os ensaios de resistência à compressão e flexão são realizados no estado endurecido aos 2, 7, 28 e 91 dias
[d)] O ensaio de cal livre, em termos de matérias-primas, apenas é efetuado ao clinquer.

Interessa salientar que alguns ensaios não foram realizados, tal como se pode constatar pela observação da tabela apresentada, uma vez que assim não se justificava, por não ser hábito a sua execução a nível industrial, ou pela ausência de obrigações normativas.

Nas secções seguintes deste capítulo apresentam-se, mais pormenorizadamente, os materiais utilizados (Subcapítulo 4.2), bem como os protocolos experimentais dos diferentes tipos de caracterização (Subcapítulos 4.3, 4.4 e 4.5) adotados nos ensaios realizados.

4.2. Materiais

Neste subcapítulo apresentam-se os materiais utilizados na preparação das argamassas e pastas para posterior caracterização química, física e mecânica. Estes materiais foram disponibilizados pela CIMPOR, Indústria de Cimentos S.A., sendo provenientes do seu Centro de Produção de Souselas (CPS).

4.2.1. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para a preparação das misturas de cimento são: clinquer, calcário e gesso (Figura 4.1). Todos estes materiais foram disponibilizados pela CIMPOR, tendo sido recolhidas amostras destes materiais tal como referido no Subcapítulo anterior. Posteriormente, efetuou-se um tratamento físico de redução de tamanho (britagem e moagem), para que estes materiais estivessem de acordo com as especificações exigidas para análise química.

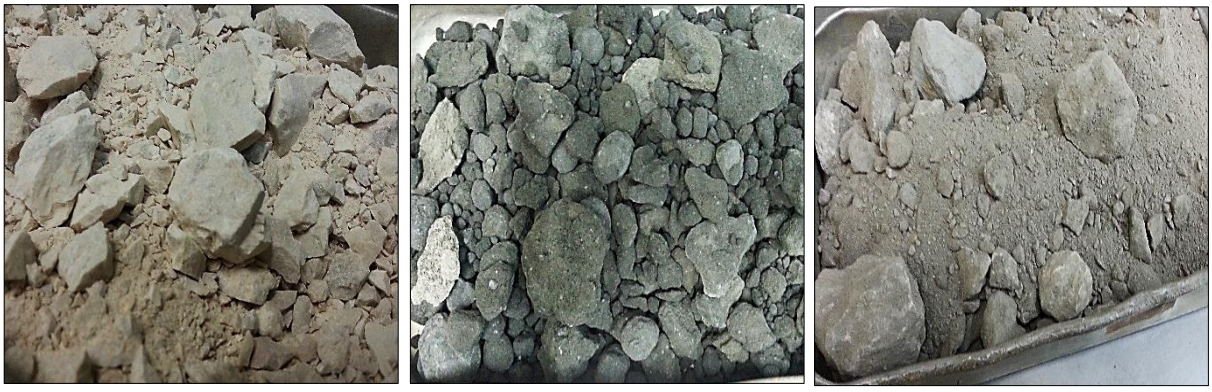


Figura 4.1 – Da esquerda para a direita: calcário, clinquer e gesso, recolhidos tal qual antes de tratamento físico.

4.2.2. Cimento

O cimento utilizado em todas as amassaduras e ensaios ao longo deste estudo consiste num lote de cerca de 60 kg, resultante da moagem laboratorial efetuada no CPS. Deste modo, as amostras a serem ensaiadas provêm todas do mesmo lote, não havendo variações em termos de origem dos diferentes materiais utilizados para a sua produção.

O cimento a ser ensaiado deve ser exposto o mínimo tempo possível ao ar ambiente [IPQ, 2006], tendo este sido armazenado no laboratório em local seco e protegido, permitindo desta forma preservar a sua qualidade ao longo do tempo. Antes da utilização de qualquer amostra, onde se inclui o cimento, esta deve ser homogeneizada, antes de lhe serem retiradas sub-amostras para ensaio.

4.2.3. Aditivo

Por motivos de confidencialidade, não se menciona qual o aditivo usado.

4.2.4. Água

Para a preparação das argamassas e pastas de cimento é necessária a adição de água. Este elemento permite que ocorra a hidratação do cimento, originando-se diversos produtos neste processo que são capazes de conferir resistência mecânica ao material resultante (Secção 2.1.3).

No âmbito deste estudo, e de acordo com a norma NP EN 196-1 [IPQ, 2006], utilizou-se água desionizada, produzida no Laboratório de Controlo da Qualidade do CPS.

4.2.5. Areia

Na preparação de argamassas para a determinação da resistência do cimento, devem utilizar-se areias normalizadas CEN – produzida pela empresa *Societe Nouvelle du Litoral* (SNL), tipicamente utilizadas pela indústria cimenteira, conforme a NP EN 196-1 requer. Este material é uma areia natural, siliciosa com grãos arredondados, cujo teor em sílica é pelo menos igual a 98% [IPQ, 2006]. Na Tabela 4.3 encontra-se a composição granulométrica que este tipo de areia deve satisfazer, determinada na análise por peneiração sobre uma amostra representativa de areia de massa total não inferior a 1345 ± 5 g.

Tabela 4.3 – Composição granulométrica da areia de referência CEN [IPQ, 2006].

Abertura dos peneiros com malha quadrada (mm)	2.00	1.60	1.00	0.50	0.16	0.08
Resíduos acumulados (%)	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	87 ± 5	99 ± 1

Salienta-se ainda que a areia normalizada CEN deve ser embalada em sacos de plástico com um conteúdo de 1350 ± 5 g [IPQ, 2006].

4.3. Caracterização química

4.3.1. Perda ao fogo

A perda ao fogo[22] de uma substância é definida como sendo a percentagem mássica perdida a uma dada temperatura, durante um determinado período de tempo, em relação à massa inicial. O conhecimento do valor desta propriedade é importante uma vez que através dela é possível tirar ilações acerca da qualidade do cimento. Por exemplo, um cimento bem cozido e bem conservado deve apresentar uma perda ao fogo inferior a 3 a 4%, e um cimento com perda ao fogo elevada normalmente apresenta baixa resistência [Coutinho, 1988; Neville, 2002; Jackson, 2004]. No entanto, como a maioria dos cimentos contêm muitas vezes a adição de *filler* calcário, a perda ao fogo é limitada nas normas por um valor mais elevado, de 5%, para os cimentos CEM I e CEM II (ver Anexo A) [IPQ, 2012].

Apesar do clinquer, do qual deriva o cimento, ter estado estado sujeito a temperaturas na ordem dos 1500ºC, o cimento perde sempre um pouco de massa quando sujeito a uma temperatura inferior, da ordem dos 1000ºC. Tal situação deve-se ao facto dos componentes anidros serem altamente instáveis ao contrário da água. Neste contexto, também se pode entender a perda ao fogo como o grau de carbonatação e hidratação do óxido de cálcio e magnésio livres devido à exposição atmosférica [Coutinho, 1988; Neville, 2002].

No âmbito deste estudo, a avaliação deste parâmetro foi realizada de acordo com a NP EN 196-2 [IPQ, 2014]. Assim, a perda ao fogo é determinada em atmosfera oxidante, por calcinação ao ar a 950 ± 25ºC, numa mufla da *Nabertherm*, durante cerca de 1.5h. Durante este período, são retirados o dióxido de carbono e a água, e são oxidados, até certo ponto, quaisquer elementos oxidáveis presentes no material em análise [IPQ, 2014]. O procedimento experimental adotado encontra-se explicado em pormenor no Anexo C.1.

4.3.2. Resíduo insolúvel

O resíduo insolúvel (RI) consiste na determinação da fração residual do cimento que não é solúvel a quente e em meio ácido. Trata-se de um ensaio que permite detetar o grau de combinação entre os diferentes componentes das matérias-primas (em princípio, calcário e argila) que constituem o cimento. Se a combinação entre estes compostos (sílica, alumina, óxidos de ferro e óxido de cálcio) fosse perfeita, o cimento seria totalmente solúvel em ácido clorídrico (em determinadas condições). No entanto, existe sempre uma parte destes materiais que têm muita dificuldade ou até mesmo impossibilidade em se combinar, restando ainda um resíduo no estado livre, não combinado [Coutinho, 1998; Neville, 2002; Coutinho, 2006; IPQ, 2014].

Deste modo, para garantir que a combinação referida tenha sido a melhor possível, as normas limitam o valor de resíduo insolúvel, permitindo que se evitem possíveis fraudes em

[22] Também designada por "*Loss on Ignition*" (LOI).

termos de adições de materiais inertes (geralmente de natureza calcária ou siliciosa) que, de outra forma, seriam impossíveis de detetar. Salienta-se ainda que nas normas em vigor em Portugal, o resíduo insolúvel é limitado a 5% para os cimentos CEM I e CEM III (ver Anexo A) [IPQ, 2012].

Para a determinação do resíduo insolúvel do cimento foram seguidas as instruções que constam na norma portuguesa NP EN 196-2 [IPQ, 2014]. De acordo com esta fonte, este parâmetro é obtido por meio de um ataque por uma solução diluída de ácido clorídrico (37%) para evitar ao máximo a precipitação da sílica em solução. Posteriormente, o resíduo deste ataque é tratado com uma solução fervente de carbonato de sódio (50 g L^{-1}) a fim de repor em solução os traços de sílica que tinham sido precipitados. Por fim, o resíduo insolúvel é obtido após calcinação a 950 ± 25ºC, numa mufla da *Nabertherm*, durante cerca de 1.5h. Na Figura 4.2 é possível observar o resíduo insolúvel de algumas das misturas de cimento analisadas enquanto no Anexo C.2 podem ser encontradas informações mais pormenorizadas relativamente ao procedimento experimental aplicado.

Figura 4.2 – Resíduo insolúvel obtido, com exemplo de aplicação nas Misturas D, E e F.

4.3.3. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (XRF – *x-ray fluorescence*) é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes numa amostra (análise qualitativa), assim como estabelecer a sua concentração (análise quantitativa). É baseada no facto de os elementos químicos que constituem uma determinada amostra emitirem radiações-X características quando submetidos a uma excitação adequada (feixe de eletrões), permitindo que estes elementos sejam identificados e quantificados. De uma forma sucinta, pode dizer-se que a análise por XRF consiste em três fases: i) excitação dos elementos que constituem a amostra; ii) dispersão dos raios-X emitidos pela amostra; iii) deteção dos raios-X emitidos [Bertin, 1975; Markowicz, 2002; Guilherme, 2006; Langhoff & Siminovici, 2006].

A análise por XRF foi utilizada para caracterizar quimicamente as matérias-primas, aditivo e misturas de cimento, de acordo com a NP EN 196-2. Neste sentido, o procedimento adotado consistiu em preparar as amostras sob a forma de pérolas fundidas (através de uma peroladora *Philips PERL'X3*). As amostras são fundidas, com o auxílio de um fundente (tetraborato de lítio, $Li_2B_4O_7$, e metaborato de lítio, $LiBO_2$, numa razão de 66% e 34%, respetivamente), num cadinho, e posteriormente vertidas num molde. Por fim, as pérolas foram

analisadas num espectrómetro *Axios Cement*, da *Panalytical*, através de uma quantificação elemental e sequencial a partir de curvas de calibração de amostras padrão já conhecidas. O procedimento experimental adotado encontra-se explicado em pormenor no Anexo C.3.

4.3.4. Cal livre

A cal livre forma-se aquando da formação do clinquer, no forno de clinquerização, devido a alguma condição inadequada que se verifique neste processo, podendo destacar-se: queima insuficiente (por tempo curto ou baixa temperatura de clinquerização), elevado fator de saturação em cal, moagem inadequada do calcário, homogeneização insatisfatória das matérias-primas, entre outros. O excesso de cal livre, *i.e.*, de cal não combinada, é algo que se deve ter em conta visto que este cenário pode levar à fissuração do cimento endurecido, uma vez que o excesso de cal livre provoca expansões ao reagir com a água, podendo levar à deterioração dos materiais (ver Secção 4.3.6) [Coutinho, 1988; Graffitti, 2002; Coutinho, 2006; Siqueira, 2008].

Para determinar a cal livre é feito um ataque rápido e seletivo da amostra, utilizando-se etilenoglicol. Através da adição deste reagente, toda a cal livre origina glicolato de cálcio (equação 4.1), o qual é titulado com uma solução alcoólica de ácido benzóico, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Para se obter informações mais pormenorizadas acerca deste ensaio, deve consultar-se o Anexo C.4.

$$(CH_2OH)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2H_2O + Ca(CH_2O)_2 \qquad (4.1)$$

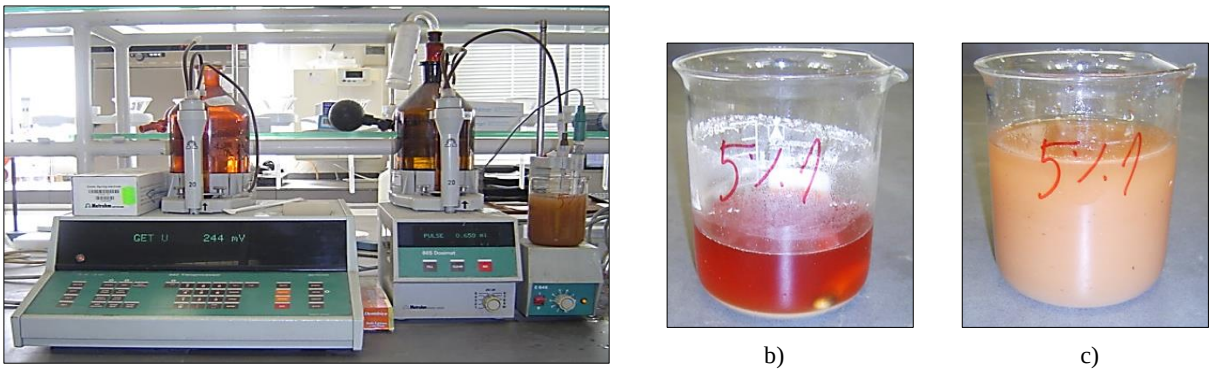
4.3.5. Cloretos

Os cloretos podem existir nos agregados naturais ou serem provenientes da água com a qual estes estiveram em contato, podendo provocar alterações no tempo de presa e na velocidade de endurecimento das estruturas de cimento/betão. No caso do betão simples, o efeito dos cloretos pode considerar-se "desprezável", uma vez que estes não formam compostos indesejáveis com os componentes do cimento. Por outro lado, no caso do betão armado, *i.e.*, com armaduras, é indesejável a presença do ião cloro visto que promove a oxidação das armaduras, sob a forma de ferrugem, provocando não só a sua diminuição como também expansões que podem originar a deterioração e degradação dos materiais [Coutinho, 1999]. Deste modo, é necessário proceder a ensaios que permitam verificar a quantidade de cloretos existentes nas misturas de cimento. Em termos do limite do teor de cloretos no cimento, segundo a NP EN 197-1, este deverá ser inferior a 0.10% da massa do cimento (ver Anexo A) [IPQ, 2012]. No âmbito deste estudo foram seguidas as instruções que constam na NP 196-2 [IPQ, 2014].

A determinação do teor de cloretos (Cl^-) foi realizada por potenciometria, utilizando o *Titoprocessor 682* e o *Dosimat 665* da *Metrohm*. Por meio de titulação potenciométrica, é possível observar as variações da força eletromotriz de uma célula eletrolítica, à medida que se adiciona o reagente titulante à solução do analito, até se localizar o ponto final de titulação. A titulação segue a reação química 4.2. Na Figura 4.3 é apresentado o equipamento utilizado, bem

como as amostras antes e depois da titulação. O procedimento experimental adotado encontra-se explicado em pormenor no Anexo C.5.

$$Cl^{-}{}_{(aq)} + Ag^{+}{}_{(aq)} \rightarrow AgCl_{(s)} \tag{4.2}$$



a) b) c)

Figura 4.3 – Ensaio de determinação de cloretos: a) Equipamento utilizado; b) Mistura E antes da titulação potenciométrica; c) Mistura E após titulação potenciométrica.

4.3.6. Constituintes do cimento

A norma NP EN 196-4 contém as instruções que permitem a determinação quantitativa dos constituintes do cimento: regulador de presa, adições calcárias (*filler*, cru, poeiras do forno), adições siliciosas (*filler* silicioso, cinzas volantes, sílica de fumo, pozolanas), escórias e clinquer (por cálculo). Este método tem limitações, uma vez que o teor de clinquer é determinado por "diferença" dos outros constituintes que contêm, em parte, fases minerais semelhantes às que estão presentes no clinquer e podem causar interferências, conduzindo a dificuldades na interpretação de resultados [IPQ, 2011].

A determinação dos constituintes consiste em atacar a amostra, separadamente, com uma solução de EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8.2H_2O$) e HNO_3 (Tabela 4.4). Os resultados destas dissoluções seletivas, juntamente com os resultados das determinações de SO_3, resíduo insolúvel, entre outras, permitem a obtenção da percentagem dos constituintes do cimento. O procedimento experimental adotado encontra-se explicado em pormenor no Anexo C.6.

Tabela 4.4 – Determinação dos constituintes do cimento: reagentes e os seus respetivos efeitos [IPQ, 2011].

Solução	Dissolve	Não dissolve
EDTA	Regulador de presa Clinquer *Filler* calcário	Escória Pozolana Cinzas volantes *Filler* silicioso
HNO_3	Regulador de presa Clinquer Escória *Filler* calcário	Pozolana Cinzas volantes *Filler* silicioso

4.4. Caracterização física

4.4.1. Massa volúmica

A massa volúmica de uma substância corresponde à massa da mesma por unidade de volume. A determinação desta propriedade relativamente aos cimentos apresenta uma importância elevada quando é necessário conhecer a superfície específica deste material, uma vez que o cálculo da superfície específica necessita do conhecimento da massa volúmica.

A determinação da massa volúmica do cimento foi realizada segundo a especificação do LNEC E-64 [LNEC, 1979], encontrando-se esta de acordo com a NP EN 196-6 [IPQ, 2010]. Assim, esta determinação é efetuada pela forma usual para qualquer sólido, conhecendo-se a massa e medindo o seu volume a partir do deslocamento de um líquido "inerte" como a gasolina/petróleo – neste estudo foi utilizado o hexano, dentro de um volumenómetro apropriado, designado por densímetro de *Le Châtelier* (Figura 4.4).

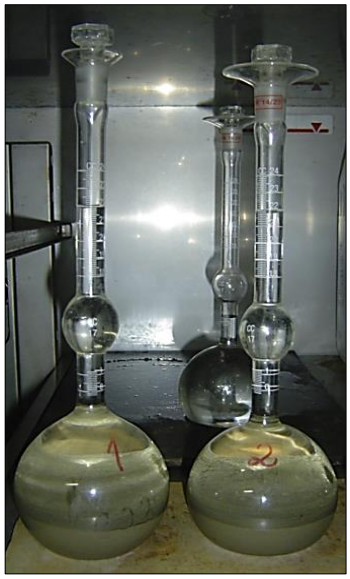


Figura 4.4 – Densímetros de *Le Châtelier* utilizados para a determinação da massa volúmica.

Segundo a especificação consultada, são geralmente pesadas cerca de 65.0 g de cimento. Contudo, no caso do aditivo tal não foi possível, uma vez que a massa volúmica deste material é mais baixa. Utilizou-se então 52.0 g do aditivo em estudo. O procedimento experimental adotado encontra-se explicado em pormenor no Anexo C.7.

4.4.2. Blaine

O método Blaine[23] – ou método de permeabilidade ao ar, permite a determinação da superfície específica, correspondente à área superficial das partículas por unidade de massa do cimento (expressa em $m^2\ kg^{-1}$). Para tal, foram seguidas as instruções que constam na norma Portuguesa NP EN 196-6 [IPQ, 2010], tendo sido utilizado um equipamento da *Testing Equipments RMU* (Figura 4.5a).

De acordo com a norma NP EN 196-6, este método permite-nos determinar a finura do cimento em termos de superfície específica, através da observação do tempo que uma dada quantidade de ar leva a atravessar uma camada compactada de cimento com dimensões e porosidade especificadas. Em condições normalizadas, a superfície específica do cimento é proporcional a $\sqrt{t}$, onde t é o tempo de escoamento mencionado anteriormente. A massa de cimento utilizada é calculada através do conhecimento da sua massa volúmica, de tal forma que corresponda, no contentor cilíndrico respetivo (Figura 4.5b), a uma camada de 10 mm de espessura e com porosidade normalizada de 0.500 [IPQ, 2010].

[23] Em 1943, Blaine simplificou a montagem de Lea e Nurse, tornando o método extremamente prático e no mais popular de todos para a determinação da superfície específica [Coutinho, 1988].

Uma vez que o aditivo não possui a mesma porosidade do cimento, foi adotada uma metodologia de tentativa-erro até que fossem obtidos valores concordantes. Informações mais detalhadas acerca desta técnica podem ser encontradas no Anexo C.8.

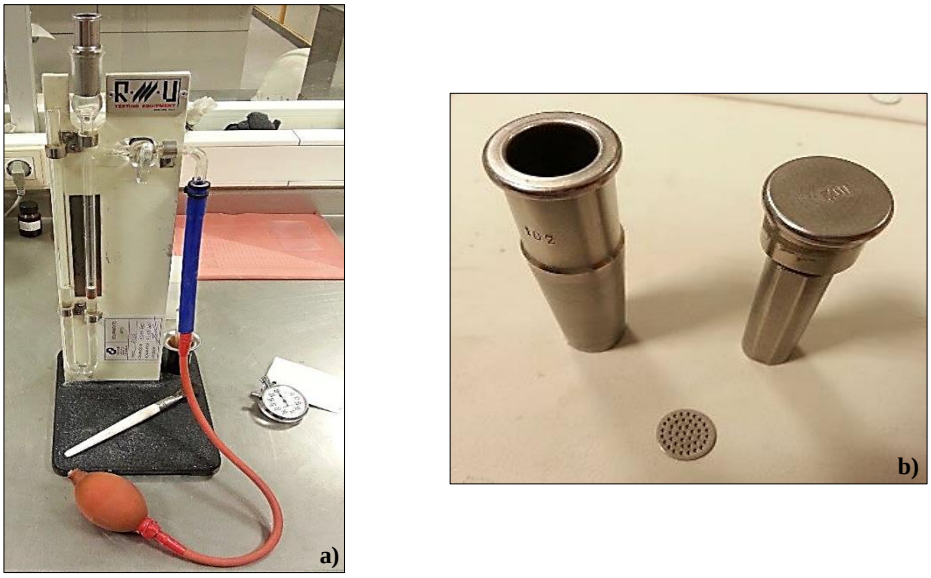


Figura 4.5 – a) Permeabilímetro de Blaine utilizado; b) Contentor cilíndrico (célula) onde é colocado o material a compactar e testar.

4.4.3. Resíduo de peneiração

Outro método de determinação da finura de um cimento é através do resíduo de peneiração – método de peneiração por jato de ar. Este método também corresponde às especificações indicadas na NP EN 196-6 [IPQ, 2010], tendo sido utilizado um granulómetro *Alpine LS 200N*, da *Hosokawa Alpine*.

Este método consiste em peneirar a seco uma amostra com cerca de 25.0 g de cimento (ou aditivo) e determinar o resíduo no peneiro após peneiração. Neste estudo foi utilizado um peneiro com uma malha de abertura de 45 µm. Na Figura 4.6 apresenta-se o equipamento utilizado. No Anexo C.9 podem ser encontradas informações mais pormenorizadas relativamente ao procedimento experimental aplicado.

Figura 4.6 – Granulómetro utilizado no método de peneiração a jato de ar.

4.4.4. Distribuição de tamanhos de partícula

Para a determinação da curva de distribuição granulométrica (PSD[24]) foi utilizado o método de espectrometria de dispersão laser, baseado na avaliação de pequenos ângulos de dispersão da luz. Para tal, foi utilizado um granulómetro a laser da *Malvern Instruments*, o *Mastersizer 2000* (Figura 4.7) – que consegue detetar partículas com diâmetro situado numa gama entre 0.02 e 2000 µm. Este granulómetro tem um acessório acoplado, o *Hydro 2000MU*, que permite que sejam efetuadas medições em dispersões aquosas. Possui ainda uma sonda de ultrassons que promove uma dispersão das partículas em solução, impedindo a aglomeração [Malvern, 2007a, 2007b]. Adicionalmente, para além da distribuição granulométrica, este equipamento também consegue determinar, através de métodos matemáticos, a superfície específica do material em análise.

O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se no facto de um feixe de luz se dispersar em diferentes ângulos dependendo da dimensão das partículas onde incidiu. Usando um laser, é possível medir a intensidade da luz junto do feixe original, podendo converter-se os dados de espalhamento em resultados de distribuição de tamanho de partículas através da aplicação de duas teorias: *Mie* ou *Fraunhofer* (simplificação da teoria de *Mie*). A primeira assume que as partículas são esféricas e é válida para todos os tamanhos de partículas e, portanto, ângulos de dispersão, abrangendo um maior número de fenómenos óticos (difração e absorção). Por outro lado, a segunda é apenas válida para partículas com diâmetro da ordem ou superior a quatro vezes o comprimento de onda da luz incidente – logo partículas com diâmetro de alguns micrómetros ou superior, constituindo-se como um método relativamente mais simples, uma vez que apenas considera a difração, não requerendo o conhecimento das propriedades óticas do material – não considera o índice de refração das partículas [Boer *et al.*, 1987; Malvern, 2007a; Wagner & Aranha, 2007; Kippax, 2008; Stojanovic & Markovic, 2012].

No âmbito deste trabalho, foi utilizado como dispersante[25] o etanol, tendo-se determinado a PSD pela Teoria de *Mie* para o Branco e Misturas E e F – índice de refração do cimento igual a 1.680, e pela Teoria de *Fraunhofer* para o aditivo, uma vez que o seu índice de refração é desconhecido. Os resultados da PSD são apresentados como o valor médio da percentagem de pelo menos 6 avaliações, em volume, correspondente a cada fração (µm). No Anexo C.10 pode ser encontrada informação relativa aos parâmetros operatórios utilizados neste estudo.

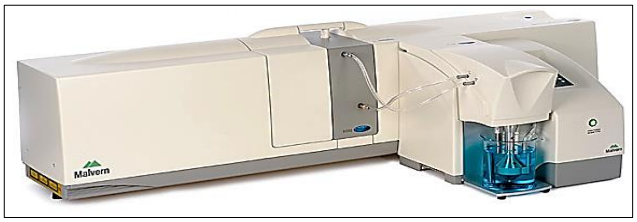


Figura 4.7 – *Malvern Mastersizer 2000*, tendo acoplado o *Hydro 2000MU*.

[24] *Particle Size Distribution*.
[25] Tem como função promover a separação dos aglomerados de partículas. Como o material em estudo é o cimento, não se pode utilizar como dispersante a água, visto que este iria reagir com o cimento.

4.4.5. Tempo de início e fim de presa

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. No que diz respeito à formulação de cimentos, esta ciência preocupa-se com o desenvolvimento da rigidez dos materiais em estágios iniciais de idade, fazendo com que o conhecimento das propriedades reológicas apresentem uma grande importância para a indústria cimenteira. Tal importância prende-se com o facto de a trabalhabilidade ser a propriedade das argamassas e pastas de cimento frescas que determina a facilidade e, em parte, a homogeneidade com que estas podem ser misturadas, aplicadas e obtidas. Deste modo, fatores como o transporte, início e fim de presa, bombagem, colocação, modo de fluir, segregação, estabilidade e ter boa consistência[26], devem ser tidos em conta quando se fala na trabalhabilidade do cimento/betão. De facto, a aplicação da reologia no âmbito da trabalhabilidade do cimento e, consequentemente, do betão tem vindo a ser extensivamente documentada, sendo aplicada de uma forma cada vez mais eficiente [Ferraris *et al.*, 2001; Vikan, 2005; Banfill, 2006; Paiva *et al.*, 2009; Senff *et al.*, 2009].

Existem vários métodos de ensaio para avaliar a trabalhabilidade dos betões, argamassas e pastas de cimento, podendo estes ser divididos em dois grupos consoante permitam ou não a avaliação direta dos parâmetros reológicos intrínsecos. Podem considerar-se dois parâmetros: a viscosidade (associada a testes de escoamento) e a tensão de cedência (associada a testes de consistência por espalhamento) [Ferraris, 1999]. Interessa também salientar que o ensaio de determinação do início e fim de presa consiste no tempo em que, nesse caso, a pasta de cimento é trabalhável de acordo com a norma/legislação que a rege. Deste modo, o ensaio referido pode também ser considerado como fazendo parte do âmbito da reologia, uma vez que é avaliada a trabalhabilidade da pasta de cimento pela avaliação da penetração de uma agulha até um valor especificado, *i.e.*, é avaliada a perda inicial de fluidez e início da rigidificação da pasta de cimento.

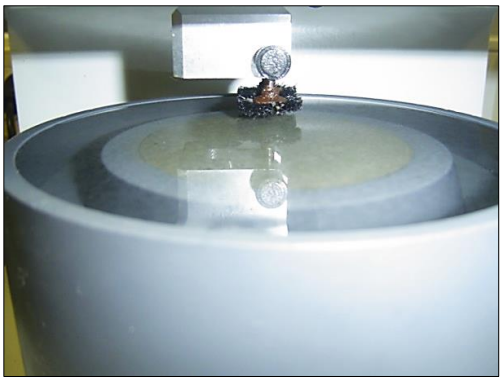
Neste sentido, é possível distinguir dois momentos distintos para o tempo de presa: o início e o fim. O primeiro corresponde ao tempo decorrido entre a amassadura e a perda de fluidez inicial, enquanto o segundo é o tempo necessário para que a pasta adquira a firmeza exigida para resistir a uma certa pressão [Coutinho, 1988; Coutinho, 2006]. O tempo de início e fim de presa das misturas de cimento foram medidos utilizando o aparelho da *Ibertest*, modelo *Auto-Vicat*, e as instruções presentes na norma NP EN 196-3 [IPQ, 2009].

O tempo de presa, pelo método Vicat, é determinado pela penetração de uma agulha (com cerca de 1 milímetro de diâmetro) num molde cilíndrico cheio de pasta, até ao momento em que esta atinge um valor especificado. Os testes foram realizados num equipamento automático (Figura 4.8a), que dispõe de um prato rotativo onde é colocado o molde com a pasta, encontrando-se este equipamento pré-programado para a agulha penetrar em intervalos de 5 minutos (Figura 4.8b). Este movimento da agulha é registado mecanicamente no papel de registo que se encontra colocado no suporte rotativo. Assim, o tempo de endurecimento inicial

[26] A consistência é uma medida da fluidez da argamassa fresca que permite medir a deformação da argamassa quando sujeita a forças exteriores [CEN, 1999].

é o tempo decorrido entre o tempo zero e o momento em que a profundidade da penetração da agulha é de 6 ± 3 mm da base do molde, enquanto o fim de presa corresponde ao momento em que a agulha apenas provoca uma marca na superfície das amostras [IPQ, 2009]. No Anexo C.11 é possível encontrar informações detalhadas relativas ao procedimento experimental adotado, incluindo a preparação das pastas de cimento.

a)



b)

Figura 4.8 – Da esquerda para a direita: a) Equipamento *Ibertest* (modelo *Auto-Vicat*); b) Penetração da agulha na pasta de cimento.

4.4.6. Expansibilidade

Após a presa, o cimento não deve sofrer grandes variações de volume, principalmente expansões, uma vez que estas podem causar a destruição do material. Este tipo de expansões podem dever-se a hidratações retardadas ou lentas de alguns dos compostos presentes na pasta, tais como: óxido de cálcio livre, óxido de magnésio e sulfato de cálcio [Coutinho, 1988; Coutinho, 2006].

O ensaio de determinação da expansibilidade do cimento, exigido pela NP EN 196-3, consiste em colocar a pasta utilizada para determinar os tempos de presa (Secção anterior, 4.4.5) em dois aparelhos de *Le Châtelier*, tal como ilustrado na Figura 4.9. A diferença entre as medições do deslocamento relativo entre as duas agulhas do aparelho referido, em dois momentos distintos de tempo, representa a expansibilidade da pasta de cimento. Esta não deve exceder, no caso da norma em questão, o valor de 10 mm [Coutinho, 1988; IPQ, 2009]. No Anexo C.12 encontra-se explicado em pormenor o procedimento experimental adotado.

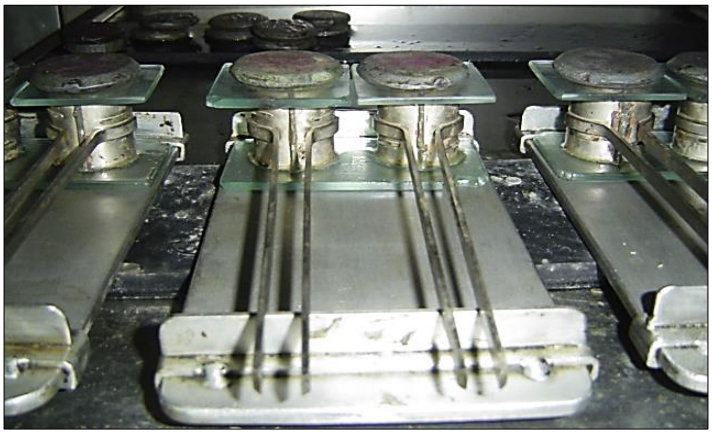


Figura 4.9 – Aparelhos de *Le Châtelier* utilizados para a determinação da expansibilidade.

4.4.7. Consistência por espalhamento

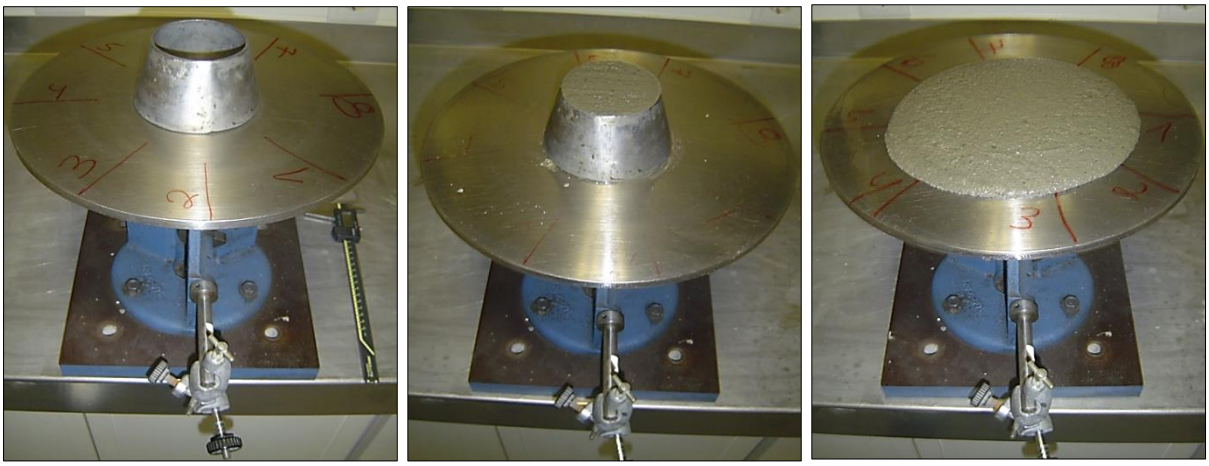
Um outro ensaio que permite avaliar a trabalhabilidade das pastas e argamassas de cimento, em termos de parâmetros reológicos, é o da consistência por espalhamento. Neste sentido, para o objeto de estudo deste trabalho, foram tidas em conta as pastas/argamassas de cimento frescas, tendo-se realizado ensaios de consistência por espalhamento para avaliar o comportamento destes materiais. Para tal, foram seguidas as instruções que constam na norma EN 1015-3 [CEN, 1999].

Na realização deste ensaio não foi pré-definido um valor objetivo para o valor de coeficiente de espalhamento das pastas/argamassas de cimento, tendo-se fixado o valor de massa de água de acordo com:

- Argamassas: massa de água fixada de acordo com a NP EN 196-1 [IPQ, 2006];
- Pastas: massa de água fixada de acordo com os resultados obtidos no ensaio de início e fim de presa – onde se verifica a percentagem de água na pasta necessária para se obter uma pasta com consistência normal, realizado de acordo com a NP EN 196-3 [IPQ, 2009].

Deste modo, torna-se possível avaliar se existe alguma variação de resultados proveniente da adição crescente do aditivo nas misturas de cimento.

O ensaio de consistência por espalhamento foi realizado num equipamento da *ELE International*, onde se colocou a pasta/argamassa num molde cónico, tendo estas recebido posteriormente, após a remoção do molde, 15 pancadas verticais pela elevação da mesa de espalhamento, caindo livremente a pasta/argamassa de uma determinada altura pela ação da gravidade. Posteriormente, são feitas quatro leituras de diâmetros em diferentes direções, correspondendo o valor da média aritmética destas leituras ao valor de coeficiente de espalhamento. Na Figura 4.10 encontra-se apresentada a mesa de espalhamento utilizada, o molde com a pasta/argamassa, e a pasta/argamassa espalhada após as 15 pancadas referidas. No Anexo C.13 podem ser encontradas mais informações relativamente ao procedimento experimental aplicado.



a) b) c)

Figura 4.10 – Teste de consistência por espalhamento: a) Mesa de espalhamento utilizada; b) molde com a pasta/argamassa; c) pasta/argamassa após as 15 pancadas verticais.

4.5. Caracterização mecânica

A resistência mecânica do cimento é a propriedade que mais define a sua qualidade, dependendo essencialmente do tipo/qualidade do cimento, das condições de amassadura, da preparação dos provetes, da natureza do ensaio escolhido, entre outros [Coutinho, 1988].

A determinação das resistências mecânicas do cimento é avaliada segundo a norma NP EN 196-1, tendo como ensaios preconizados, os de resistência à flexão e compressão. Os ensaios são realizados em provetes de argamassa, contendo uma parte de cimento, três de areia normalizada CEN e meia parte de água, em massa, com uma razão água/cimento de 0.50. São preparados provetes de forma prismática, com dimensões de 40 mm x 40 mm x 160 mm – três para cada idade para a qual se pretende determinar a resistência mecânica. Estes provetes são inicialmente ensaiados à flexão de modo obter-se meios primas para posterior análise à compressão [IPQ, 2006].

Atendendo a que a idade dos provetes é calculada a partir do momento da amassadura do cimento com a água e restantes constituintes da argamassa, no âmbito deste estudo, efetuaram-se ensaios aos 2, 7, 28 e 91 dias, tendo-se seguido os seguintes limites para a determinação das resistências [IPQ, 2006]:

- Ensaios aos 2 dias: 48 h ± 30 min;
- Ensaios aos 7 dias: 7 d ± 2 h;
- Ensaios aos 28 dias e 91 dias: ≥ 28 d ± 8 h.

No Anexo C.14 é possível encontrar informações mais pormenorizadas relativamente aos procedimentos experimentais utilizados com as amostras ao longo da caracterização mecânica das amostras – preparação das argamassas e provetes de cimento, bem como o seu respetivo condicionamento (manuseamento, desmoldagem e conservação).

4.5.1. Resistência à flexão

Para a determinação da resistência à flexão utilizou-se uma máquina *Zwick Roell*, modelo *Toni Technik*, tendo sido utilizados três provetes por cada tipo de argamassa e cada data de ensaio.

Após a colocação do provete na prensa de flexão, com a face do provete rugosa na lateral para não influenciar o contato com os apoios (Figura 4.11a), cada prisma foi ensaiado através da aplicação de uma carga pontual a meio do provete, até se atingir a rotura (Figura 4.11b). Repetiu-se este procedimento para os restantes provetes e conservaram-se os semi-prismas obtidos para o posterior ensaio de compressão. Considerou-se assim a resistência à flexão (em MPa) de cada argamassa como sendo a média aritmética dos valores de resistência à flexão obtida nos três provetes ensaiados. Para se obter informações mais pormenorizadas acerca deste ensaio, deve consultar-se o Anexo C.15.

a) b)

Figura 4.11 – Equipamento utilizado para o ensaio de resistência à flexão, com exemplo de aplicação na Mistura C: a) Colocação do provete com a face lateral (rugosa) para fora; b) Obtenção dos semi-prismas após rotura do provete.

4.5.2. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi feito num equipamento da *Zwick Roell*, modelo *Toni Comp III*. Foram utilizadas as duas metades sobrantes do ensaio de flexão, tendo sido colocado meio provete na prensa de modo a que as faces de contato entre o provete e a prensa fossem aquelas que estivessem mais lisas possíveis (Figura 4.12).

O resultado da resistência à compressão (em MPa) para cada grupo de argamassa obtém-se através da média aritmética dos seis resultados individuais, efetuadas numa série de três provetes. Para se obter informações mais detalhadas acerca deste ensaio, deve consultar-se o Anexo C.16.

Figura 4.12 – Ensaio de resistência à compressão.

4.6. Referências

Banfill, P. F. G., 2006. Rheology of fresh cement and concrete. *Rheology Reviews*, 61-130.

Bertin, E. P., 1975. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis* (2nd Ed.), Plenum Press, New York.

Boer, G. B. J., Weerd, C., Thoenes, D., & Goossens, H. W. J., 1987. Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. *Particle Characterization*, 4, 14-19.

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.

Coutinho, A. S., 1988. *Fabrico e Propriedades do Betão* (2ª Ed.), Vol. I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Coutinho, J. S., 1999. *Agregados para argamassas e betões*. Edições DEC FEUP.

Coutinho, J. S., 2006. *Materiais de Construção 2 – 1ª Parte – Ligantes e caldas*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Ferraris, C. F., 1999. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 104, 461-478.

Ferraris, C. F., Obla, K. H., & Hill, R., 2001. The influence of mineral admixtures on the reology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 31, 245-255.

Graffitti, D. F., 2002. *Avaliação do teor de cal livre em escória de aciaria elétrica*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Guilherme, A., 2006. *Montagem de um espectrómetro portátil para análise de Fluorescência de raios X*, Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2006. NP EN 196-1: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 1: Determinação das resistências mecânicas (3ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2009. NP EN 196-3:2005+A1: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade (4ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2010. NP EN 196-6: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 6: Determinação da finura (2ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2011. DNP CEN/TR 196-4: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 4: Determinação quantitativa dos constituintes (1ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2012. NP EN 197-1 Cimento Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes (2ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2014. NP EN 196-2: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 2: Análise química dos cimentos (4ª Ed.).

Jackson, P. J., 2004. Portland Cement: Classification and Manufacture, em: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (4th Ed.), edited by Peter C. Hewlett, Elsevier Science & Technology Books.

Kippax, P., 2008. Measuring Particle Size Using Modern Laser Diffraction Techniques. *China Coating Journal*, 30-36.

Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), 1979. LNEC E 64 – Cimentos: determinação da massa volúmica.

Langhoff, N., & Simionovici, A., 2006. X-Ray Sources, em *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis* (1st Ed.), edited by Beckhoff, B., Kanngieber, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H., Springer, Germany.

Malvern, 2007a. Mastersizer 2000 User Manual, Malvern Instruments.

Malvern, 2007b. Hydro 2000MU User Manual, Malvern Instruments.

Markowicz, A. A., 2002. X-ray Physics, em: *Handbook of X-Ray Spectrometry: Pratical Spectroscopy Series*, Vol. 29 (2nd Ed.), edited by Grieken, R. E., & Markowicz, A. A., Marcel Dekker Inc., USA.

Neville, A. M., 2002. *Properties of Concrete* (4th Ed.), Pearson Prentice Hall, USA.

Paiva, H., Esteves, L. P., Cachim, P. B., & Ferreira, V. M., 2009. Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with diferente types of water retaining agents. *Construction and Building Materials*, 23, 1141-1146.

Senff, L., Barbaetta, P. A., Repette, W. L., Hotza, D., Paiva, H., Ferreira, V. M., & Labrincha, J. A., 2009. Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments. *Construction and Building Materials*, 23, 3107-3111.

Siqueira, L. V. M., 2008. *Laboratório de Materiais de Construção – I. 1ªParte – Cimento*. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Civil.

Stojanovic, Z., & Markovic, S., 2012. Determination of Particle Size Distributions by Laser Diffraction. *Technics – New Materials*, 21, 11-20.

Vikan, H., 2005. *Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers*. Norwegian University of Science and Technology, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Trondheim.

Wagner, D. T., & Aranha, I. B., 2007. Método para análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz para Bentonita Chocolate. *XV Jornada de Iniciação Científica*, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

CAPÍTULO 5.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com os diferentes tipos de caracterização (química, física e mecânica), sendo também efetuada a sua análise e discussão. Numa primeira fase são apresentadas algumas considerações gerais, tais como a metodologia e organização aplicada ao longo do presente capítulo, seguida pela exposição, análise e discussão dos resultados obtidos no âmbito deste estudo.

5.1. Considerações gerais **65**

5.2. Caracterização química **66**

5.2.1. Perda ao fogo, XRF, Resíduo insolúvel, Cal livre e Cloretos 66

5.2.2. Constituintes do cimento 73

5.3. Caracterização física **75**

5.3.1. Massa volúmica, Blaine, Resíduo de peneiração 75

5.3.2. Distribuição de tamanhos de partícula 76

5.3.3. Tempo de início e fim de presa e expansibilidade 78

5.3.4. Consistência por espalhamento 80

5.4. Caracterização mecânica **81**

5.4.1. Resistência à flexão e compressão 81

5.5. Referências **84**

5.1. Considerações gerais

No capítulo anterior foi apresentada a planificação experimental adotada, assim como os diferentes tipos de caracterização e ensaios efetuados para atingir os objetivos propostos neste trabalho. Finda essa secção, entra-se agora no espaço dos resultados obtidos e respetiva análise e discussão.

Relativamente aos ensaios realizados, estes foram feitos em duplicado, resultando os valores apresentados como médias desses valores, com exceção das resistências mecânicas (testes de flexão e compressão) e consistência por espalhamento. Deste modo, os dados obtidos resultam de duas réplicas com resultados concordantes, tendo-se efetuado a sua média para se obter uma melhor representatividade dos materiais em estudo, uma vez que estes apresentam alguma heterogeneidade. Os resultados são apresentados sob a forma de tabelas e gráficos e, quando aplicável, é feito um tratamento estatístico específico de acordo com os resultados obtidos na elaboração deste estudo. Adicionalmente, em situações apropriadas, os dados obtidos são comparados com valores pertencentes ao histórico do CPS.

Interessa também salientar que, quando possível, os valores obtidos são também comparados e enquadrados com os resultados obtidos por outros investigadores em estudos cujo objetivos se encontrem em sintonia com o presente trabalho.

5.2. Caracterização química

5.2.1. Perda ao fogo, Resíduo insolúvel, XRF, Cal livre e Cloretos

Nas Figuras 5.1 e 5.2 e Tabela 5.1 apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios de perda ao fogo, resíduo insolúvel, fluorescência de raios-X (XRF) (apenas são expostos os compostos maioritários, razão pela qual o somatório dos diferentes compostos não perfez os 100%), cal livre e cloretos, relativamente às matérias-primas e aditivo, bem como das misturas de cimento em estudo, expressos em percentagem mássica (%).

Na tabela referida apresenta-se também a variação obtida relativamente ao resultado entre o Branco (mistura sem adição do aditivo), e as Misturas C, E e F, correspondentes a 3, 5 e 10% de substituição parcial, respetivamente. Para tal, recorreu-se à seguinte expressão:

$$\text{Variação observada (\%)} = \left(\frac{\text{Mistura com substituição parcial} - \text{Branco}}{\text{Branco}}\right) \times 100 \qquad (5.1)$$

Salienta-se ainda que na Tabela 5.1 constam também os valores do histórico do CPS, em termos de valores médios, máximos e mínimos, relativamente aos parâmetros em questão.

No Anexo D.1 é possível encontrar mais informações relativamente aos resultados obtidos referentes a estes ensaios, incluindo os valores obtidos para as duas réplicas efetuadas.

Perda ao fogo e Fluorescência de raios-X

Pela observação da Tabela 5.1, relativamente às matérias-primas e aditivo, é possível constatar que o aditivo em estudo é composto maioritariamente por SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 (cerca de 88.69% do total), apresentando uma quantidade reduzida de CaO. Deste modo, seria expetável que à medida que se aumentasse a percentagem de substituição parcial do cimento, *i.e.*, diminuição da utilização de clinquer e calcário que possuiem elevadas percentagens de óxido de cálcio, as percentagens dos três primeiros compostos referidos aumentasse nas misturas, enquanto a de CaO diminuiria. Adicionalmente, verifica-se também que o aditivo possui maior quantidade de álcalis (K_2O e Na_2O) e menor de SO_3, o que faz com que também fosse possível esperar resultados e variações interessantes ao longo da análise das diferentes misturas resultantes da adição crescente do aditivo em estudo. Interessa ainda salientar que, relativamente aos álcalis, dever-se-ia ter feito a sua deteção/quantificação por absorção atómica e não por pérola, permitindo desta forma que fosse possível obter resultados mais rigorosos. Contudo, devido ao curto espaço de tempo para efetuar todas as análises, tal não foi possível. Assim, em termos de compostos químicos, é possível constatar que os referidos anteriormente – SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, SO_3, são aqueles onde se devem centrar atenções na busca de indicadores da utilização crescente do aditivo em estudo.

Tabela 5.1 – Caracterização química média, em termos de perda ao fogo, resíduo insolúvel, composição por fluorescência de raios-X, cal livre e cloretos, referentes às matérias-primas, aditivo e misturas de cimento.

Amostra		Valores expressos em % mássica											
		Perda ao fogo	RI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO Total	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	CaO livre	Cl^-
Matérias-primas e aditivo													
Clinquer		0.49	0.06	20.16	5.34	3.25	64.33	2.36	1.79	1.33	0.16	2.03	0.04
Gesso		18.48	12.41	9.12	2.74	1.26	27.76	1.40	37.24	0.55	0.02	-	0.00
Calcário		42.92	0.34	0.41	0.14	0.10	55.21	0.27	0.07	0.03	0.00	-	0.00
Aditivo		2.68	33.23	54.98	20.81	12.90	3.64	1.87	0.25	1.84	1.59	-	0.00
Branco e Misturas													
Branco		4.75	1.81	18.47	5.04	2.99	60.81	2.18	3.49	1.29	0.10	1.94	0.03
A		4.67	2.51	18.76	5.10	3.08	60.22	2.17	3.46	1.32	0.11	1.94	0.03
B		4.68	3.36	19.16	5.38	3.11	59.68	2.18	3.42	1.29	0.13	1.87	0.03
C		4.73	4.18	19.51	5.44	3.19	58.89	2.17	3.36	1.31	0.15	1.87	0.03
D		4.68	5.15	19.92	5.57	3.26	58.44	2.16	3.34	1.31	0.17	1.87	0.03
E		4.71	6.09	20.27	5.78	3.32	57.86	2.16	3.30	1.32	0.27	1.81	0.03
F		4.59	10.23	22.22	6.50	3.68	55.10	2.15	3.12	1.35	0.24	1.69	0.03
Histórico do CPS													
Histórico	Média	4.67	2.30	18.57	5.16	3.00	60.85	2.09	3.39	1.30	0.11	1.71	0.05
	Máx.	5.54	4.25	19.29	5.46	3.11	61.68	2.26	3.70	1.37	0.14	3.00	0.06
	Mín.	4.07	0.72	17.84	4.92	2.91	59.45	1.86	3.02	1.17	0.08	1.12	0.04
Variação													
Branco – C		0	132	6	8	7	- 3	- 1	- 4	2	53	- 4	1
Branco – E		- 1	237	10	15	11	- 5	- 1	- 5	3	184	- 7	0
Branco – F		- 3	466	20	29	23	- 9	- 1	- 11	5	153	- 13	- 5

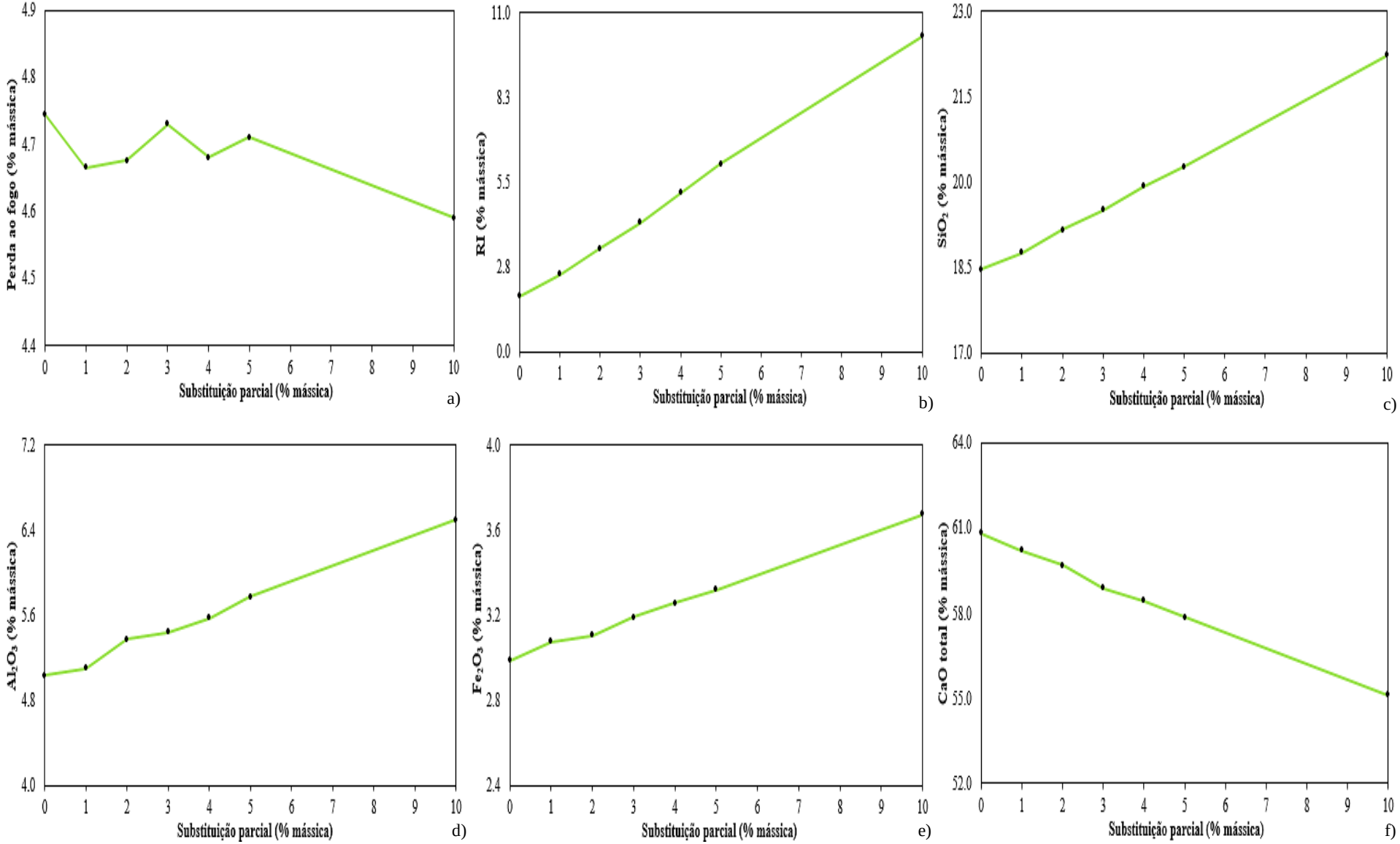


Figura 5.1 – Caracterização química das misturas de cimento: a) Perda ao fogo; b) RI; c) SiO_2; d) Al_2O_3; e) Fe_2O_3; f) Cao total.

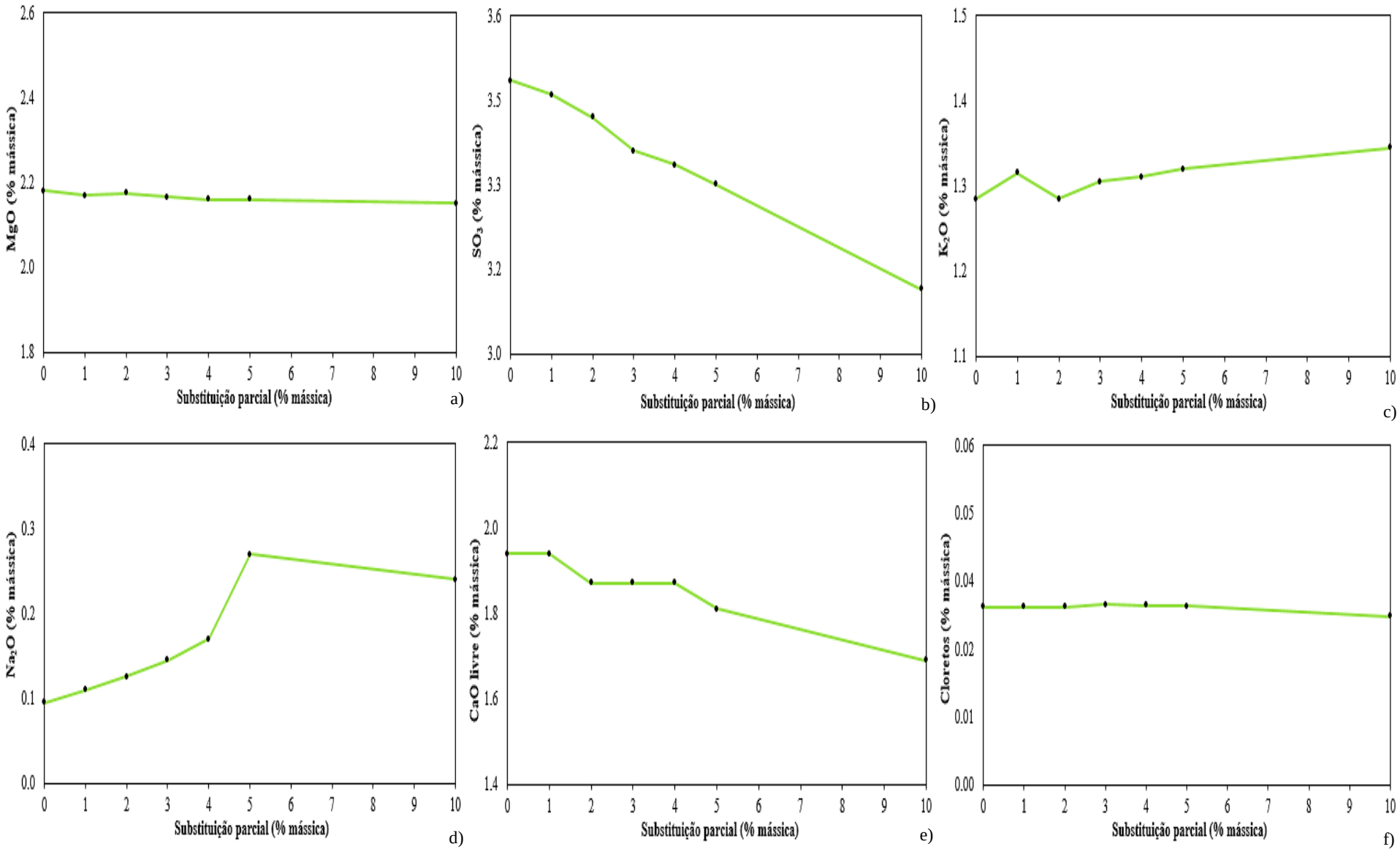


Figura 5.2 – Caracterização química das misturas de cimento: a) MgO; b) SO_3; c) K_2O; d) Na_2O; e) CaO livre; f) Cloretos.

Relativamente à perda ao fogo, em termos de matérias-primas e aditivo, o clinquer apresenta o menor valor (0.49%), seguido pelo aditivo (2.68%), gesso (18.48%) e *filler* calcário (42.92%). Interessa ter também em atenção que a maior parte da perda ao fogo, obtida na mufla por calcinação a cerca de 950ºC, se deve ao dióxido de carbono que se liberta na reação de decomposição do carbonato de cálcio, bem como à água que se evapora do gesso. Neste sentido, verificou-se que os valores obtidos para este parâmetro se mantiveram praticamente constantes ao longo das misturas – com variação máxima de 3%, apresentado-se o valor máximo e mínimo nos extremos das misturas, Branco (4.75%) e Mistura F (4.59%), respetivamente (Figura 5.1a).

Com a adição crescente do aditivo, houve uma diminuição gradual da massa de cimento utilizada, resultando assim numa consequente diminuição do valor da perda ao fogo. De acordo com a norma NP EN 197-1, o valor máximo permitido de perda ao fogo situa-se nos 5% (ver Anexo A), verificando-se que os valores obtidos se encontram dentro do exigido pela legislação em vigor.

Em termos de análise elemental por fluorescência de raios-X das Misturas preparadas, e tal como seria expetável pela análise feita anteriormente às matérias-primas e aditivo, existem cinco[27] compostos a ter em atenção, nomeadamente: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cao total e SO_3 (Figuras 5.1c – f e Figura 5.2b).

Verificaram-se aumentos consideráveis na percentagem de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 – máximos de variação de 20, 29 e 23% entre Branco e Mistura F, respetivamente, enquanto na percentagem de CaO total e SO_3 se obtiveram diminuições – máximos de 9 e 11% entre Branco e Mistura F, respetivamente, resultantes da adição crescente do aditivo.

Relativamente aos valores de MgO e K_2O, não foi possível observar nenhuma variação considerável, tendo-se obtido resultados praticamente constantes em todas as Misturas. Obteve-se uma diminuição máxima de 1% referente ao óxido de magnésio e um aumento máximo de 5% referente ao óxido de potássio (Figuras 5.2a e c).

Resíduo insolúvel, Cal livre e Cloretos

Atendendo aos valores apresentados na Tabela 5.1 é possível verificar que o resíduo insolúvel do aditivo (33.23%) e do gesso (12.41%) apresenta valores muito superiores aos do *filler* calcário (0.34%) e clinquer (0.06%), constatando-se desde já que o resíduo insolúvel que é obtido nos ensaios das diferentes misturas se deverá, principalmente, a estes dois compostos.

O resíduo insolúvel corresponde à fração do cimento que não é solúvel ao ataque do ácido clorídrico, representando, em grande parte, a sílica remanescente que não reagiu durante a etapa de clinquerização. Neste sentido, verifica-se que à medida que a percentagem do aditivo aumenta nas misturas em estudo, o resíduo insolúvel aumenta consideravelmente – variações de 132, 237 e 466% entre os valores obtidos entre o Branco e as Misturas C, E e F,

[27] Poderia ter-se em atenção também à quantidade de Na_2O, uma vez que mostrou variações de 53, 184 e 153% entre os valores obtidos entre o Branco e as Misturas C, E e F, respetivamente. Contudo, devido ao tratamento moroso que seria necessário para obter a quantidade de Na_2O por absorção atómica, não foi dada grande importância ao composto referido.

respetivamente, fazendo com que este parâmetro possa ser um bom indicador da presença do aditivo em estudo. No entanto, o facto deste ensaio ser moroso (tempo superior a 4 horas), faz com que não se torne uma solução para colmatar o objetivo principal definido no âmbito deste trabalho. Salienta-se ainda que as normas em vigor em Portugal limitam o teor de resíduo insolúvel em cerca de 5% (ver Anexo A), verificando-se que apenas o Branco e as Misturas A, B e C (% de aditivo ≤ 3%) se encontram dentro da gama aceitável por esta especificação.

Relativamente ao ensaio de determinação de cal livre das diferentes misturas – óxido de cálcio que não reagiu no forno de clinquerização, verifica-se que este parâmetro foi diminuindo com o aumento da percentagem de utilização de aditivo (Figura 5.2e), tendo-se situado o valor máximo e mínimo nos extremos das misturas, Branco (1.94%) e Mistura F (1.69%), respetivamente. Tal situação pode ser explicada pela menor utilização de clinquer em cada mistura, bem como pela menor percentagem de CaO no aditivo em estudo.

Por fim, no que diz respeito à determinação do teor de cloretos (Figura 5.2f), os resultados obtidos não permitiram tirar qualquer ilação, uma vez que estes permaneceram praticamente inalterados, não havendo qualquer efeito considerável resultante da adição do aditivo nas misturas em estudo.

Tratamento estatístico

A análise por regressão linear foi feita com o objetivo de verificar a existência de uma relação funcional entre as variáveis dependentes (composição) e a percentagem de aditivo nas misturas de cimento. Na Tabela 5.2 encontram-se apresentadas as equações das retas obtidas para as diferentes variáveis, assim como os respetivos coeficientes de determinação (R^2). No Anexo D.1 encontram-se os gráficos de suporte a esta análise.

Tabela 5.2 – Caracterização química das misturas de cimento: análise por regressão linear simples, onde y = variável de composição; x = % mássica de substituição parcial do clinquer por aditivo.

Variável dependente	Regressão linear (y =)	R^2
Perda ao fogo	- 0.0114x + 4.7258	0.5418
Resíduo insolúvel	0.8531x + 1.7124	0.9992
SiO_2	0.3784x + 18.4040	0.9993
Al_2O_3	0.1487x + 5.0111	0.9928
Fe_2O_3	0.0684x + 2.9851	0.9973
CaO Total	- 0.5716x + 60.754	0.9982
MgO	- 0.0029x + 2.1759	0.8642
SO_3	- 0.0376x + 3.4878	0.9957
K_2O	0.0054x + 1.2898	0.7434
Na_2O	0.0167x + 0.1052	0.6922
Cal livre	- 0.0255x + 1.9466	0.9597
Cloretos	- 0.0002x + 0.0319	0.5983

Da análise dos coeficientes de determinação da Tabela 5.2 é possível verificar que se obtiveram relações lineares entre algumas variáveis. As variáveis dependentes em que se obteve maior linearidade são: RI, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO total e SO_3. Deste modo, é possível constatar que as variáveis onde se obteve maior linearidade, foram aquelas onde se obtiveram resultados mais promissores. Salienta-se ainda que as variáveis onde não se obteve lineariedade, dificilmente serão passíveis de implementar algum sistema de controlo referente à utilização do aditivo em estudo.

Comparação com o histórico de valores do CPS

Na Tabela 5.1 também se encontra apresentado o histórico de valores do CPS, sendo expostos os valores médios, máximos e mínimos, referentes às correspondentes variáveis apresentadas na tabela referida. Deste modo, verifica-se que:

- Perda ao fogo: os valores obtidos encontram-se próximos do valor médio do histórico;
- RI: o valor médio do histórico é concordante com valores do Branco e Mistura A, enquanto o valor máximo está próximo dos obtidos para as Misturas C e D;
- SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3: os valores médios são concordantes com os obtidos no Branco e Mistura A, enquanto os valores máximos se aproximam dos valores das Misturas B e C, para o dióxido de silício e óxido de alumínio, e Misturas C e D, para o óxido de ferro;
- CaO total: o valor médio corresponde ao Branco, enquanto o mínimo é similar ao das Misturas B e C, confirmando-se o aumento da percentagem de aditivo (mais pobre em CaO);
- MgO e K_2O: os valores médios, máximos e mínimos do histórico de valores do CPS cobrem a gama de valores obtidos para as misturas, não sendo possível retirar grandes conclusões destes parâmetros, tal como havia sido referido anteriormente;
- Na_2O: o valor médio do histórico corresponde ao Branco, enquanto o valor máximo se aproxima dos das Misturas B e C. Contudo, tal como já referido, para se obter valores mais rigorosos por absorção atómica seria necessário um período de tempo mais longo;
- SO_3: o valor médio do histórico é similar aos valores das Misturas B e C, enquanto o valor mínimo se aproxima do valor da Mistura F;
- CaO livre e Cloretos: os valores do histórico do CPS apresentam uma gama que cobre os valores obtidos nas misturas, não sendo possível retirar grandes conclusões com base nestas variáveis.

Sistema ternário: SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3

Como forma de responder ao objetivo principal do trabalho, e atendendo aos valores obtidos nos ensaios de fluorescência de raios-X, verifica-se que o sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 é um indicador muito sensível à percentagem de aditivo adicionada, podendo este sistema ser usado para estimar a percentagem de incorporação do aditivo no cimento. Contudo, deve ter-se em atenção que algumas variações nestes valores podem ser devidas à elevada heterogeneidade das matérias-primas utilizadas, tais como o gesso ou o *filler* calcário.

Na Tabela 5.3 encontram-se apresentados os valores do somatório do sistema ternário referido, acompanhado pelo histórico de valores do CPS (para a mesma soma). É também apresentado um outro sistema ternário (SiO_2, Al_2O_3 e CaO), bem como um sistema quaternaário (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e CaO).

Tabela 5.3 – Sistemas de compostos avaliados em conjunto, com comparação com o histórico de valores do CPS.

Amostra	SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3			SiO_2+Al_2O_3+Fe_2O_3+CaO			SiO_2+Al_2O_3+CaO		
Branco	26.49	Histórico		87.30	Histórico		84.31	Histórico	
A	26.94	Média	26.72	87.15	Média	87.57	84,08	Média	84,58
B	27.64	Máximo	27.86	87.32	Máximo	89.54	84,21	Máximo	86,43
C	28.14	Mínimo	25.67	87.03	Mínimo	85.12	83,84	Mínimo	82,21
D	28.74			87.18			83.93		
E	29.37			87.23			83.91		
F	32.39			87.49			83.81		

Pela observação da Tabela 5.3 verifica-se o somatório do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 do Branco para a Mistura E variou de 26.49 para 29.37% (aumento de cerca de 10.9%) e para 32.39% na Mistura F (aumento de cerca de 22.3%). Comparando estes valores com os médios, máximos e mínimos do histórico do CPS, verifica-se uma utilização de 1 – 3% (Misturas A a C) conduz a uma gama de valores entre o valor médio e máximo do CPS. Quando este sistema ternário atinge os 28%, é um indicador da utilização do aditivo em estudo (pelo menos até 3% estaria a ser adicionado). Efetuando uma abordagem semelhante, mas incoporando a percentagem de CaO (sistema quaternário) ou substituindo o Fe_2O_3 por CaO, não é possível obter gamas de valores interessantes tendo em vista o objetivo do trabalho.

5.2.2. Constituintes do cimento

A determinação quantitativa dos constituintes do cimento permite avaliar o teor de adições calcárias, adições siliciosas, escórias e clinquer, sendo este último calculado por diferença dos outros constituintes, tal como referido na Secção 4.3.6. Neste sentido, através da realização deste ensaio, torna-se possível verificar/confirmar se as misturas efetuadas laboratorialmente foram de facto preparadas de forma correta. Na Tabela 5.4 encontram-se os valores obtidos para os consituintes das misturas efetuadas, numa base sem gesso (regulador de presa).

Tabela 5.4 – Determinação dos constituintes das misturas de cimento.

Amostra	Clinquer	*Filler* calcário	*Filler* silicioso	% de aditivo	Somatório
Branco	88.9	8.8	2.3	0.0	100
A	88.2	8.7	3.2	0.9	100
B	87.2	8.5	4.2	1.9	100
C	86.3	8.6	5.1	2.8	100
D	85.3	8.4	6.3	4.0	100
E	84.4	8.4	7.2	4.9	100
F	79.7	8.0	12.3	10.0	100

Pela observação da tabela referida, torna-se possível verificar que os valores obtidos para a percentagem de aditivo são concordantes com as misturas efetuadas, confirmando-se que estas foram de facto elaboradas de forma correta. Salienta-se ainda que para o cálculo desta percentagem, subtraiu-se ao valor do teor de *filler* silicioso obtido nas diferentes misturas, o valor obtido para o Branco – mistura sem adição do aditivo em estudo.

A partir da realização deste ensaio também se verificou que o valor correspondente ao valor da pesagem do filtro+amostra filtrada com HNO_3 é ligeiramente superior ao valor obtido no ensaio de determinação do resíduo insolúvel da correspondente amostra, podendo ser um possível indicador da presença do aditivo tal como o próprio RI (Tabela 5.5). A variação apresentada na Tabela 5.5 é calculada pela seguinte equação:

$$\text{Variação (\%)} = \left(\frac{\text{Resíduo ácido } HNO_3 - \text{Resíduo insolúvel}}{\text{Resíduo insolúvel}}\right) \times 100 \qquad (5.2)$$

Tabela 5.5 – Comparação entre o resíduo após ataque ácido com HNO_3 e o resíduo insolúvel e respetiva variação.

Amostra	Resíduo ácido HNO_3 (%)	Resíduo insolúvel (%)	Variação (%)
Branco	2.07	1.81	14
A	2.85	2.51	14
B	3.83	3.36	14
C	4.63	4.18	11
D	5.64	5.15	10
E	6.52	6.09	7
F	11.11	10.23	9

Pela observação da Tabela 5.5 verifica-se que com o crescente aumento do aditivo nas diferentes misturas, o resíduo ácido do ataque com HNO_3 aumenta consideravelmente, tal como o RI, obtendo-se diferenças entre estes valores, entre 7 e 14%.

Deste modo, a relação encontrada entre o resíduo ácido do ataque com HNO_3 e o resíduo insolúvel, permite de facto ser um indicador da presença do aditivo. Contudo, e tal como o próprio ensaio de determinação do RI, o tempo necessário para se obter o resíduo ácido referido é muito moroso (cerca de 4 a 5 horas). Neste sentido, para que fosse possível utilizar esta relação para responder ao objetivo principal deste trabalho, seria necessário estudar uma forma de otimizar as diferentes etapas do processo de obtenção deste valor, nomeadamente: passagem pelo peneiro, pré-peparação da amostra na estufa, ataque ácido, filtração e secagem do filtro.

Interessa ainda salientar que este ensaio se apresenta, aparentemente, insensível em percentagens de utilização de aditivo menores.

5.3. Caracterização física

5.3.1. Massa volúmica, Blaine e Resíduo de peneiração

Na Tabela 5.7 encontram-se apresentados os valores obtidos para os ensaios de determinação da massa volúmica (kg m^{-3}), blaine (m^2 kg^{-1}) e resíduo de peneiração (%), referentes ao aditivo e misturas de cimento. Na tabela referida apresenta-se também a variação observada nas misturas de cimento face ao valor obtido para o Branco (referência), tendo-se recorrido à equação 5.1 (ver Secção 5.2.1).

No Anexo D.2 é possível encontrar mais informações relativamente aos resultados obtidos nestes ensaios, incluindo uma representação dos dados obtidos em formato gráfico.

Tabela 5.6 – Caracterização física, em termos de massa volúmica, blaine e resíduo de peneiração (valores médios), referente ao aditivo e misturas de cimento.

Amostra	Massa volúmica (kg m^{-3})		Blaine (m^2 kg^{-1})		Resíduo de peneiração 45 µm (%)	
	Média	Variação (%)	Média	Variação (%)	Média	Variação (%)
Aditivo	2330	- 25.0	280	- 27.9	19.7	301.0
Branco	3105	0.0	388	0.0	4.9	0.0
Mistura A	3090	- 0.5	380	- 2.2	5.0	2.0
Mistura B	3090	- 0.6	387	- 0.3	5.2	5.1
Mistura C	3060	- 1.4	407	4.8	5.2	5.1
Mistura D	3060	- 1.4	419	7.8	5.4	10.2
Mistura E	3045	- 1.9	422	8.7	5.6	14.3
Mistura F	3005	- 3.2	412	6.2	6.2	26.5

Pela observação da Tabela 5.7 verifica-se que a massa volúmica do aditivo é muito menor que a do Branco (cerca 25% menor). Constata-se também que a massa volúmica das misturas de cimento vai diminuindo à medida que aumenta a percentagem de susbstituição parcial de cimento, obtendo-se uma diminuição máxima de 3.2% no caso da Mistura F. Esta situação é explicada pelo facto do aditivo possuir uma menor massa volúmica que o Branco, tal como referido. Tal constatação é concordante com a literatura. Adicionalmente, e de acordo com Coutinho (1988), o conhecimento da massa volúmica permite detetar a existência de material inerte no cimento, podendo mesmo indicar se este foi ou não adulterado, mal cozido, ou ainda parcialmente adulterado. Estes aspetos encontram-se associados a valores de massas volúmicas inferiores a 3050 kg m^{-3}. Assim, verifica-se que as misturas de cimento em estudo encontram-se maioritariamente acima do valor referido.

Uma das operações que mais consomem energia no processo de fabrico do cimento corresponde à moagem do clinquer com os restantes materiais adicionados (ver Secção 2.2.4). Neste sentido, a finura do cimento, no domínio da indústria cimenteira, é usualmente definida de duas formas distintas: pelo valor da superficie específica (método Blaine) e, alternativamente, pelo tamanho máximo do grão, retido na operação de peneiração.

Uma vez que as reações de hidratação do cimento começam à superfície dos grãos de cimento, o material disponível para reagir corresponde à área total da superfície dos grãos de cimento, correspondendo a uma maior finura do cimento, um valor de Blaine superior. Deste modo, a velocidade de hidratação depende da finura do cimento, podendo facilitar o processo referido e a obtenção de melhores resistências mecânicas [Neville, 2002; Coutinho, 2006]

Neste contexto, relativamente aos resultados obtidos no ensaio de determinação da área de superfície específica pelo método Blaine, estes também seguem a mesma tendência da massa volúmica entre o aditivo e o Branco, *i.e.*, o valor de Blaine do aditivo é muito menor do que o do Branco (cerca de 28% menor). O cenário oposto ocorreu ao longo da análise das misturas de cimento – com excepção das Misturas A e B, tendo-se verificado aumentos de 4.8% (Mistura C) até 8.7% (Mistura E) no valor de Blaine.

O aumento anterior não parece consistente, mas interessa salientar que, tal como referido na Secção 4.4.2, o valor de Blaine do aditivo foi calculado com uma metodologia de tentativa-erro, com base na calibração do equipamento, uma vez que a porosidade deste é diferente da do cimento. Deste modo, não é a forma mais correta de cálculo e acarreta consigo possíveis erros associados. Também na literatura encontramos corroboração para este aspeto, sendo indicado que o método Blaine não é aplicável a pós muito mais finos que o cimento Portland e, portanto, é preferível a utilização de métodos de adsorção de gás, em geral de azoto (BET).

Por fim, pela análise da Tabela 5.7, relativamente aos resultados referentes ao ensaio de determinação do resíduo de peneiração, verifica-se que o aditivo possui um valor muito superior ao Branco (301%). Tal aspeto pode ser derivado do facto do aditivo ter sido utilizado tal qual foi recebido, *i.e.*, sem qualquer tipo de tratamento físico, apresentando, aparentemente, uma maior distribuição de tamanhos. Deste modo, à medida que se aumenta a percentagem de substituição de cimento pelo aditivo, a finura das diferentes misturas vai diminuindo, tornando as amostras "mais grossas", o que pode ter efeitos negativos sobre as resistências mecânicas. Obtiveram-se variações numa gama de 2.0 (Mistura A) a 26,5% (Mistura F).

5.3.2. Distribuição de tamanhos de partícula

Na Figura 5.3 encontram-se apresentados os resultados da determinação da curva de distribuição de tamanhos de partícula referentes ao Branco, Aditivo, Mistura E (5%) e Mistura F (10%). Por sua vez, na Tabela 5.7 são exibidos os diâmetros que correspondem à distribuição acumulada nos teores de 10%, 50% e 90%, o $d_{4/3}$, assim como a área específica calculada pelo equipamento, entre outros parâmetros. Interessa salientar que os parâmetros d_{10}, d_{50} e d_{90} correspondem ao valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 10, 50 e 90% da amostra, respetivamente, enquanto o $d_{4/3}$ é relativo ao valor do diâmetro médio pesado em volume.

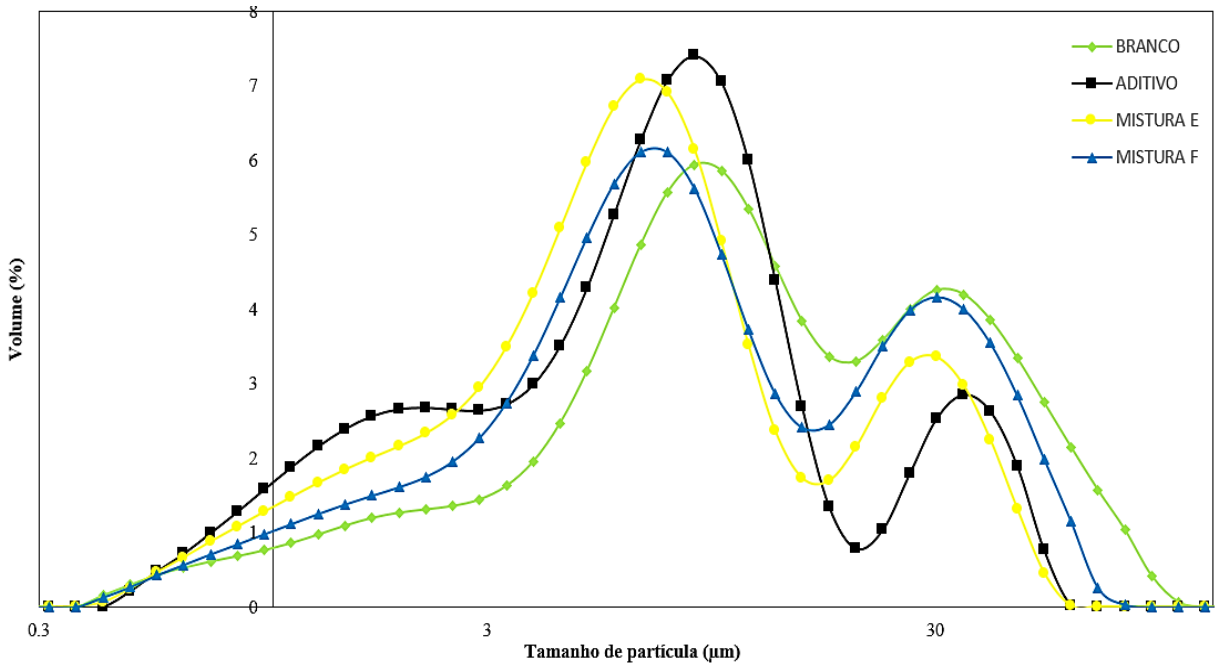


Figura 5.3 – Curvas de distribuição de tamanhos de partícula referentes ao Branco, Aditivo e Misturas E e F.

Pela observação das curvas de distribuição granulométrica verifica-se que o aditivo possui maior percentagem de partículas finas na gama até 3 µm, enquanto o Branco é aquele que possui maior percentagem de partículas maiores (pico situado na gama dos 30 µm). Deste modo, caso o aditivo tivesse sido moído tal como o Branco foi, os resultados observados talvez não fossem assim tão diferentes dos obtidos, uma vez que o aditivo já possui uma maior percentagem de partículas mais finas do que o Branco. Este aspeto também é corroborado pelos valores de áreas específica obtidas neste ensaio. Quanto maior o teor de partículas finas na amostra, maior será a sua área de superfície específica. Neste sentido, por ordem decrescente, em termos de teor de finos, o aditivo é aquele que apresenta maior área específica (1530 m^2 kg^{-1}), seguido pela Mistura E, Mistura F e, por fim, o Branco (1020 m^2 kg^{-1}), que possui menor teor deste tipo de partículas. Interessa também realçar que os valores de área específica obtidos pelo granulómetro laser são muito diferentes dos obtidos pelo método Blaine, uma vez que utilizam princípios totalmente diferentes. No caso do método Blaine, salienta-se ainda que, tal como já foi referido, este não é um método muito rigoroso.

Tabela 5.7 – Dados obtidos da análise de distribuição de tamanhos de partícula (Figura 5.3).

Amostra	Valores médios (µm)				$\frac{d_{90}-d_{10}}{d_{50}}$	$\frac{d_{90}}{d_{10}}$	Área específica (m^2 kg^{-1})	Modas (%)	
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	$d_{4/3}$				1ºMáx.	2ºMáx.
Aditivo	1.5	7.6	31.4	11.2	3.9	20.8	1530	7.4	2.9
Branco	2.5	12.0	48.1	19.8	3.8	19.4	1020	5.9	4.3
Mistura E	1.7	7.0	30.6	11.3	4.1	18.0	1450	7.1	3.4
Mistura F	2.0	8.7	39.6	15.4	4.3	19.3	1220	6.1	4.2

Pela análise da Tabela 5.7 também se pode retirar que o tamanho médio de partículas do Aditivo e Branco, em termos de volume ($d_{4/3}$), se situa em 11.2 e 19.8 µm, respetivamente. Os resultados obtidos da curva de distribuição de tamanhos de partícula também revelaram que as amostras apresentam elevada uniformidade (rácio d_{90}/d_{10} elevado, desde 18.0 até 20.8) e uma distribuição larga (rácio $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ baixo, desde 3.8 até 4.3). Pela observação da tabela referida também se constata que se obtiveram distribuições bimodais. No Anexo D.3 é possível encontrar mais informações relativamente aos ensaios realizados para cada amostra em estudo, incluindo o desvião-padrão associado a cada teste.

5.3.3. Tempo de início e fim de presa e expansibilidade

Na Tabela 5.8 encontram-se apresentados os valores obtidos para os ensaios de determinação do início e fim de presa (min), incluindo a percentagem de água na pasta e expansibilidade, referentes às misturas de cimento. Na tabela referida apresenta-se também a variação observada face ao valor obtido para o Branco (referência), tendo-se recorrido à equação 5.1 (ver Secção 5.2.1).

No Anexo D.4 é possível encontrar mais informações relativamente aos resultados obtidos referentes a estes ensaios, incluindo as pesagens efetuadas na preparação da pasta de cimento, o desvio-padrão associado a cada um dos ensaios, bem como a representação dos dados obtidos em formato gráfico.

Tabela 5.8 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de tempo de início e fim de presa, percentagem de água na pasta e expansibilidade (valores médios).

Amostra	Tempo de presa					Expansibilidade	
	Início (média) (min)	Variação (%)	Fim (média) (min)	Variação (%)	% Água na pasta	Média (mm)	Variação (%)
Branco	170	0	225	0	30.3	2.0	0
Mistura A	170	0	220	- 2	30.3	2.0	0
Mistura B	170	0	225	0	30.2	0.3	- 88
Mistura C	168	- 1	223	- 1	30.2	0.1	- 94
Mistura D	155	- 9	203	- 10	30.2	0.5	- 75
Mistura E	158	- 7	208	- 8	30.2	0.5	- 75
Mistura F	180	6	225	0	30.1	0.5	- 75

Tal como referido na Secção 2.3.1, para retardar a reação do C_3A com a água – que leva a uma presa rápida ou instantânea, é necessário adicionar um sulfato ao cimento, sendo o gesso o regulador de presa que desempenha essa função. Neste sentido, pela observação da Tabela 5.8, constata-se que a um aumento da percentagem de substituição de cimento corresponde um início de presa mais rápido, *i.e.*, um menor tempo de presa, com excepção da Mistura F, tendo-se obtido uma diminuição máxima de 9% face ao resultado do Branco. Também o tempo de fim de presa seguiu a tendência do início de presa, tendo-se verificado uma maior variação na mesma Mistura, a D, com uma diminuição 10%.

O gesso adicionado – regulador de presa, é constituído essencialmente por SO_3 (Tabela 5.1), sendo aceite que é neste composto que se devem centrar as atenções relativamente aos resultados obtidos neste ensaio. Deste modo, é possível afirmar que a diminuição do tempo de início de presa se encontra relacionada com a diminuição do teor de SO_3 nas misturas ensaiadas, tal como revelou a análise elemental efetuada por fluorescência de raios-X (ver Secção 5.2.1). Como o teor referido vai diminuindo, o tempo de início de presa correspondente é menor, o que resulta num cenário menos desejável, uma vez que existe um menor período de tempo de trabalhabilidade adequada. O cenário descrito não vai de encontro aos resultados obtidos na literatura. Contudo, a composição do aditivo, dos estudos referidos, difere na percentagem de SO_3 (*i.e.*, 0.25% do presente trabalho vs ~ 2.25%), podendo-se assim explicar a inversão de resultados encontrada.

Relativamente à percentagem de água na pasta, necessária para a obtenção de uma pasta com consistência normal, esta manteve-se praticamente constante, tendo-se verificado contudo uma ligeira diminuição da necessidade de água com o aumento da percentagem de aditivo nas misturas. Neste caso, o cenário descrito foi também obtido noutros estudos.

Por fim, também pela observação da Tabela 5.8, referente aos resultados obtidos do ensaio de determinação de expansibilidade, é possível verificar que o aumento da percentagem de utilização do aditivo teve como consequência uma diminuição da expansibilidade, tendo-se obtido uma variação negativa máxima de 94% entre o Branco e a Mistura C. Salienta-se ainda que os resultados obtidos se encontram muito distantes do valor limite de 10 mm, imposto pela legislação em vigor, mais concretamente a norma NP EN 196-3.

A expansibilidade pode depender de diversos fatores, tal como referido na Secção 4.4.6. Contudo, o ensaio realizado apenas permite detetar a expansibilidade provocada pelo óxido de cálcio livre [Neville, 2002; Coutinho, 2006; Siqueira, 2008]. Neste sentido, quando o cimento contém quantidades consideráveis de cal livre (CaO livre), e atendendo a que este óxido se hidrata de forma extremamente lenta e numa fase posterior ao endurecimento do material, este aumenta de volume, conduzindo a expansões indesejáveis e tensões internas que podem levar à criação de microfissuras e possível desagregação completa do material.

Deste modo, considerando os aspetos referidos e consultando a Tabela 5.1, verifica-se que o cal livre se mantém constante entre o Branco e a Mistura A, diminuindo posteriormente com o aumento de percentagem de aditivo, *i.e.*, aumento da substituição de clinquer. Consequentemente, como ocorre uma diminuição do teor de óxido de cálcio livre, obtém-se por sua vez uma diminuição da expansibilidade de acordo com a tendência referida. Salienta-se que foram obtidos resultados semelhantes na literatura.

5.3.4. Consistência por espalhamento

Na Tabela 5.9 encontram-se apresentados os valores obtidos para os ensaios de determinação do coeficiente de espalhamento das pastas e argamassas de cimento, bem como os desvio-padrões associados a cada um dos ensaios. Na tabela referida apresenta-se também a variação observada face ao valor obtido para o Branco (referência), tendo-se recorrido à equação 5.1 (ver Secção 5.2.1).

No Anexo D.5 é possível encontrar mais informações relativamente aos resultados obtidos nestes ensaios, incluindo as pesagens efetuadas na preparação das pasta e argamassas de cimento, as diferentes medições efetuadas, assim como a representação dos dados obtidos em formato gráfico.

Tabela 5.9 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de coeficiente de espalhamento médio, desvio-padrão e variação observada.

Amostra	Pasta			Argamassa		
	Coeficiente de espalhamento médio (mm)	DP	Variação (%)	Coeficiente de espalhamento médio (mm)	DP	Variação (%)
Branco	159.3	0.581	0	185.1	0.736	0
Mistura A	161.4	0.598	1	187.7	0.885	1
Mistura B	162.1	0.783	2	189.1	0.549	2
Mistura C	164.8	0.964	3	195.6	0.771	6
Mistura D	163.6	0.922	3	197.7	0.986	7
Mistura E	163.5	0.942	3	197.9	0.929	7
Mistura F	165.5	1.004	4	201.2	1.243	9

Pela observação da Tabela 5.9, verifica-se que o valor do coeficiente de espalhamento médio das pastas e argamassas de cimento aumentam linearmente com o aumento do teor de substituição do cimento de acordo com as equações 5.3 e 5.4, respetivamente (ver Anexo D.5), onde x corresponde à percentagem de substituição do aditivo[28].

$$\text{Espalhamento (mm)} = 0.8564x + 160.31; \qquad R^2 = 0.6775 \qquad (5.3)$$

$$\text{Espalhamento (mm)} = 2.8720x + 185.01; \qquad R^2 = 0.9328 \qquad (5.4)$$

Obtiveram-se variações máximas entre o Branco e a Mistura F de 4 e 9%, no caso das pastas e argamassas, respetivamente. Assim, constata-se que as argamassas se apresentam como melhor indicador dos efeitos do aditivo na trabalhabilidade do material em termos de consistência por espalhamento. Os desvios-padrões associados a estes ensaios são superiores aos obtidos noutros ensaios. Tal facto pode dever-se a espalhamentos não homogéneos em todas as direções. Outra conclusão que se pode retirar é que, neste caso, se obtém o oposto ao ensaio de início e fim de presa, *i.e.*, a diminuição do teor de SO_3 nas misturas faz com que o coeficiente de espalhamento aumente.

[28] Para efeitos de análise por regressão linear foi retirado o valor de substituição parcial em massa de 10% uma vez que prejudicava a qualidade da regressão obtida.

5.4. Caracterização mecânica

5.4.1. Resistência à flexão e compressão

Nas Tabelas 5.10 e 5.11 encontram-se apresentados os valores obtidos para os ensaios de resistência à flexão e compressão, respetivamente, assim como o crescimento associado ao longo dos diferentes estágios de cura. Nas tabelas referidas são também apresentadas as variações observadas face ao valor da mistura de referência, o Branco, tendo-se recorrido à equação 5.1 (ver Secção 5.2.1). Interessa referir que os valores de resistência foram obtidos aos 2, 7, 28 e 91 dias, *i.e.*, R2, R7, R28 e R91, respetivamente.

No Anexo D.6 é possível encontrar mais informações relativamente aos resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 5.10 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de resistência à flexão, variação observada, crescimento ao longo dos vários estágios de cura e rácio R2/R28. Os valores de resistência e crescimento encontram-se expressos em MPa.

Amostra	R2	Var. (%)	R7	Var. (%)	R28	Var. (%)	R91	Var. (%)	Cres. 2-7d	Cresc. 7-28d	Cresc. 2-28d	Cresc. 28-91d	Rácio R2/R28
Branco	5.4	0	7.1	0	7.6	0	7.7	0	1.7	0.5	2.2	0.1	0.711
Mistura A	5.8	7	7.0	- 1	7.7	1	7.9	3	1.2	0.7	1.9	0.2	0.753
Mistura B	5.6	4	6.5	- 8	7.4	- 3	8.1	5	0.9	0.9	1.8	0.7	0.757
Mistura C	5.7	6	6.7	- 6	7.5	- 1	7.5	- 3	1.0	0.8	1.8	0.0	0.760
Mistura D	5.5	2	6.5	- 8	7.8	3	7.8	1	1.0	1.3	2.3	0.0	0.705
Mistura E	5.6	4	7.0	- 1	7.2	- 5	7.8	1	1.4	0.2	1.6	0.6	0.778
Mistura F	5.3	- 2	6.3	- 11	7.3	- 4	7.8	1	1.0	1.0	2.0	0.5	0.726

Tabela 5.11 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de resistência à compressão, variação observada, crescimento ao longo dos vários estágios de cura e rácio R2/R28. Os valores de resistência e crescimento encontram-se expressos em MPa.

Amostra	R2	Var. (%)	R7	Var. (%)	R28	Var. (%)	R91	Var. (%)	Cres. 2-7d	Cresc. 7-28d	Cresc. 2-28d	Cresc. 28-91d	Rácio R2/R28
Branco	35.2	0	45.9	0	53.1	0	56.9	0	10.7	7.2	17.9	3.8	0.663
Mistura A	35.8	2	45.3	- 1	53.2	0	56.8	0	9.5	7.9	17.4	3.6	0.673
Mistura B	35.0	- 1	45.0	- 2	53.2	0	56.3	0	10	8.2	18.2	3.6	0.658
Mistura C	34.6	- 2	44.8	- 2	53.0	0	56.4	- 1	10.2	8.2	18.4	3.4	0.653
Mistura D	34.4	- 2	44.4	- 3	52.5	- 1	56.7	0	10.0	8.1	18.1	4.2	0.655
Mistura E	33.8	- 4	44.1	- 4	51.4	- 3	57.0	0	10.3	7.3	17.6	5.6	0.658
Mistura F	30.6	- 13	40.7	- 11	49.9	- 6	54.8	-4	10.1	9.2	19.3	4.9	0.613

Pela análise da Tabela 5.10 e Figura D.7 (Anexo D.6), relativamente ao ensaio de determinação de resistência à flexão, verifica-se que se obtiveram resultados bastante aleatórios, tal como os desvios-padrões associados a este ensaio ilustram. Estes cobrem os resultados obtidos nas diferentes misturas, fazendo com que, estatisticamente, não se tenha

obtido nenhum padrão de resultados do qual fosse possível tirar ilações. O cenário obtido pode considerar-se como sendo "normal" uma vez que nem a legislação em vigor, mais precisamente, a norma NP EN 196-1, considera como obrigatória a realização deste ensaio, apresentado desta forma um caráter facultativo [IPQ, 2006]. Tendo em conta os aspetos referidos acaba por ser mais importante dar maior ênfase aos resultados obtidos no ensaio de determinação da resistência à compressão, uma vez que é o principal parâmetro de controlo de qualidade do cimento.

Deste modo, relativamente ao ensaio de determinação de resistência à compressão (Tabela 5.11), é posssível constatar que:

- Aos 2 dias de cura, os valores de resistência à compressão dos provetes das argamassas com substituição de cimento são inferiores aos da argamassa de referência (Branco), com exceção da Mistura A, diminuindo com o aumento do teor de aditivo incorporado; diminuição máxima de 13% entre o Branco e a Mistura F;
- Aos 7 dias de hidratação, verifica-se a mesma tendência de resultados obtida aos 2 dias, com o Branco a apresentar o valor superior de resistência, obtendo-se valores inferiores nas restantes argamassas. Contudo, a diferença entre estes valores é menor, tendo-se obtido uma diminuição máxima de 11%, entre o Branco e a Mistura F;
- Aos 28 dias de cura, constata-se que os valores de resistência à compressão das argamassas com substituição de cimento apresentam valores muito semelhantes entre o Branco e as Misturas A, B, C e D. As Misturas E e F apresentam valores menores de resistências com diminuições de 3 e 6%, respetivamente, face ao valor obtido para o Branco;
- Aos 91 dias de idade, os valores de resistências de todas as Misturas, com exceção da Mistura F, apresentam valores similares de resistência aos do Branco.

A operação de substituição de cimento por outro material deveria traduzir-se na diminuição da resistência à compressão das argamassas devido ao efeito de diluição provocado pela substituição de parte do cimento. Contudo, este efeito pode ser minimizado pelo efeito de *filler* que se verifica se o tamanho das partículas dos materiais substituintes for menor que o das partículas de cimento ou devido à reação pozolânica com o hidróxido de cálcio formado no processo de hidratação, originando-se desta forma mais produtos resultantes do processo referido, tal como o *CSH*, no sistema cimentício.

No âmbito deste estudo, o efeito de *filler* pode considerar-se como desprezável em estágios iniciais de cura, uma vez que as partículas do aditivo não reagem inicialmente por si só, *i.e.*, considera-se como um *filler* inerte. Adicionalmente, interessa ter em atenção que apesar das partículas do aditivo possuirem uma maior percentagem de partículas finas (Secção 5.3.2), a incorporação deste material nas misturas efetuadas, fez com que a finura das amostras diminuisse, engrossando consequentemente as misturas – ensaio de determinação do resíduo de peneiração a 45 µm (Secção 5.3.1). Neste sentido, as argamassas com incorporação de aditivo podem assumir-se como misturas com possível atividade pozolânica. Esta atividade é caracterizada por, entre os 2 e os 7 dias de hidratação, não apresentar evidências de reação, revelando uma baixa reatividade em estágios iniciais de cura, enquanto em estágios finais de

hidratação (28 e 91 dias), os efeitos resultantes da reação pozolânica (reação lenta) podem fazer com que os valores de resistências à compressão atingam valores similares ou até mesmo superiores aos de resistência de cimentos sem qualquer tipo de incorporação de aditivos. Este cenário vai de encontro aos resultados obtidos, uma vez que entre os 2 e os 7 dias se obtiveram valores de resistência inferiores aos do Branco e, entre os 28 e os 91 dias, ocorreu uma aproximação dos valores de resistência à compressão entre as misturas com e sem incorporação de aditivo, o que prova que as propriedades hidráulicas do aditivo só se manifestaram em estágios finais de hidratação. Resultados semelhantes foram obtidos em estudos da literatura.

Relativamente ao crescimento nos diferentes estágios de hidratação, verifica-se que o maior crescimento ocorre no Branco em estágios iniciais de cura (2-7 dias), em estágios intermédios (7-28 dias) surge nas Misturas B, C, D e F, enquanto em estágios finais (28-91 dias) ocorre nas Misturas D, E e F. A situação descrita também é corroborada pelos rácios R2/R28 obtidos (Tabela 5.11), correspodendo um rácio menor, a um desenvolvimento mais lento das resistências em estágios iniciais de cura, *i.e.*, nos primeiros dias de hidratação.

Em termos de referência, encontra-se estabelecido que a resistência de referência de um cimento é a resistência à compressão aos 28 dias [IPQ, 2012]. Neste sentido, atendendo aos valores de resistência obtidos e às representações gráficas da Figura D.8 (ver Anexo D.6), o ponto ótimo de substituição parcial de clinquer pelo aditivo que permite obter um produto final com qualidade considerável e semelhante ao Branco, situa-se entre as Misturas C e D, correspondente a uma incorporação de 3 a 4% de aditivo. De forma análoga, conclui-se que o resíduo de peneiração ótimo se situa entre os 5.2 a 5.4%.

5.5. Referências

Coutinho, A. S., 1988. *Fabrico e Propriedades do Betão* (2ª Ed.), Vol. I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Coutinho, J. S., 2006. *Materiais de Construção 2 – 1ª Parte – Ligantes e caldas*, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2006. NP EN 196-1: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 1: Determinação das resistências mecânicas (3ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2012. NP EN 197-1: Cimento – Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes (2ª Ed.).

Neville, A. M., 2002. *Properties of Concrete* (4th Ed.), Pearson Prentice Hall, USA.

Siqueira, L. V. M., 2008. *Laboratório de Materiais de Construção – I. 1ªParte – Cimento*. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Departamento de Engenharia Civil.

CAPÍTULO 6.

CONVERGÊNCIA DE SOLUÇÕES

Neste capítulo é apresentada de uma forma geral a importância do controlo de processo na indústria cimenteira, sendo também efetuada a convergência das possíveis soluções encontradas ao longo do presente trabalho. Após convergência, é exposta a solução final e respetiva análise e discussão.

6.1. Considerações gerais **87**

6.2. Programa CIMADITIVO **89**

6.2.1. Difração de raios-X 89

6.2.2. Padrões de calibração 90

6.2.3. Descrição do programa analítico CIMADITIVO 90

6.2.4. Calibração do equipamento 91

6.2.5. Validação do método 96

6.3. Referências **98**

6.1. Considerações gerais

No capítulo anterior foram apresentados, analisados e discutidos todos os resultados experimentais obtidos, referentes aos ensaios realizados dos diferentes tipos de caracterização, nomeadamente: química, física e mecânica. Após o estudo do efeito de incorporação do aditivo nas propriedades reológicas e de desempenho das misturas de cimento, interessa agora convergir para o objetivo principal deste trabalho: identificar um parâmetro que permita identificar da forma mais expedita possível a presença do aditivo em estudo, em termos de controlo de processo.

O controlo de processo na indústria cimenteira apresenta-se como um meio de operar uma unidade fabril, sendo considerado como parte integrante da mesma. Deste modo, este tipo de controlo é tido como essencial na obtenção de eficiência e baixos custos de produção de produtos de qualidade, bem como para controlo efetivo e monitorização da fábrica onde se encontra integrado. No que diz respeito ao Laboratório de Processo, a sua função primordial consiste em obter amostragens representativas das matérias-primas, clinquer e cimento e efetuar análises rápidas aos mesmos, de modo a que seja possível atuar em modo de controlo "on-line". Assim, torna-se possível tomar decisões rápidas e eficazes com base nos resultados obtidos das análises efetuadas, assegurando-se uma consistente qualidade do produto final, assim como a estabilidade do processo produtivo [Sheth & Brady, 1988; Kurdowski, 2002].

Neste sentido, relativamente ao estudo efetuado, é possível enumerar as possíveis "soluções" que se apresentam como mais promissoras para responder ao principal objetivo deste trabalho:

- Avaliação do resíduo insolúvel;
- Avaliação do resíduo ácido do ataque com HNO_3, referente ao ensaio de determinação dos constituintes do cimento;
- Ensaio de determinação da consistência por espalhamento;
- Análise elemental por fluorescência de raios-X, em termos de análise individualizada dos compostos SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3;
- Análise elemental por fluorescência de raios-X, em termos de análise do somatório do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3.

O ensaio de determinação do resíduo insolúvel apresentou-se como um claro parâmetro indicador da presença do aditivo nas misturas de cimento, aumentando consideravelmente à medida que o teor de incorporação do aditivo foi aumentado. Relação semelhante foi também obtida no resíduo do ataque ácido com HNO_3, referente ao ensaio de determinação dos constituintes do cimento. No entanto, relativamente ao RI, a sua determinação tem uma duração superior a 4 horas, enquanto a obtenção do valor do resíduo do ataque ácido é precedido por diversas etapas (passagem da amostra por um peneiro, pré-preparação da amostra na estufa, ataque ácido propriamente dito, filtração e secagem do filtro), apresentando esta uma duração similar ao do RI. Estas limitações fazem com que as duas soluções apresentadas anteriormente

sejam descartadas, uma vez que se tratam de operações bastante morosas, sendo incompatíveis com o objetivo que pretendem responder.

Relativamente ao ensaio de determinação da consistência por espalhamento, este também revelou ser um bom indicador da presença do aditivo nas misturas de cimento, tendo aumentado consideravelmente com o aumento de utilização do aditivo. Este ensaio foi realizado em pastas e argamassas, tendo-se obtido melhores resultados, *i.e.*, variações maiores, com a crescente adição de material substituinte do cimento nas argamassas. Trata-se de um ensaio expedito, rápido, e que pode servir, de facto, como indicador da presença do aditivo nas misturas de cimento. Contudo, existe a limitação de não existir um histórico de valores referente a este ensaio, não sendo possível tirar ilações se os valores obtidos serão realmente concordantes, podendo apenas constatar-te aquilo que foi obtido no âmbito deste estudo.

Por fim, relativamente aos ensaios de análise elemental por fluorescência de raios-X, *i.e.*, por pérola fundida, foi possível constatar que o aumento da percentagem de aditivo nas misturas de cimento fez com que as percentagens de determinados compostos, tais como SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, aumentassem consideravelmente com o aumento de utilização do aditivo. Deste modo, este sistema mostrou-se bastante promissor e sensível para avaliar a quantidade de aditivo nas misturas de cimento. No entanto, o facto da determinação destes elementos ser efetuada por pérola fundida, faz com este processo não seja expedito o suficiente no âmbito de controlo de processo, tal como se pretende.

Atendendo ao que foi exposto relativamente às possíveis soluções encontradas, considerou-se que a forma mais expedita possível de identificar o aditivo nas misturas de cimento passaria pelo estudo do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. No entanto, tal não seria efetuado por pérola fundida mas, alternativamente, por pastilha – pó prensado. A adoção desta alteração no processo de análise dos compostos referidos faz com que se torne na solução mais expedita possível, em termos de controlo de processo.

Por fim, interessa então referir que a convergência das possíveis soluções levou à criação de um programa analítico que permitisse a leitura rápida do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, o que se conseguiu apenas com a utilização do difratómetro de raios-X. Seguidamente procede-se à descrição das diferentes fases da criação do programa analítico “CIMADITIVO”, incluindo o princípio teórico inerente à difração de raios-X, assim como os resultados obtidos.

6.2. Programa CIMADITIVO

6.2.1. Difração de raios-X

A difração de raios-X (XRD – *x-ray difraction*) é uma técnica de análise estrutural versátil e não destrutiva que permite analisar o arranjo dos átomos na estrutura cristalina dos materiais, identificando as fases sólidas neles presentes.

Quando um feixe de raios-X monocromático, com comprimento de onda λ, incide num sólido cristalino com um ângulo θ, os planos da rede cristalina difratam a radiação. Se a distância percorrida pelos raios-X difratados por planos paralelos sucessivos for um múltiplo inteiro n de λ, os raios serão difratados em fase – interferência construtiva. A lei de *Bragg* (equação 6.1) traduz esta condição, onde: d é a distância entre os planos atómicos, θ o ângulo formado entre os raios incidentes e os planos refletores do cristal, λ o comprimento de onda dos raios-X incidentes e n é a ordem dos feixes de raios-X difratados [Kratochvíl, 1994; Smith, 1998; Callister Jr. & Rethwisch, 2010; WinXRF]. Na Figura 6.1 encontra-se apresentado de forma esquemática a lei referida.

$$n\,\lambda = 2\,d\,\sin\theta \tag{6.1}$$

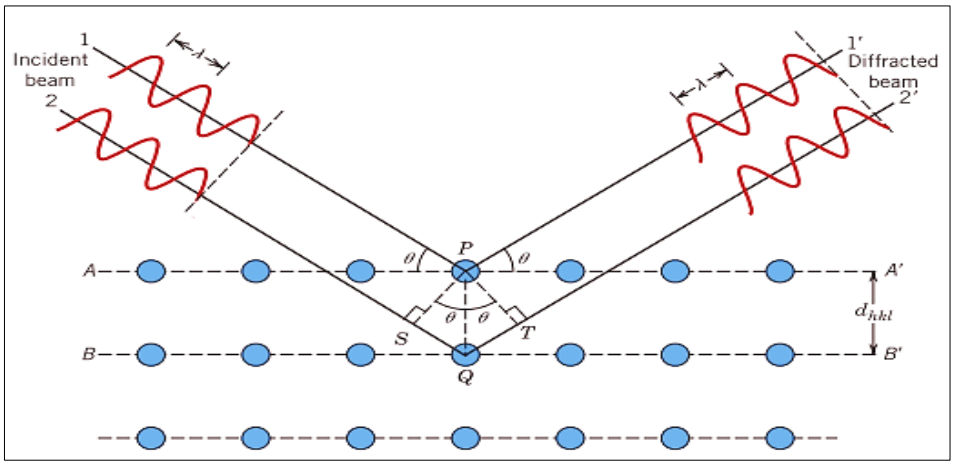


Figura 6.1 – Difração de raios-X: Lei de Bragg [retirado de Callister Jr. & Rethwisch (2010)].

A técnica de XRD permite ainda, para além da forma qualitativa, conhecer de forma quantitativa as fases cristalinas que compõe uma determinada amostra. O princípio de funcionamento da medição referida é similar à medição por fluorescência de raios-X (XRF), sendo os diferentes compostos presentes na amostra identificados de acordo com os comprimentos de onda e posições angulares conhecidos. As intensidades lidas no XRF correspondem à concentração total do analito, *i.e.*, a concentração é função dos picos de intensidade lidos [WinXRF].

Neste estudo foi utilizado um equipamento *ARL 9800XP Simultaneous XRF*, modelo *Total Cement Analyzer*, da *Panalytical*, tendo acoplado a este um preparador automático de amostras – neste caso preparou as pastilhas prensadas, *Polab PAS-B/MMP*, da *Polysius*. Salienta-se que o equipamento utilizado possui as duas vertentes: DRX e XRF. Para a

preparação do programa analítico CIMADITIVO, que permite a análise dos componentes de interesse nas amostras, foram seguidas as etapas que se apresentam de seguida.

6.2.2. Padrões de calibração

O programa analítico criado com o propósito de medir concentrações desconhecidas necessita de uma série de padrões de calibração, de concentração conhecida em termos de todos os compostos de interesse.

No âmbito deste trabalho, foram utilizados como padrões de calibração os valores de fluorescência de raios-X obtidos na caracterização química (ver Secção 5.2.1), para os diferentes elementos analisados: SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. Deste modo, interessa referir que os valores que serão obtidos nesta calibração encontram-se sujeitos ao erro de calibração do programa analítico criado, assim como do ensaio de onde provêm (XRF), uma vez que derivam de outro instrumento analítico, já com erro associado.

Os passos posteriores desta fase consistiram na introdução manual dos valores de composição química já conhecidos e na especificação dos extremos de ajuste, baseados na medida das amostras conhecidas, *i.e.*, nos padrões de calibração, sendo utilizadas 2 amostras para que sejam estabelecidos os extremos (valor máximo e mínimo) de intensidade para todos os compostos.

6.2.3. Descrição do programa analítico CIMADITIVO

O programa analítico constitui-se como o "núcleo" de todas as medições de raios-X resultantes em intensidades (correções de ajuste) ou concentrações (análise quantitativa). É uma especificação que é dada ao instrumento de medida, DRX, permitindo que este prossiga as medições das linhas espetrais e que reporte de volta as intensidades para o software do equipamento para processamento de dados.

Em termos de interações entre o sistema e outros dados analíticos, interessa salientar que na estrutura do software do equipamento existe uma vasta quantidade de dados armazenados em ficheiros que ajudam o operador na preparação de programas analíticos. Estes ficheiros trabalham em conjunto com outros programas, tal como a Regressão Multivariável (MVR – *Multivariable regression*), permitindo que sejam feitas regressões para estabelecer relações entre as concentrações e intensidades medidas (designadas por curvas de base, *base curves*) e calcular correções necessárias entre elementos.

Depois da preparação dos padrões de calibração e extremos de ajuste – utilizados na calibração dos dados para análise quantitativa, o programa analítico é criado de uma forma prática e acessível. Atribui-se um nome ao programa (CIMADITIVO), introduzem-se os padrões de calibração na matriz do programa, devendo completar-se as condições de medida de cada elemento, e especifica-se os extremos inferior e superior para cada composto analisado.

6.2.4. Calibração do equipamento

Os estágios de cálculo que constam no programa analítico decidem o tipo de técnica de calibração que vai ser utilizada para produzir o valor de concentração requerido a partir das intensidades medidas da amostra desconhecida. Neste sentido, o valor de intensidade medida é obtido automaticamente quando o correspondente elemento é medido, *i.e.*, representa a intensidade recebida do instrumento, também designada por intensidade direta. Após a preparação do programa analítico e dos ficheiros dos padrões de calibração e ajuste, a calibração do instrumento de medição pode ser iniciada.

Numa primeira fase medem-se os padrões de calibração, analisando-os como amostras desconhecidas. Na Tabela 6.1 encontram-se os valores obtidos na leitura dos padrões de calibração, como amostras desconhecidas, por pastilha prensada, utilizando o programa CIMADITIVO. São também apresentados os valores de variação observada face aos valores obtidos por XRF, tendo-se recorrido à equação 6.2, onde: *PP* corresponde ao valor obtido na leitura por pastilha prensada e *PF* corresponde ao valor obtido por fluorescência de raios-X por pérola fundida. No Anexo E.1 encontra-se informação mais detalhada acerca destes resultados, incluindo a representação gráfica dos dados obtidos (Figuras E.1a – c).

$$\text{Variação (\%)} = \frac{PP-PF}{PF} \times 100 \qquad (6.2)$$

Tabela 6.1 – Valores obtidos na leitura dos padrões de calibração por pastilha prensada (*PP*), utilizando o programa CIMADITIVO, e respetiva variação face aos valores obtidos por fluorescência de raios-X por pérola fundida (*PF*).

Padrão	SiO_2 (% mássica)		Al_2O_3 (% mássica)		Fe_2O_3 (% mássica)	
	PP	Variação	*PP*	Variação	*PP*	Variação
Branco	18.34	- 0.70	5.02	- 0.40	2.98	- 0.33
A	18.69	- 0.37	5.16	1.18	3.05	- 0.97
B	19.19	0.16	5.31	- 1.30	3.12	0.32
C	19.55	0.21	5.46	0.37	3.19	0.00
D	19.93	0.05	5.63	1.08	3.26	0.00
E	20.34	0.35	5.75	- 0.52	3.33	0.30
F	22.03	- 0.86	6.47	- 0.46	3.68	0.00

Pela observação da Tabela 6.1 é possível verificar que se obteve praticamente a mesma tendência observada nos resultados obtidos por pérola fundida, *i.e.*, os teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 aumentaram gradualmente com o aumento da incorporação de aditivo nas misturas de cimento.

Relativamente aos valores de variação face aos obtidos por fluorescência de raios-X, interessa ter em atenção que o facto de se estar a ler os próprios padrões como amostras desconhecidas, faz com que estes valores nunca pudessem ser muito elevados (positivos ou negativos). Tal cenário significaria que algo estaria mal efetuado no programa criado ou que o processo que se está a tentar implementar não apresenta qualquer viabilidade. Neste sentido, e

observando os valores obtidos constata-se que se obtiveram maiores valores de variação no Al_2O_3 e menores no Fe_2O_3.

Programa de Regressão Multivariável

A análise multivariada de dados pode ser utilizada com diferentes propósitos, nomeadamente: i) análise exploratória; ii) discriminação e classificação; iii) construção de modelos empíricos (regressão e previsão) [Esbensen *et al.* (2002)]. Assim, e de acordo com o âmbito deste trabalho, a análise multivariada é utilizada para fins de regressão, utilizando-se informações obtidas na análise dos dados para obter funções de correlação entre variáveis, com o objetivo de obter um modelo de previsão e controlo do processo. Para tal, utilizou-se um método de regressão, o dos mínimos quadrados parciais, PLS (*Partial Least Squares*).

O programa de regressão multivariável (MVR – *Multivariable Regression*) do equipamento fornece um meio de estabelecer relações entre as intensidades medidas dos compostos e a concentração conhecida de amostras padrão. Deste modo, as futuras amostras desconhecidas podem ser analisadas, obtendo-se como variável de saída, a concentração. Interessa salientar que foi utilizado o programa MVR, tendo este sido aplicado apenas para regressão simples. Para iniciar o programa de MVR, deve selecionar-se o programa analítico CIMADITIVO e, seguidamente, editar os compostos (analitos) que vão ser utilizados para executar a regressão. Durante a análise, as intensidades medidas são armazenadas automaticamente no ficheiro dos padrões de calibração de amostras, para cada elemento.

Para a criação da curva de base (*base curve*), é inicialmente recomendado o cálculo de regressão com um ajuste linear para detetar erros e tendências óbvias, tais como: i) amostras que apresentam erros grosseiros, derivado da introdução incorreta da concentração; ii) amostras que foram trocadas ou identificadas de forma errada; iii) utilização de ajuste de 2ºgrau. De referir que nesta fase não é necessário selecionar um modelo de cálculo, sendo escolhido como opções padrão (*default*): sem correção e curva de regressão de primeiro grau, tal como referido anteriormente. Por fim, quando o cálculo de regressão é concluído, é exibido um gráfico, no monitor do equipamento, de concentração *versus* intensidade, para todas as amostras medidas.

Na Tabela 6.2 – 6.4 encontram-se apresentados os dados obtidos para os diferentes analitos, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, respetivamente, em termos de: intensidade, valor nominal de concentração (*PF*), valor de concentração calculado pela MVR (C_{MVR}), erro absoluto (E_{abs}), erro relativo (E_{rel}), coeficiente de determinação (R^2), *RMSE*[29] (*Root Mean Square Error*). Para o cálculo do erro absoluto e relativo, utilizaram-se as equações 6.3 e 6.4, respetivamente.

$$E_{\mathrm{abs}} = C_{\mathrm{MVR}} - PF \tag{6.3}$$

$$E_{\mathrm{rel}} = \frac{E_{\mathrm{abs}}}{PF} \text{ x } 100 \tag{6.4}$$

[29] Parâmetro relativo à qualidade de previsão; é a raiz do erro quadrático médio de previsão. Relaciona o valor observado para a variável de saída e o valor previsto pelo modelo utilizando os dados do conjunto nominal [Esbensen *et al.*, 2002].

Adicionalmente, interessa referir que a linearidade da resposta analítica pode ser observada pelos gráficos obtidos (ver Anexo E.2), da intensidade *versus* concentração do analito, sendo verificada a partir da equação de regressão linear, determinada pelo método dos mínimos quadrados, tal como referido anteriormente. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é dada pela equação 6.5, onde y é a resposta medida (neste caso intensidade em kcps[30]); C_{MVR} é a concentração obtida.

$$y = a_0 + a_1 C_{\mathrm{MVR}} \tag{6.5}$$

O equipamento onde foi efetuada a MVR, assim como toda a calibração, não permite retirar os dados obtidos, *i.e.*, os gráficos com as equações das retas de calibração. Deste modo, recorreu-se ao software de tratamento estatístico *JMP® 11*, tendo sido possível reproduzir os resultados obtidos no equipamento de DRX do CPS.

Tabela 6.2 – Dados obtidos da MVR, em termos do analito SiO_2.

Padrão	Intensidade (kcps)	*PF* (% mássica)	C_{MVR} (% mássica)	E_{abs}	E_{rel}	R^2	*RMSE*
Branco	56.309	18.470	18.315	- 0.155	- 0.840	0.9945	0.1019
A	57.639	18.760	18.763	0.003	0.014		
B	58.963	19.160	19.208	0.048	0.251		
C	60.073	19.510	19.582	0.072	0.368		
D	61.232	19.920	19.972	0.052	0.261		
E	62.367	20.270	20.354	0.084	0.414		
F	67.604	22.220	22.117	- 0.103	- 0.464		
Equação de regressão linear $y = -0.63940 + 0.33661 \times C_{\mathrm{MVR}}$							

Tabela 6.3 – Dados obtidos da MVR, em termos do analito Al_2O_3.

Padrão	Intensidade (kcps)	*PF* (% mássica)	C_{MVR} (% mássica)	E_{abs}	E_{rel}	R^2	*RMSE*
Branco	9.153	5.040	4.997	- 0.043	- 0.856	0.9921	0.0479
A	9.533	5.100	5.155	0.055	1.086		
B	9.931	5.380	5.322	- 0.058	- 1.086		
C	10.289	5.440	5.471	0.031	0.568		
D	10.629	5.570	5.613	0.043	0.766		
E	10.997	5.780	5.766	- 0.014	- 0.243		
F	12.724	6.500	6.487	- 0.013	- 0.206		
Equação de regressão linear $y = 1.17891 + 0.41713 \times C_{\mathrm{MVR}}$							

[30] Unidade de medida de intensidade do equipamento: kcps, *kilo counts per second.*

Tabela 6.4 – Dados obtidos da MVR, em termos do analito Fe_2O_3.

Padrão	Intensidade (kcps)	*PF* (% mássica)	C_{MVR} (% mássica)	E_{abs}	E_{rel}	R^2	*RMSE*
Branco	65.549	2.990	3.141	0.151	5.04	0.9984	0.0099
A	63.810	3.080	3.065	- 0.015	- 0.48		
B	65.101	3.110	3.121	0.011	0.36		
C	66.748	3.190	3.193	0.003	0.09		
D	68.311	3.260	3.261	0.001	0.02		
E	69.807	3.320	3.325	0.005	0.16		
F	77.905	3.680	3.677	- 0.003	- 0.09		
Equação de regressão linear $y = 0.29787 + 0.04337 \times C_{MVR}$							

O cálculo de MVR baseia-se no método de ajuste dos mínimos quadrados, *i.e.*, é encontrada a melhor solução quando a soma dos quadrados das diferenças absolutas entre as concentrações químicas obtidas por pérola fundida e as calculadas é a menor possível. A qualidade do ajuste é expressa pelo erro padrão de estimativa (SEE – *Standard Error of Estimate*), correspondente à raiz quadrada da soma dos quadrados mencionada (*RMSE*).

Relativamente aos erros obtidos, estes podem ser positivos, referindo-se a valores superiores ao valor que se obteria numa análise "ideal", ou negativos, sendo referentes à obtenção de valores inferiores face ao cenário ideal referido.

Em termos de critérios para avaliar a qualidade do ajuste do modelo de regressão efetuado, são apresentados os seguintes: coeficiente de determinação, R^2, e *RMSE*. Enquanto o R^2 traduz a qualidade do ajuste, o *RMSE* permite avaliar a capacidade de previsão do modelo [Esbensen *et al.*, 2002; Walpole *et al.*, 2012; Martin *et al.*, 2014].

Neste sentido, atendendo aos resultados apresentados nas Tabelas 6.2 – 6.4 e às Figuras E.2a – c (ver Anexo E.2), é possível constatar, para os diferentes analitos, que:

- SiO_2: os erros absolutos obtidos situam-se, em módulo, entre os 0.03 – 0.155, R^2 elevado (0.9945) e um *RMSE* (0.1019) superior ao obtido para o Al_2O_3 e Fe_2O_3 mas ainda considerado relativamente baixo;
- Al_2O_3: obtiveram-se erros absolutos na gama de 0.013 – 0.058 (em módulo), R^2 elevado (0.9921) e um *RMSE* baixo (0.0479);
- Fe_2O_3: erros absolutos da ordem, em módulo, de 0.001 – 0.151, R^2 elevado (0.9984) e *RMSE* baixo (0.0099).

O melhor cenário possível é aquele em que se obtém um R^2 elevado e um *RMSE* baixo [Martin *et al.* (2014)], *i.e.*, a fração de variabilidade total do modelo é bem explicada acoplada a uma boa capacidade de previsão. Neste sentido, e atendendo ao que foi apresentado, todos os

analitos revelaram uma boa capacidade de ajuste uma vez que os valores de R^2 são elevados, tendo-se apresentado com os melhores ajustes, os analitos SiO_2 e Fe_2O_3[31], seguidos pelo Al_2O_3.

Outra forma de verificar se o programa de calibração está efetuado de forma correta consiste em traçar o gráfico, para cada analito, de erros absolutos *versus* Concentração *PF*, permitindo detetar possíveis erros sistemáticos. As representações referidas encontram-se apresentadas nas Figuras 6.2a – c.

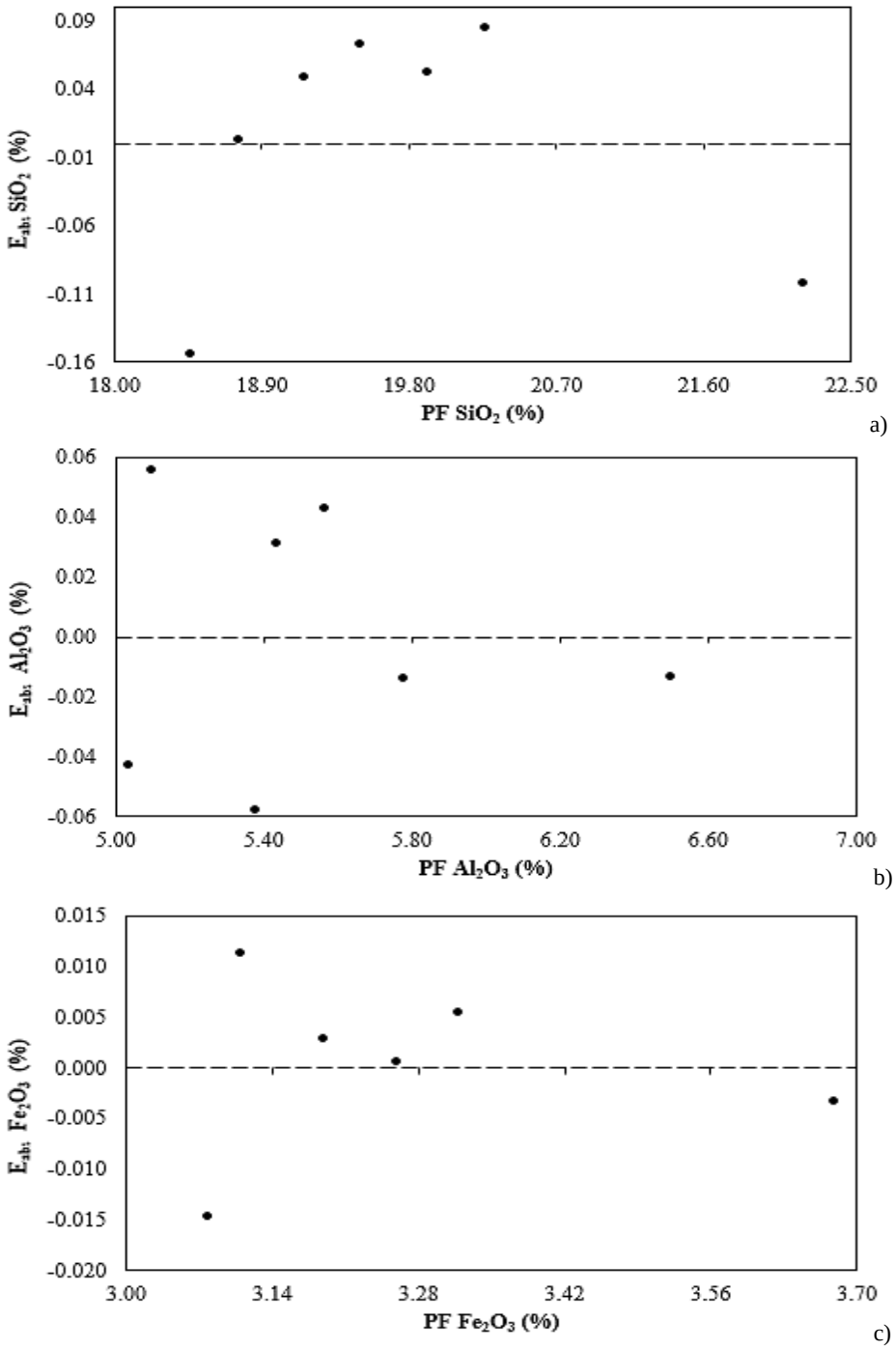


Figura 6.2 – Erro absoluto *versus* Concentração *PF* (em % mássica): a) SiO_2; b) Al_2O_3; c) Fe_2O_3.

[31] Na MVR deste analito foi retirado o Branco para que não condicionasse negativamente a curva de regressão obtida.

Relativamente às Figuras 6.2a – c é possível constatar que analitos SiO_2 e Fe_2O_3 demonstram uma tendência para originar valores majorantes nas suas medições, *i.e.*, valores superiores ao "ideal", enquanto o Al_2O_3 apresenta uma distribuição do erro aproximadamente aleatória.

6.2.5. Validação do método

Após a criação do programa CIMADITIVO, foram lidas quatro amostras desconhecidas com recurso ao programa referido. Salienta-se que não foi possível efetuar um maior número de leituras devido ao tempo disponível para este trabalho.

Na Tabela 6.5 encontram-se apresentados os dados obtidos das leituras referidas (concentração *PP*), em termos de valores do sistema ternário em estudo, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, assim como o seu somatório. Apresentam-se também os valores obtidos da leitura das mesmas amostras por fluorescência de raios-X (concentração *PF*), permitindo deste modo compará-los com os obtidos pelo programa CIMADITIVO. Na tabela referida também constam os valores de variação observada referentes ao somatório do sistema ternário em estudo (equação 6.6). Adicionalmente, na Figura 6.3, é possível observar a representação dos resultados referidos anteriormente, em termos de leitura por pérola fundida (*PF*) e pastilha prensada (*PP*).

$$\text{Variação (\%)} = \text{Somatório } PP - \text{Somatório } PF \tag{6.6}$$

Tabela 6.5 – Sistema ternário, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 e respetivo somatório, para os dois tipos de leitura (*PF* e *PP*).

Amostra	Tipo de leitura	Valores em % mássica				
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Somatório	Variação (somatório)
1	*PF*	18.82	4.74	2.90	26.46	0.50
	PP	19.09	4.95	2.92	26.96	
2	*PF*	19.52	5.15	2.89	27.56	1.02
	PP	20.27	5.39	2.92	28.58	
3	*PF*	18.34	4.84	2.96	26.14	0.39
	PP	18.59	4.98	2.96	26.53	
4	*PF*	18.44	5.14	2.91	26.49	0.83
	PP	19.07	5.31	2.94	27.32	

Pela observação dos valores apresentados, é possível verificar que se obtiveram variações relativamente pequenas entre as amostras avaliadas pelos dois tipos de leitura considerados. Adicionalmente, e atendendo à observação da Figura 6.3 também se constata que o programa CIMADITIVO tem tendência para dar valores majorantes aos obtidos por fluorescência de raios-X, principalmente nos compostos SiO_2 e Fe_2O_3, tal como já tinha sido referenciado anteriormente (ver Secção anterior, 6.2.4).

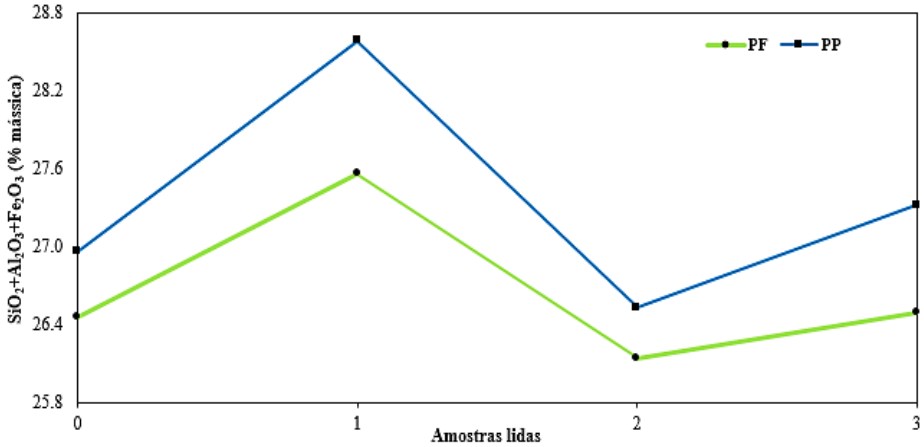


Figura 6.3 – Somatório do sistema ternário das amostras lidas, para os dois tipos de leitura considerados: *PP* e *PF*.

Deste modo, é possível constatar que o programa CIMADITIVO poderá dar uma boa indicação da incorporação do aditivo na constituição do cimento. No entanto, dever-se-ia ter efetuado um maior número de leituras para que fosse possível obter reprodutibilidade do modelo de cálculo, validando-o, o que não foi possível devido ao tempo disponível para esta dissertação. Interessa ainda salientar que apesar do programa criado poder ser um indicador da presença do aditivo na constituição do cimento, acarretará custos associados aos ensaios efetuados para a preparação das pastilhas prensadas e respetiva leitura no DRX. Contudo, estes custos não se prevêem muito significativos.

Por fim, atendendo ao facto das percentagens de incorporação de aditivo serem tão pequenas, e de existirem sempre heterogeneidades em termos dos materiais utilizados, antecipa-se que as variações da quantidade de aditivo podem ser em parte mascaradas pela variabilidade nas misturas de cimento, não permitindo obter uma solução com elevado rigor.

6.3. Referências

Callister, Jr., W. D., & Rethwisch, D. G., 2010. *Materials Science Engineering: An Introduction* (8th Ed.), John Wiley & Sons, USA.

Esbensen, K. H., Guyot, D., Westad, F., & Houmoller, L. P., 2002. *Multivariate Data Analysis – in practice: An introduction to multivariate data analysis and experimental design* (5th Ed.), Camo Process.

Kratochvíl, B., 1994. X-ray diffraction analysis of polycrystalline substances, em: *Instrumentation in analytical chemistry*, Vol. 2, edited by: J. Zýka, Ellis Horwood Limited.

Kurdowski, W., 2002. Cement manufacture, em: *Structure and Performance of Cements* (2nd Ed.), edited by: J. Bensen and P. Barnes, Spon Press, London.

Martin, M. Z., Labbe, N., & Wagner, R. J., 2014. Applications of High Resolution Laser: Induce Breakdown Spectroscopy for Environmental and Biological Samples, em: *Laser-Induce Breakdown Spectroscopy*, edited by: Sergio M. and Umberto P., Springer, Berlin.

Sheth, S., & Brady, P. A., 1988. Laboratory Automation in a Cement Plant – System Configuration & Operating Results, *30th I.E.E.E. Cement Industry Technical Conference*, Quebec City, Canada.

Smith, W. F., 1998. *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. McGraw-Hill, New York.

Walpole, R. E., Myers, R. H., Myers, S. L., & Ye, K., 2012. *Probability & Statistics for Engineers & Scientists* (9th Ed.), Prentice Hall.

WinXRF Configuration Manual, ARL 9800 XP Simultaneous XRF.

CAPÍTULO 7.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

Neste capítulo são enunciadas as principais conclusões obtidas ao longo deste trabalho e apresentadas algumas sugestões pertinentes para trabalho futuro no domínio do trabalho desenvolvido.

7.1. Conclusões **101**

7.2. Sugestões de trabalho futuro **104**

7.1. Conclusões

O presente trabalho foi desenvolvido na CIMPOR, no seu Centro de Produção de Souselas. Este teve como principal objetivo identificar o parâmetro de processo que permitisse identificar da forma mais expedita possível a presença de um determinado aditivo na constituição do cimento.

Neste sentido, foram realizadas misturas entre o cimento e o aditivo em estudo, com diferentes substituições parciais em massa (Misturas A – F, 1, 2, 3, 4, 5 e 10%, respetivamente), tendo-se também considerado uma mistura de referência, sem substituição, denominada por Branco. Posteriormente foram efetuados diferentes tipos de caracterização, química, física e mecânica, quer às matérias-primas, assim como às misturas de cimento, que permitiram perceber o efeito da incorporação do aditivo nas propriedades reológicas e de desempenho das misturas de cimento e, paralelamente, encontrar possíveis soluções que permitissem responder ao objetivo principal do presente trabalho. Salienta-se ainda que o programa experimental adotado foi elaborado e executado de acordo com as normas e legislação em vigor que o CPS também tem de cumprir.

Em termos de caracterização química, foi possível constatar que as variáveis onde se obtiveram maiores variações derivadas da maior incorporação do aditivo nas misturas do cimento foram os aumentos no teor de resíduo insolúvel, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, com variações de 466, 20, 29 e 23%, respetivamente, entre o Branco e a Mistura F, assim como as diminuições nos teores de CaO total, SO_3 de 9 e 11%, respetivamente, tendo em conta as mesmas Misturas. Numa fase posterior, por regressão linear, foi possível concluir que as variáveis onde se obteve maior linearidade foram aquelas onde se alcançaram resultados mais promissores. Por fim, através da determinação quantitativa dos constituintes do cimento foi ainda possível verificar que as misturas efetuadas laboratorialmente foram de facto preparadas de forma correta.

Relativamente à caracterização física, verificou-se que a massa volúmica do aditivo é muito menor que a do Branco, cerca de 25% menor, provocando uma diminuição da densidade das misturas de cimento à medida que se aumentou a percentagem de substituição parcial de clinquer. Em termos da finura do cimento, o método Blaine apresentou a mesma tendência da massa volúmica entre o aditivo e o Branco (cerca de 28% menor). Contudo, a área de superfície aumentou ao longo da análise das várias misturas de cimento. O método de determinação do resíduo de peneiração revelou que as misturas de cimento vão engrossando, diminuindo a sua finura com o aumento da percentagem de substituição (até 26.5% no caso da Mistura F). Pela observação das curvas de distribuição granulométrica verificou-se que o aditivo apresenta maior percentagem de partículas finas na gama até 3 µm, enquanto o Branco é aquele que possui maior percentagem de partículas maiores. Constatou-se também que o tamanho médio de partículas do Aditivo e Branco, em termos de volume ($d_{4/3}$), se situa em 11.2 e 19.8 µm, respetivamente. Em termos de avaliação de propriedades reológicas, foram avaliados o início e fim de presa, a expansibilidade e a consistência por espalhamento. Relativamente ao início e fim de presa, estes são influenciados pelo menor teor de SO_3 presente nas misturas, tendo

diminuido com o aumento da percentagem de substituição de clinquer, o que fez com que a pasta de cimento apresentasse um menor tempo de trabalhabilidade. O ensaio de expansibilidade revelou que o aumento da percentagem de utilização do aditivo teve como consequência uma diminuição da expansibilidade, resultante da diminuição do teor de cal livre nas misturas de cimento. Por fim, a partir da determinação do coeficiente de espalhamento das pastas e argamassas, foi possível concluir que estes aumentaram linearmente com o aumento do teor de substituição do cimento, tendo-se constatado que as argamassas se apresentaram como melhor indicador dos efeitos do aditivo na trabalhabilidade do material em termos de consistência por espalhamento.

Em termos de caracterização mecânica, foram efetuados ensaios de determinação de resistência à flexão e compressão, aos 2, 7, 28 e 91 dias. Relativamente à determinação de resistência à flexão, verificou-se que os resultados obtidos são algo aleatórios, não tendo sido possível tirar qualquer ilação. Por outro lado, a partir do ensaio de determinação da resistência à compressão, foi possível concluir que os valores de resistência à compressão dos provetes das argamassas com substituição de clinquer são inferiores aos da argamassa de referência (Branco) aos 2 e 7 dias, enquanto aos 28 e 91 dias, os valores referidos se aproximam, chegando mesmo a ser similares ao Branco. Deste modo, este ensaio revelou que possivelmente o aditivo em estudo apresenta actividade pozolânica, uma vez que esta se traduz pelo comportamente obtido, provando-se que as propriedades hidráulicas do aditivo só se manifestam em estágios finais de hidratação (a reação pozolânica é lenta). Por fim, em termos de referência, *i.e.*, a resistência à compressão aos 28 dias, os resultados obtidos permitiram concluir que o ótimo de substituição parcial de clinquer pelo aditivo que permite obter um produto final com qualidade semelhante ao Branco, situa-se entre as Misturas C e D, correspondente a uma incorporação de 3 a 4% de aditivo. A estas misturas, corresponde um resíduo de peneiração ótimo entre os 5.2 a 5.4%.

Deste modo, e atendendo aos resultados obtidos nos diferentes tipos de caracterização efetuados, é possível concluir que a inclusão do aditivo permitiu obter cimentos conforme o exigido e especificado pelas normas europeias/nacionais em vigor. Adicionalmente, constata-se que permite ainda contribuir para uma redução de resíduos/subprodutos industriais, assim como reduzir as emissões de CO_2 por substituição parcial do clinquer.

Após o estudo do efeito de incorporação do aditivo nas propriedades reológicas e de desempenho do cimento, foram enumeradas as possíveis soluções que se apresentavam como mais promissoras para responder ao objetivo principal deste trabalho, nomeadamente: a avaliação do resíduo insolúvel, a avaliação do resíduo ácido do ataque com HNO_3, referente ao ensaio de determinação dos constituintes do cimento, ensaio de determinação da consistência por espalhamento e análise elemental por fluorescência de raios-X, em termos do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. Nesta fase foi necessário convergir para uma só solução, tendo-se apresentado o sistema ternário referido como um indicador muito sensível e promissor para avaliar a quantidade de aditivo nas misturas de cimento.

Neste sentido, o facto de se desejar ter a forma mais expedita possível, levou a que o estudo do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 fosse feito por pastilha prensada e não por pérola

fundida. Assim, a convergência de soluções levou à criação de um programa analítico, "CIMADITIVO", que permitisse a leitura rápida do sistema ternário SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3, por pastilha prensada, o que se conseguiu apenas com a utilização do difratómetro de raios-X.

O programa analítico CIMADITIVO necessita de alguns padrões de calibração, de concentração conhecida, em termos de todos os compostos de interesse. Para tal, foram utilizados como padrões de calibração os valores de fluorescência de raios-X obtidos na caracterização química, para os diferentes elementos analisados, SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3. Interessa também salientar que os valores que foram obtidos numa fase posterior desta calibração, encontram-se sujeitos ao erro de calibração do programa analítico, assim como do ensaio de onde provêm (XRF), uma vez que derivam de outro instrumento analítico, já com erro associado.

Relativamente à calibração do equipamento, numa primeira fase mediram-se os padrões de calibração, analisando-os como amostras desconhecidas com recurso ao programa CIMADITIVO. Os resultados obtidos revelaram praticamente a mesma tendência observada nos resultados obtidos por pérola fundida, *i.e.*, os teores de SiO_2, Al_2O_3 e Fe_2O_3 aumentaram gradualmente com o aumento da incorporação de aditivo nas misturas de cimento, tendo-se obtido maiores valores de variação no Al_2O_3 e menores no Fe_2O_3. Posteriormente, com recurso ao programa de regressão multivariável do equipamento – foi aplicado apenas para regressão simples, foi possível estabelecer relações entre as intensidades medidas dos compostos e a concentração conhecida de amostras padrão. Assim, as futuras amostras desconhecidas podem ser analisadas, obtendo-se como variável de saída, a concentração. Por fim, quando o cálculo de regressão foi concluído, obteve-se um gráfico, de concentração *versus* intensidade, para todas as amostras medidas. Para reproduzir os dados obtidos do DRX do CPS, recorreu-se ao software de tratamento estatístico *JMP® 11*. Os resultados obtidos de todos os analitos revelaram uma boa capacidade de previsão (*RMSE* baixo) e de ajuste (R^2 elevado), tendo-se apresentado com os melhores ajustes, os analitos SiO_2 e Fe_2O_3, seguidos pelo Al_2O_3. Das representações dos erros absolutos *versus* Concentração *PF*, foi possível detetar possíveis erros sistemáticos, tendo-se constatado que os analitos SiO_2 e Fe_2O_3 revelaram uma tendência para originar valores majorantes nas suas medições, enquanto o Al_2O_3 apresentou uma distribuição do erro aproximadamente aleatória.

Por fim, após a criação do programa CIMADITIVO, foram lidas algumas amostras desconhecidas com recurso ao programa referido. Através da observação dos resultados obtidos foi possível verificar que se obtiveram variações relativamente pequenas entre as amostras avaliadas pelos dois tipos de leitura considerados (XRF e DRX). Para além disso, tal como tinha sido observado anteriormente, foi também corroborado que o programa CIMADITIVO tem tendência para originar valores majorantes aos obtidos por fluorescência de raios-X, principalmente nos compostos SiO_2 e Fe_2O_3. Deste modo, foi possível constatar que o programa CIMADITIVO pode ser um bom indicador da incorporação do aditivo na constituição do cimento, necessitando obviamente de algumas melhorias e correções no futuro. Por exemplo, dever-se-ia ter efetuado um maior número de leituras para que fosse possível obter

reprodutibilidade do modelo de cálculo, validando-o. Contudo, e tal como referido anteriormente, tal não foi possível concretizar devido ao tempo disponível para este trabalho. Para finalizar, é ainda possível concluir dois aspetos: i) apesar do programa criado se apresentar como promissor, este acarretará custos associados aos ensaios que terão de se efetuar para a preparação das pastilhas prensadas e respetivas leituras no DRX; ii) o facto das percentagens de incorporação de aditivo nas misturas de cimento serem tão pequenas, e de existir sempre heterogeneidades em termos dos materiais utilizados, pode conduzir a que as variações na quantidade de aditivo não permitam obter uma solução 100% fidedigna.

7.2. Sugestões de trabalho futuro

Ao longo do presente trabalho, novas questões e desafios foram surgindo, às quais não foi possível dar resposta por limitações de tempo. Assim, as sugestões de trabalho futuro poderão originar um seguimento ao trabalho até aqui desenvolvido, fazendo uso do saber já adquirido e completando-o com novos conhecimentos.

Interessa salientar antes de tudo que cada fábrica tem um processo de produção próprio, com características específicas que a distingue das restantes. Variações nas condições do processo e na matéria-prima levam a um produto final com composição diferente, mesmo cumprindo os valores definidos pelas normas aplicáveis.

Deste modo, relativamente à principal solução encontrada para responder ao objetivo principal deste estudo, as leituras por pastilha prensada com recurso ao programa analítico CIMADITIVO, acredita-se que é, de facto, o caminho a seguir na busca por respostas no domínio de controlo de processo. Contudo, a solução encontrada apresenta limitações que poderão ser minoradas. Neste sentido, atendendo à elevada heterogeneidade que as matérias-primas (calcário, gesso e clinquer), e até mesmo o próprio aditivo, podem apresentar de lote para lote, é aconselhável que, de cada vez que as composições destes elementos mudem consideravelmente, seja feita uma recalibração do equipamento de medida, DRX, pelo Laboratório da Qualidade do CPS.

Adicionalmente, existem outras sugestões que poderão ser colocadas em prática relativamente a melhorias aos ensaios realizados, ou até mesmo propostas de novos ensaios que se poderão apresentar como alternativa à solução encontrada, tais como:

1. Criação de um histórico de valores relativamente ao ensaio de consistência por espalhamento (pastas e argamassas);
2. Realização do ensaio de resíduo de peneiração com um peneiro com uma malha de 3 µm, visto que o aditivo possui um maior teor de partículas finas;
3. Realização de um ensaio de escoamento em pasta e argamassa, que permita perceber se existem variações consideráveis em termos do tempo que o material demora a escoar, podendo assim tornar-se num possível indicador da presença do aditivo na constituição do cimento.

APÊNDICES

Neste capítulo são apresentados os apêndices referidos ao longo desta dissertação. Em cada um deles podem ser encontradas descrições e informações mais pormenorizadas que ajudarão a clarificar o conteúdo da tese e o trabalho realizado.

A. Critérios de conformidade – Requisitos químicos **107**

B. Composição mássica das misturas de cimento **109**

C. Procedimentos utilizados na caracterização das amostras **111**

D. Análise de resultados **131**

E. Convergência de soluções **151**

F. Referências **153**

A. Critérios de conformidade – Requisitos químicos

As propriedades químicas dos cimentos correspondentes ao tipo de cimento e classe de resistência (colunas 1, 3 e 4, respetivamente, da Tabela A.1) devem estar conformes com os requisitos indicados na coluna 5 desta tabela, quando determinadas de acordo com a norma referida na coluna 2.

Tabela A.1 – Requisitos químicos expressos como valores caraterísticos especificados [IPQ, 2012].

1	2	3	4	5
Propriedade	**Método de ensaio**	**Tipo de cimento**	**Classe de resistência**	**Requisitos [a)]**
Perda ao fogo	NP EN 196-2	CEM I CEM II	Todas	≤ 5.0 %
Resíduo Insolúvel	NP EN 196-2 [b)]	CEM I CEM III	Todas	≤ 5.0 %
Teor de sulfatos (em SO_3)	NP EN 196-2	CEM I CEM II [c)] CEM IV CEM V	32.5N 32.5R 42.5N	≤ 3.5 %
			42.5R 52.5N 52.5R	≤ 4.0 %
		CEM III [d)]	Todas	
Teor de cloretos	NP EN 196-2	Todos [e)]	Todas	≤ 0.10 % [f)]
Pozolanicidade	NP EN 196-5	CEM IV	Todas	Satisfaz o ensaio

[a)] Os requisitos são indicados em percentagem da massa do cimento como produto final.
[b)] A determinação do resíduo insolúvel é em ácido clorídrico e carbonato de sódio.
[c)] O cimento tipo CEM II/B-T e CEM II/B-M com percentagem de xisto cozido > 20% poderá conter até 4.5% de sulfatos (SO_3) em todas as classes de resistência.
[d)] O tipo de cimento CEM III/C poderá conter até 4.5% de sulfatos.
[e)] O tipo de cimento CEM II poderá conter mais do que 0.10% de cloretos, mas neste caso o teor máximo de cloretos deve ser referido na embalagem ou na guia de remessa.
[f)] Para aplicações em betão pré-esforçado, os cimentos poderão ser produzidos para satisfazer um valor inferior. Se assim for, o valor de 0.10% deve ser substituído por este valor inferior, o qual deve ser indicado na guia de remessa.

B. Composição mássica das misturas de cimento

Após a recolha das amostras, foram preparadas diversas misturas com o cimento resultante da moagem laboratorial em conjunto com o aditivo em estudo, tendo sido realizadas diversas substituições parciais em massa.

Interessa salientar que antes de se prepararem as misturas em estudo, tanto o cimento como o aditivo foram bem homogeneizados. Deste modo, torna-se possível obter uma boa uniformidade amostral. Na Tabela B.1 encontra-se apresentada a massa de amostra utilizada nas diferentes misturas, bem como a percentagem de substituição correspondente.

Tabela B.1 – Composição mássica das misturas de cimento em estudo.

Misturas de 8 000 gramas					
Misturas	Composição (% em massa)		Massa (g)		
	Cimento	Aditivo	Cimento	Aditivo	Total
Branco	100	0	8 000	0	8 000
A	99	1	7 920	80	8 000
B	98	2	7 840	160	8 000
C	97	3	7 760	240	8 000
D	96	4	7 680	320	8 000
E	95	5	7600	400	8 000
F	90	10	7 200	800	8 000
Total			54 000	2 000	56 000

C. Procedimentos utilizados na caracterização das amostras

C.1. Perda ao fogo

Normativo: NP EN 196-2 [IPQ, 2014].

Objetivo: determinar a perda ao fogo das misturas e matérias-primas do cimento.

Procedimento:

- Pesar, com precisão de 0.0005 g, 1.00 ± 0.05 g de cimento (m_1), num cadinho previamente calcinado e tarado;
- Colocar o cadinho na mufla cuja temperatura está estabilizada a 950 ± 25ºC;
- Ao fim de 90 min, deixar arrefecer o cadinho no exsicador até à temperatura ambiente;
- Determinar a massa constante (m_2);
- Calcular a perda ao fogo pela equação C.1;
- Repetir o procedimento para os restantes tipos de materiais (matérias-primas e aditivo).

Apresentação de resultados: A perda ao fogo é a percentagem mássica (%) perdida durante um dado período de tempo a uma determinada temperatura, relativamente à massa inicial, sendo dada pela equação C.1.

$$\mathrm{LOI} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \qquad \text{(C.1)}$$

C.2. Resíduo insolúvel

Normativo: NP EN 196-2 [IPQ, 2014].

Objetivo: determinar o resíduo insolúvel das misturas e matérias-primas do cimento em ácido clorídrico e carbonato de sódio.

Procedimento:

- Pesar, com aproximação a 0.0005 g, 1.00 ± 0.05 g de cimento (m_3) e colocar num copo de 250 ml;
- Juntar 90 ml de água fria e, enquanto se agita vigorosamente a mistura, adicionar 10 ml de ácido clorídrico concentrado (37%);
- Aquecer a solução devagar e esmagar a amostra com a extremidade plana de uma vareta de vidro até desagregação completa do cimento;
- Manter a solução durante 15 min a uma temperatura mesmo abaixo da temperatura de ebulição;
- Filtrar o resíduo com papel de filtro médio (malha da ordem dos 7 µm) e lavar cuidadosamente o recipiente com água cuja temperatura deve ser logo abaixo da ebulição;
- Colocar o papel de filtro e o seu conteúdo no copo onde se efetuou o ataque e juntar 100 ml da solução de carbonato de sódio;
- Deixar ferver aproximadamente 30 min;
- Filtrar com papel de filtro médio, lavar com água a uma temperatura próxima do ponto de ebulição, depois lavar 4 vezes com ácido clorídrico diluído 1+19 e, por fim, com água cuja temperatura seja próxima do ponto de ebulição até desaparecimento dos iões Cl^- verificado pelo ensaio do nitrato de prata;
- Para o ensaio do nitrato de prata, adicionar algumas gotas da solução deste composto ao líquido recolhido numa das lavagens feitas anteriormente e verificar se ocorre ausência de turvação ou de precipitado na solução;
- Se existir, continuar o procedimento de lavagem verificando periodicamente até que o ensaio de nitrato de prata seja negativo;
- Colocar o papel de filtro e o seu conteúdo num cadinho previamente calcinado e pesado (m_4);
- Secá-lo e, em seguida, incinerar lentamente em atmosfera oxidante por forma a evitar a inflamação imediata garantindo a sua combustão completa;
- Calcinar de seguida a 950 ± 25ºC durante 90 min;
- Deixar arrefecer o cadinho e o seu conteúdo num exsicador até à temperatura ambiente;
- Pesar o cadinho e o seu conteúdo (m_5);
- Calcular o resíduo insolúvel pela equação C.2;
- Repetir o procedimento para os restantes tipos de materiais (matérias-primas e aditivo).

Apresentação de resultados: O resíduo insolúvel, em percentagem de massa (%), é dado pela equação C.2.

$$\text{Resíduo insolúvel} = \frac{m_5 - m_4}{m_3} \times 100 \qquad \text{(C.2)}$$

C.3. Fluorescência de raios-X

Objetivo: determinar a composição química das misturas e matérias-primas do cimento por XRF.

Procedimento:

- Pesar cerca de 2 g de amostra para um cadinho de platina e descarbonatá-la, até massa constante, numa mufla a 950ºC;
- Retirar da mufla e deixar arrefecer num exsicador;
- Pesar para o cadinho da péroladora 8 g da mistura fundente e 1 g da amostra a ensaiar, homogeneizando de seguida;
- De seguida, adicionar cerca de 9 gotas de iodeto de lítio a 30%;
- Colocar o cadinho, contendo a amostra, na sua posição no equipamento;
- Pressionar o botão POWER na consola;
- A tampa do cadinho e a péroladora fecham-se automaticamente;
- O ciclo de produção da péroladora corre agora sob o controlo do microprocessador do equipamento (é dada continuamente informação acerca do progresso do programa);
- No fim do derramamento, a tampa da péroladora e a do cadinho abrem, e o mecanismo do prato roda para trazer a amostra para o ponto de arrefecimento;
- Após o arrefecimento pode-se remover o prato e usar a pérola, a qual se retira dando uma pancada seca com o prato numa superfície plana;
- Após o processo de arrefecimento ter terminado, deve ter-se cuidado uma vez que o prato ainda está quente, e usar uma pinça de pontas de platina para manusear o prato;
- Analisar a pérola fundida no espectrómetro de XRF;
- Registar os valores obtidos;
- Repetir o procedimento para os restantes tipos de materiais.

Apresentação de resultados: A fluorescência de raios-X permite conhecer a composição qualitativa e quantitativa dos materiais analisados, sendo expressa em percentagem mássica (%) dos óxidos simples originados pelos elementos analisados.

C.4. Cal livre

Objetivo: determinar a cal livre (cal não combinada) do clinquer e das misturas de cimento.

Procedimento:

- Pesar, com aproximação a 0.0005 g, 0.50 ± 0.05 g de cimento ou clinquer (m_6), passado no peneiro de 100 µm;
- Colocar a amostra num balão de Erlenmeyer de 250 ml, devidamente seco;
- Adicionar 30 ml de etilenoglicol quente (~ 75ºC) e juntar algumas esferas de vidro (secas) para facilitar a homogeneização;
- Tapar o Erlenmeyer com rolha própria, agitar bem e colocar na estufa a uma temperatura de 75 ± 5ºC;
- Manter o conjunto a esta temperatura durante 30 min e agitar, durante esse tempo, 3 a 4 vezes;
- Retirar da estufa, juntar algumas gotas de fenolftaleína e, com agitação suave, titular com a solução de ácido benzóico até desaparecer a cor do indicador, registando o volume de ácido gasto (V_1);

Apresentação de resultados: A cal livre é apresentada em percentagem mássica, sendo dada pela equação C.3.

$$\%\ \text{CaO livre} = \frac{V_1 \text{ x } f \text{ x } \frac{0.056}{2} \times 100}{m_6} = V_1 \times f \times 5.608 \qquad \text{(C.3)}$$

Onde: 0.056/2 – miliequivalente de cal;

f – fator de normalidade do ácido – relação entre o equivalente de grama de soluto pelo volume da solução.

C.5. Cloretos

Objetivo: determinar o teor de cloretos das matérias-primas e misturas de cimento por potenciometria.

Procedimento:

- Pesar 2 a 5 gramas de amostra e colocar num copo de 250 ml;
- Juntar cerca de 60 ml de água destilada;
- Colocar o copo em agitação magnética, de preferência com aquecimento, na hotte;
- Aquecer até próximo do ponto de ebulição e juntar muito lentamente anidrido acético em pequenas proporções, esperando a reação a cada porção adicionada;
- Deixar arrefecer até à temperatura ambiente;
- Adicionar água até perfazer 200 ml;
- Efetuar a leitura da amostra no equipamento *Titoprocessor 682* e *Dosimat 665*:
    - (i) Colocar o copo no agitador magnético do *Dosimat 665*, regular a agitação ideal, entre 2 a 3 por exemplo, e mergulhar o elétrodo no líquido de maneira a não tocar na barra magnética de agitação;
    - (ii) Destapar o elétrodo e mergulhar também no copo o terminal da bureta de titulação do $AgNO_3$;
    - (iii) Introduzir o peso da amostra, pressionando a tecla SAMPLE SIZE, escrever o valor do peso da amostra e carregar em ENTER;
    - (iv) Iniciar a titulação pressionando a tecla GO;
    - (v) O ensaio é dado como terminado com um sinal sonoro e impressão do resultado.
- Repetir o procedimento para os restantes tipos de materiais.

Apresentação de resultados: O teor de cloretos é expresso em percentagem mássica (%), sendo avaliado pelo equipamento *Titoprocessor 682* e *Dosimat 665*.

C.6. Constituintes do cimento

Normativo: NP EN 196-4 [IPQ, 2011].

Objetivo: determinar os constituintes do cimento.

Procedimento:

- Preparar a amostra de cimento:
  - (i) Pesar aproximadamente 20 g de cimento e passar através do peneiro de 75 µm. Caso não passe a totalidade do cimento, deve utilizar-se o almofariz de ágata para moer a amostra até passar totalmente no peneiro referido;
  - (ii) Secar a amostra durante duas horas a 105 ± 5ºC;
  - (iii) Deixar arrefecer no exsicador.
- Preparar a solução de EDTA (sal disódico do ácido etileno-diamina-tetracético bi-hidratado):
  - (i) Misturar 250 ml de trietanolamina (TEA) com 500 ml de água num copo de 2000 ml;
  - (ii) Dissolver 93.00 ± 0.02 g de EDTA na mistura e deixar arrefecer até temperatura ambiente;
  - (iii) Transferir a mistura para um balão de 1000 ml e adicionar rapidamente, na hotte, 173 ml de dietilamina (DEA);
  - (iv) Tapar e deixar arrefecer;
  - (v) Levar ao traço com água e transferir a solução para um frasco escuro (para evitar decomposição pela luz);
  - (vi) Esta solução tem a validade máxima de um mês.
- Preparar a solução de HNO_3:
  - (i) Misturar 100 ml de ácido nítrico concentrado (1:9) a 900 ml de água destilada num balão de 1000 ml;
  - (ii) Homogeneizar a solução e acertar ao traço.
- Dissolução da amostra de cimento com solução de EDTA:
  - (i) Pipetar 50 ml da solução de EDTA para um copo de 1000 ml e diluir até cerca de 800 ml com água destilada;
  - (ii) Agitar com o agitador mecânico e controlar a temperatura a 20.0 ± 0.5ºC;
  - (iii) Juntar de forma progressiva 0.5000 ± 0.0200 g de cimento seco (m_7), de maneira a não formar grumos;
  - (iv) Ao fim de cinco minutos, parar a agitação e verificar se existem grumos. Nesse caso, devem ser dissolvidos com o auxílio de uma vareta de vidro;
  - (v) Tapar o copo, manter a temperatura a 20.0 ± 0.5ºC e a agitação durante 120 ± 5 min;
  - (vi) Antes de começar a filtração, o filtro deve ser lavado com água e de seguida com etanol, sendo posteriormente seco na estufa e deixado a arrefecer no exsicador;
  - (vii) De seguida, pesar o filtro e registar o valor (m_8). Filtrar em vácuo;
  - (viii) Lavar o copo com água e arrastar todos os sólidos presentes nesse mesmo copo;
  - (ix) Retirar o filtro e colocar na estufa durante uma hora;
  - (x) Deixar arrefecer durante 15 min no exsicador e pesar (m_9).

- Dissolução da amostra de cimento com solução de HNO_3 (1:9):
  - (i) Deitar 120 ml de água destilada num copo de 400 ml;
  - (ii) Iniciar a agitação, adicionando gradualmente 1.0000 ± 0.0200 g de amostra de cimento seco (m_{10});
  - (iii) Continuar a agitação durante 5 min, ao fim dos quais, se verifica a ausência de aglomerados de cimento (se tal não acontecer, destruir os aglomerados formados, com o auxílio de uma vareta de vidro);
  - (iv) Ligar novamente a agitação, adicionar 80 ml de solução de HNO_3 e ao fim de 30 min, parar a agitação;
  - (v) Lavar uma folha de papel de filtro com água e etanol e secá-la na estufa a 105 ± 5ºC;
  - (vi) Arrefecer num exsicador e pesar na balança de precisão (m_{11});
  - (vii) Forrar um funil de *Buckner* com a folha de papel de filtro;
  - (viii) Após a agitação, filtrar a solução sob vácuo, lavar a barra de agitação e o copo do precipitado com água destilada, transferindo o resíduo obtido para o filtro (se necessário usando um polícia);
  - (ix) Lavar os lados do funil para arrastar todo o resíduo;
  - (x) Retirar o filtro e colocá-lo num vidro de relógio para secagem na estufa a 105 ± 5ºC, durante 1 h;
  - (xi) Arrefecer num exsicador e pesar o filtro com o resíduo na balança de precisão (m_{12}).
- Repetir o procedimento para as restantes misturas de cimento.

Apresentação de resultados: Todos os valores calculados são expressos em percentagem de massa (%) de material seco. Os teores de resíduo insolúvel, *a* e *b*, dizem respeito à dissolução em solução de EDTA e HNO_3, sendo calculados pelas equações C.4 e C.5, respetivamente. O teor de constituintes do regulador de presa (*R*), constituinte calcário (*C*), constituinte silicioso (*P*), escória (*L*) e clinquer (*K*), são dados pelas equações C.6 – C.10, pela mesma ordem.

$$a = \frac{m_9 - m_7}{m_8} \times 100 \quad \text{(C.4)}$$

$$b = \frac{m_{12} - m_{11}}{m_{10}} \times 100 \quad \text{(C.5)}$$

$$R = 1.6 \times s \quad \text{(C.6)}$$

$$C = 2.0 \times c, se\ c > 1; C = 0, se\ c \leq 1 \quad \text{(C.7)}$$

$$P = 1.05 \times b, se\ b > 2; P = 0, se\ b \leq 2 \quad \text{(C.8)}$$

$$L = 0,\ se\ (a - b) \leq 1; L = 1.05(a - b), se\ 1 < (\mathrm{a} - \mathrm{b}) < 30 \quad \text{(C.9)}$$

$$\mathrm{K} = 100 - \mathrm{R} - \mathrm{C} - P - L \quad \text{(C.10)}$$

Onde: *s* – teor de trióxido de enxofre (% mássica), obtido por análise elemental;

c – teor de dióxido de carbono do cimento (% mássica), obtido por cálculos estequiométricos.

C.7. Massa volúmica

Normativo: LNEC E-64 e NP EN 196-6 [LNEC, 1979; IPQ, 2010].

Objetivo: determinar a massa volúmica das misturas de cimento e aditivo.

Procedimento:

- Encher o "densímetro" de *Le Châtelier* (Figura C.1) com 250 ml de hexano, até determinada marca, e deixar estabilizar até atingir os 20ºC na câmara termo-regulada;
- Verificar o volume ocupado pelo hexano e ajustar até o nível se situar na graduação zero (V_2);
- Pesar 65.0 g de cimento (m_{13});
- Introduzir o cimento com o funil de tubo curto, tendo o cuidado de evitar que este adira às paredes do densímetro acima do nível do líquido;
- Após o despejo de todo o cimento, manter o volumenómetro em posição inclinada, rodando-o de forma a favorecer a libertação de bolhas de ar que aderiram às partículas de cimento;
- Colocar o volumenómetro de novo na câmara termo-regulada a 20ºC;
- Atingido o equilíbrio térmico, ler o volume deslocado pela adição das 65.0 g de cimento (V_3);
- Converter o valor de V_3 através da tabela de calibração específica para cada densímetro, para o valor final (V_4);
- Calcular o valor de massa volúmica por substituição de valores na equação C.11.

Apresentação de resultados: A massa volúmica é apresentada em gramas por centímetro cúbico (kg m^{-3}).

$$\rho = \frac{m_{13}}{V_4} \tag{C.11}$$

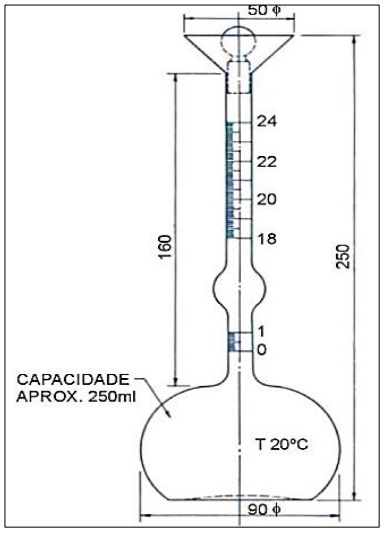


Figura C.1 – Volumenómetro de Le Châtelier [retirado de Coutinho (1988)].

C.8. Blaine

Normativo: NP EN 196-6 [IPQ, 2010].

Objetivo: determinar a finura das misturas de cimento e do aditivo, em termos de superfície específica.

Procedimento:

- O ensaio é executado com uma preparação prévia da amostra a testar;
- Colocar o disco perfurado no fundo da célula e sobre ele um disco de papel de filtro de 12.7 mm de diâmetro, com uma retenção típica < 2 µm;
- Colocar a quantidade determinada de cimento que permita obter uma camada de cimento de porosidade igual a 0.500 na célula, com leves pancadas para nivelar o material;
- Inserir um segundo disco de papel de filtro sobre o cimento nivelado;
- Introduzir o êmbolo na célula e pressionar até que a face inferior da cápsula esteja em contato com a célula, pressionando até que a camada esteja compactada e pronta para ensaio;
- Introduzir a célula no topo do manómetro, utilizando se necessário massa lubrificante para assegurar estanqueidade;
- Tapar a entrada da célula com um bujão apropriado;
- Abrir a torneira e por meio de aspiração levar o nível do líquido à marca superior (8 na Figura C.2);
- Fechar a torneira; há havendo estanqueidade, se o nível permanecer constante;
- Remover o bujão da célula e pôr o cronómetro a funcionar quando o líquido manométrico passar pela segunda marca (9 da Figura C.2) e pará-lo quando passa pela terceira marca (10 da Figura C.2);
- Registar o tempo que o líquido demorou a fazer este percurso;
- Calcular o valor de Blaine por substituição de valores na equação C.12.

Aditivo:

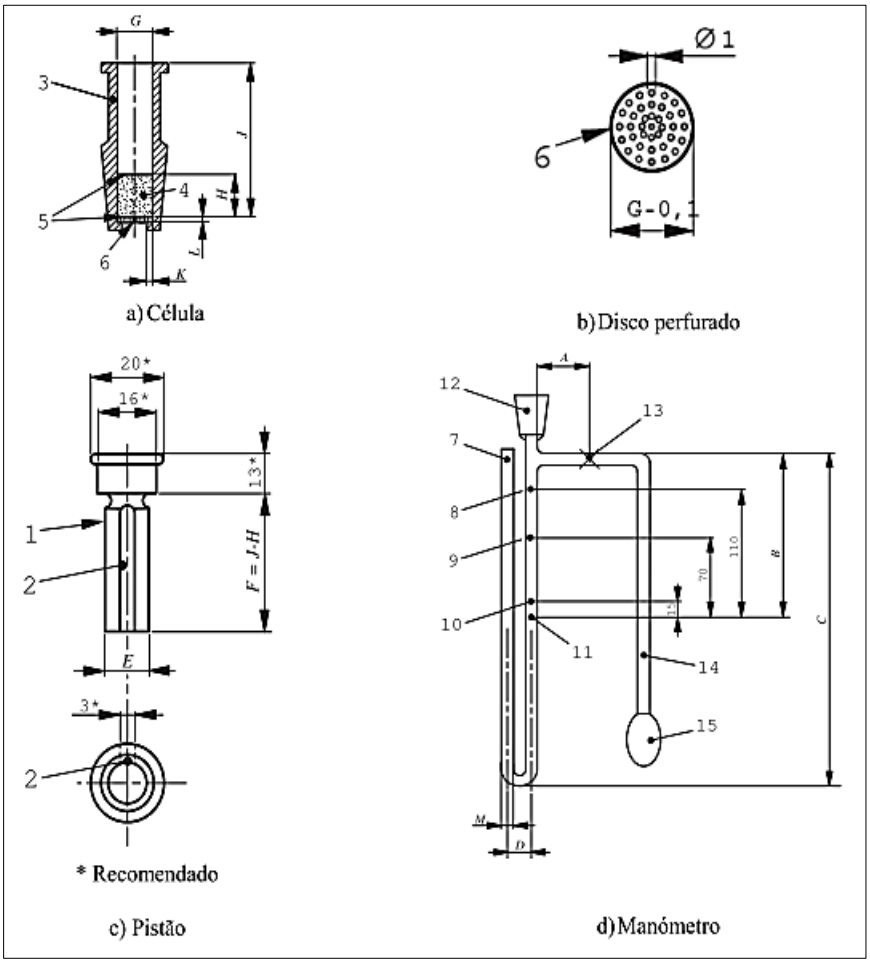
- A metodologia por tentativa-erro baseou-se na calibração do equipamento utilizado;
- Uma vez conhecido o peso específico, testar para diferentes porosidades, sendo necessário pesar uma determinada massa de material consoante a porosidade escolhida;
- Quando o valor obtido for aceitável atendendo ao preenchimento da camada de 10 mm, verificável pela batida do batente, replicar o ensaio.

Apresentação de resultados: A superfície específica corresponde à área superficial das partículas por unidade de massa do cimento, expresso por exemplo em $m^2\ kg^{-1}$.

$$S\ (\text{área específica}) = \sqrt{t} \times K \qquad \text{(C.12)}$$

Onde: t é o tempo requerido para deslocar o fluido;

K é a constante do permeabilímetro de Blaine



Legenda		Recomendado mm	Legenda		Obrigatório mm
A	Distância mínima entre a junta cónica e a torneira	≤ 50	G	Diâmetro da base da célula	12,7 ± 0,1
B	Distância entre o braço superior da junta T e a mais baixa linha gravada no tubo do manómetro	135 ± 10	E	Diâmetro do pistão	G - 0,1
C	Distância entre o braço superior da junta T e a base do tubo em U	275 ± 25	H	Altura da camada de cimento	15 ± 1
D	Distância entre os eixos dos braços do tubo em U	23 ± 1	F	Distância/profundidade entre a parte superior e inferior do pistão	J - H
J	Distância interior/altura da célula	50 ± 15			
K	Largura do rebordo da célula	0,8 ± 0,2			
L	Espessura do disco perfurado	0,9 ± 0,1			
M	Diâmetro dos braços do tubo manométrico	9,0 ± 0,4			

Item	Descrição
1	Pistão
2	Face plana para saída de ar
3	Célula
4	Camada de cimento compactada
5	Papel de filtro
6	Disco perfurado
7	Manómetro
8, 9, 10, 11	Marcas gravadas
12	Abertura cónica para a célula
13	Torneira
14	Tubo de borracha
15	Pêra de aspiração

Figura C.2 – Permeabilímetro de Blaine: a) Célula; b) Disco perfurado; c) Pistão; d) Manómetro [retirado de IPQ (2010)].

C.9. Resíduo de peneiração

Normativo: NP EN 196-6 [IPQ, 2010].

Objetivo: determinar a finura das misturas de cimento e do aditivo, por retenção num peneiro, com uma malha de abertura de 45 µm.

Procedimento:

- Pesar 25 ± 0.5 g de cimento (m_{14}) medido com uma balança com precisão de 0.01 g;
- Colocar o peneiro de ensaio com a abertura requerida, neste caso é de 45 µm, no aparelho e transferir toda a amostra para o peneiro (Figura C.3);
- Colocar a tampa e regular o temporizador para a duração requerida para o peneiro utilizado, neste caso 4 min;
- Iniciar o ensaio e se o material aderir à tampa, bater ligeiramente com o martelo sintético no centro da tampa;
- Concluída a peneiração, retirar o peneiro do aparelho e inverte-lo, despejando o resíduo sobre uma folha de papel;
- Limpar cuidadosamente a rede do peneiro sobre o prato utilizando uma escova macia;
- Verter o material da folha de papel para o recipiente de pesagem, previamente tarado;
- Determinar a massa do resíduo, incluindo o material escovado do peneiro, e registar a massa com a aproximação de 0.01 g (m_{15});
- Multiplicar por 4 para conversão do resultado para percentagem (equação C.13).

Apresentação de resultados: O resíduo de peneiração é expresso em percentagem de massa retida no peneiro (%).

$$\%\ \text{de resíduo de peneiração} = m_{15} \times 4 \qquad \text{(C.13)}$$

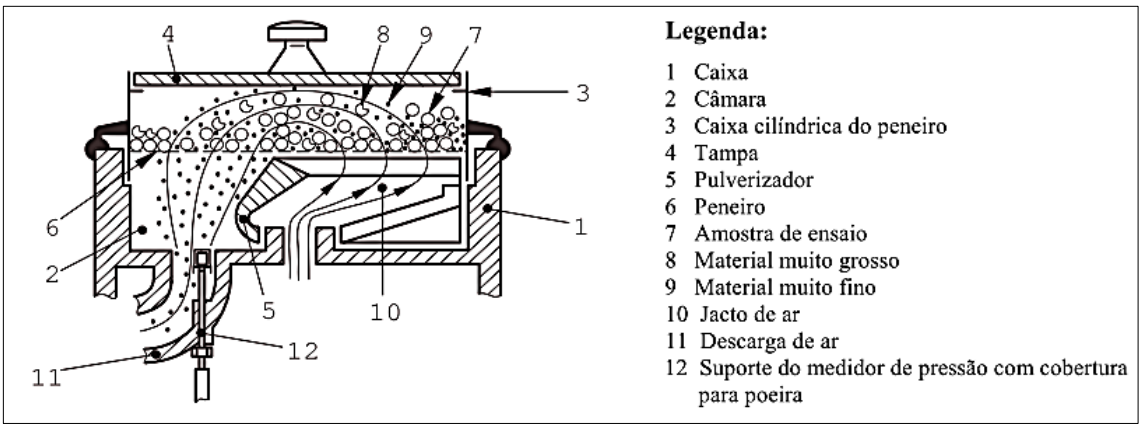


Figura C.3 – Aparelho de peneiração por jato de ar [retirado de IPQ (2010)]. Trata-se de um método gravimétrico, em que a percentagem de resíduo é determinada por peneiração por vácuo em peneiros normalizados. A amostra é submetida a uma pressão de ar tal, que a corrente é dirigida de baixo para cima de modo a suspender o pó, sendo posteriormente a corrente "refletida", passando a ser dirigida de cima para baixo, arrastando consigo as partículas mais finas. As partículas mais grossas ficam retidas no peneiro.

C.10. Distribuição de tamanhos de partícula

Manual: *Mastersizer 2000* e *Hydro 2000 MU*.

Objetivo: determinar a distribuição de tamanhos de partícula do Branco, Aditivo, Misturas E e F.

Parâmetros operatórios: Dispersante: etanol; Volume de dispersante: 600 ml; Índice de refração do dispersante: 1.360; Método de análise: Partícula esférica; Rotação: 3000 rpm; Faixa de tamanho medido: 0.02 a 2000 µm; Número de determinações: 10; Ultrassons: 2 min a 20 Hz; Comprimento de onda do laser: λ = 633 nm.

A função do dispersante consiste em promover a separação dos aglomerados de partículas, evitando erros nas medidas de tamanho. Como o material em estudo é o cimento, não se pode utilizar o dispersante mais vulgarmente utilizado, a água. Tal situação deve-se ao facto do cimento reagir com a água. Deste modo, alternativamente, utilizou-se como dispersante o etanol.

Para o cálculo pela Teoria de *Mie* – Branco, Misturas E e F, foi considerado o índice de refração da partícula (cimento) como sendo 1.680.

Para o cálculo pela Teoria de *Fraunhofer* – Aditivo, o índice de refração da partícula não é usado; selecionou-se esta teoria porque o índice de refração do aditivo não é conhecido.

Procedimento:

- Escolher o dispersante;
- Preparar a amostra, pesando cerca de 0.5 g de material;
- Ligar o estabilizador, o computador e o equipamento *Malvern*, nesta sequência;
- Abrir o arquivo onde serão armazenados os resultados da análise e identificar a amostra;
- Preparar para o alinhamento do laser:
  - (i) Colocar aproximadamente 600 ml de dispersante no copo e baixar a haste de agitação da suspensão até cerca de 1.5 cm entre a ponta da hélice e o fundo do copo;
  - (ii) Ligar a bomba de circulação numa rotação suficiente para manter a amostra em suspensão (cerca de 2500 rpm) e iniciar o alinhamento.
- Realizar a análise:
  - (i) Após o alinhamento, quando aparecer no rodapé da janela o índice de obscuração, que deverá estar entre 0 e 0.1% (só com dispersante), adicionar a amostra ao copo, cuidadosamente e devagar com uma espátula, até que o índice de obscuração se situe entre os 10 – 30% (a barra ao lado atinge a cor verde), correspondente à faixa de concentração de partículas ideal para análise;
  - (ii) Ligar os ultra-sons do equipamento, quando necessário, durante o tempo recomendado, geralmente na potência máxima;
  - (iii) Esperar que o equipamento efetue as 10 medidas consecutivas de análise granulométrica.
- Repetir o procedimento para as restantes amostras.

Apresentação de resultados: Os resultados da distribuição granulométrica são apresentados como o valor médio da percentagem das partículas de pelo menos 6 avaliações, em volume, correspondente a cada fração (µm).

C.11. Tempo de início e fim de presa

Normativo: NP EN 196-3 [IPQ, 2009].

Objetivo: determinar o tempo de início e fim de presa das misturas de cimento.

Procedimento:

- Preparar a amassadura da pasta de cimento:
  - (i) Pesar com exatidão de ± 1 g, com auxílio de balança, 500 g de cimento e uma quantidade de água, por exemplo, 145 g;
  - (ii) Colocar a água e o cimento, por esta ordem, no recipiente do misturador, cuidadosamente, para evitar qualquer perda de água ou de cimento;
  - (iii) Ligar imediatamente o misturador a velocidade lenta, iniciando a leitura dos tempos das etapas de mistura;
  - (iv) Registar o momento inicial com aproximação ao minuto como "instante zero";
  - (v) Ao fim de 90 s, a máquina pára 30 s, durante os quais toda a pasta aderente às paredes e ao fundo do recipiente deve ser retirada com um raspador de borracha ou plástico e reposta no centro do recipiente;
  - (vi) Neste período de paragem, acrescentar ainda uma determinada quantidade de água, por tentativa, que permita que a pasta ofereça uma determinada resistência à penetração posterior da sonda;
  - (vii) A máquina volta a ficar em andamento a velocidade lenta por um novo período de 90 s.
- Introduzir imediatamente a pasta no molde ligeiramente oleado, e enchê-lo até apresentar um ligeiro excesso, sem compactação nem vibração excessivas;
- Eliminar quaisquer vazios na pasta batendo no topo do molde cheio e retirar os excessos de pasta num movimento de serra, de modo a deixar a pasta encher o molde e ter uma superfície superior lisa;
- Colocar o molde, logo após alisamento da pasta, no eixo da sonda do aparelho *Auto-Vicat* e enchê-lo com água desionizada até que o molde tronco-cónico fique totalmente submerso;
- Após o aviso do aparelho em como já finalizou o teste, interpretar os resultados de penetração da agulha, e registar os valores de início e fim de presa.

Apresentação de resultados: O tempo de início e fim de presa são geralmente expressos em minutos.

C.12. Expansibilidade

Normativo: NP EN 196-3 [IPQ, 2009].

Objetivo: determinar a expansibilidade das misturas de cimento através da observação da sua expansão volúmica.

Procedimento:

- Preparar uma pasta de cimento de consistência normal, utilizada para a determinação dos tempos de início e fim de presa;
- Colocar um molde de *Le Châtelier* ligeiramente oleado (Figura C.4) na placa inferior, e enchê-lo imediatamente sem compactação ou vibração excessiva;
- Durante o enchimento, evitar a abertura acidental da fenda do molde, *i.e.*, com uma pressão ligeira dos dedos ou com a ajuda de um anel de borracha adequado;
- Tapar o molde com placas de vidro e comprimir com um pequeno peso de 150 g de encontro à pasta;
- Colocar o conjunto na câmara húmida, durante 24 h ± 30 min a 20 ± 1ºC e a pelo menos 90% de humidade relativa;
- Ao fim do período de tempo referido medir o afastamento (*A*) entre as extremidades das agulhas;
- Levar o conjunto para um banho termostático, aquecendo gradualmente o molde até à ebulição da água durante 30 ± 5 min e manter o banho de água à temperatura de ebulição durante 3 h ± 5 min;
- Deixar arrefecer o conjunto até à temperatura ambiente e medir novamente a distância entre as agulhas (*B*).

Apresentação de resultados: O valor de expansibilidade da pasta de cimento, expressa em milímetros, resulta da média aritmética do resultado das duas diferenças entre as duas medições (*B* – *A*), a qual não deve exceder, o valor de 10 mm.

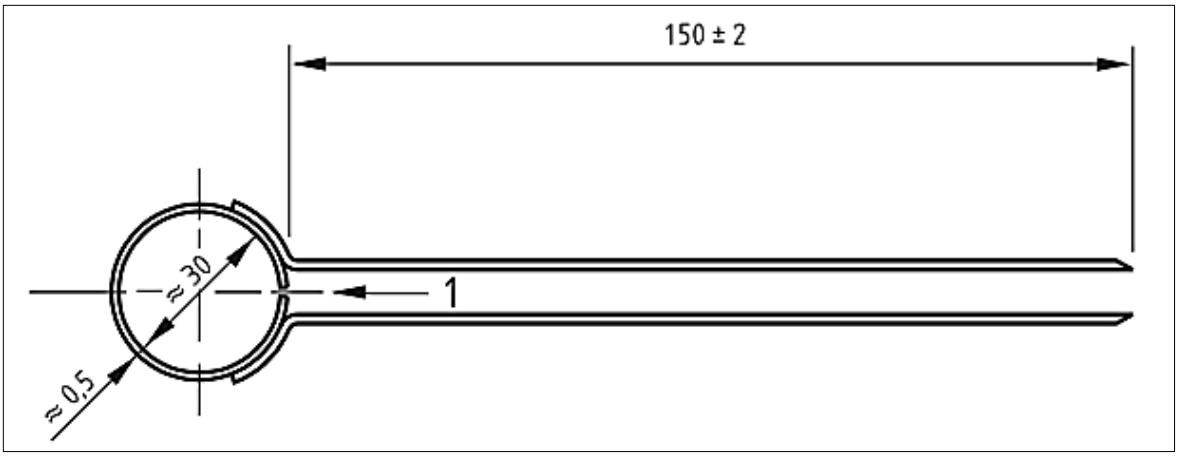


Figura C.4 – Aparelho de Le Châtelier típico para a determinação da expansibilidade do cimento, com dimensões apresentadas em milímetros. 1 - Ranhura [retirado de IPQ (2009)].

C.13. Coeficiente de espalhamento

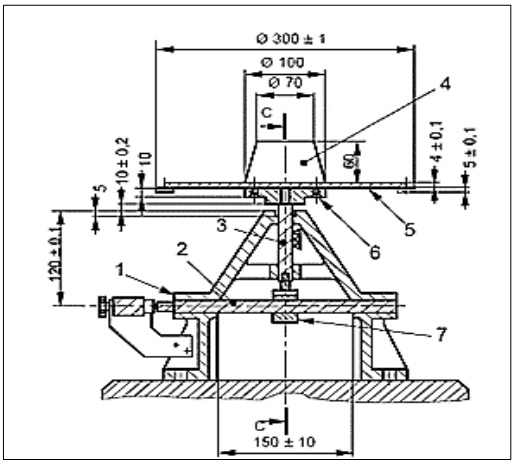
Normativo: EN 1015-3, NP EN 196-1 e NP EN 196-3 [CEN, 1999; IPQ, 2006, 2009].

Objetivo: determinar o coeficiente de espalhamento das pastas e argamassas de cimento.

Procedimento:

- No caso de se estar a ensaiar uma pasta de cimento, prepará-la de acordo com o procedimento adotado no Anexo C.11, tendo em atenção a adição de água de acordo com os resultados obtidos na determinação da percentagem de água na pasta para se obter uma consistência normal;
- No caso de se estar a ensaiar uma argamassa de cimento, prepará-la de acordo com o procedimento adotado no Anexo C.14;
- Antes de cada ensaio, limpar a mesa de espalhamento e o molde (Figura C.5) com um pano húmido, deixar secar e lubrificar levemente as superfícies com óleo mineral de baixa viscosidade;
- Colocar o molde no centro da mesa de espalhamento e introduzir a argamassa/pasta em duas camadas, sendo cada uma delas compactada pelo menos 10 vezes para garantir que o enchimento do molde é uniforme;
- Durante o enchimento, segurar o molde com firmeza, segurando com uma mão;
- Rasurar o excesso de argamassa/pasta com uma régua metálica e limpar a área livre da mesa, tendo especial cuidado para remover qualquer água que possa estar em torno da zona inferior do molde;
- Após aproximadamente 15 s, levantar levemente o molde, verticalmente;
- Espalhar a argamassa/pasta na mesa, sujeitando-a a 15 pancadas com uma frequência constante de cerca de uma por segundo;
- Medir o valor do coeficiente de espalhamento, em quatro direções diferentes, utilizando um paquímetro;
- Calcular o valor de coeficiente de espalhamento médio, em milímetros;
- Repetir o procedimento para as restantes argamassas e pastas das diferentes misturas de cimento.

Apresentação de resultados: Considera-se o coeficiente de espalhamento médio de cada argamassa ou pasta de cimento, em milímetros, como sendo a média aritmética dos quatro valores de coeficiente de espalhamento medidos, por meio de um paquímetro, em quatro direções diferentes.



Legenda:
1 – Suporte
2 – Eixo horizontal
3 – Veio
4 – Molde
5 – Placa
6 – Chumaceira
7 – Excêntrico

Figura C.5 – Mesa de espalhamento e molde típicos, com dimensões em milímetros [CEN, 1999].

C.14. Caracterização mecânica

Normativo: NP EN 196-1 [IPQ, 2006].

Objetivo: preparar a argamassa e provetes das misturas de cimento e condicionamento das mesmas.

Procedimento:

- Preparar a amassadura da argamassa de cimento:
  - (i) Para cada amassadura de três provetes, pesar 450 ± 2 g de cimento, 1350 ± 5 g de areia normalizada CEN e 225 ± 1 g de água;
  - (ii) Deitar a água e o cimento no recipiente, tendo o cuidado de evitar a perda de água ou cimento;
  - (iii) Pôr imediatamente em funcionamento o misturador[1] (Figura C.6) na velocidade lenta (Tabela C.1);
  - (iv) Após 30 s, a areia é introduzida durante os 30 s seguintes;
  - (v) Pôr o misturador na velocidade rápida (Tabela C.1) e continuar a amassadura durante mais 30 s;
  - (vi) Parar o misturador durante 90 s: durante os primeiros 30 s, retirar por meio de uma espátula de borracha ou plástico toda a argamassa aderente às paredes e ao fundo do recipiente, e colocá-la no meio deste;
  - (vii) Continuar em seguida a amassadura à velocidade rápida durante 60 s.
- Preparar os provetes de forma prismática e dimensão 40 mm x 40 mm x 160 mm:
  - (i) Colocar um molde (Figura C.7) no compactador (Figura C.8) e colocar a prolonga no topo do molde, fixando este conjunto à base do compactador com as respetivas fixações;
  - (ii) Introduzir, com uma colher conveniente, a primeira de duas camadas de argamassa, em cada compartimento do molde, preenchendo-os até metade, e regularizar a camada de argamassa com a espátula grande. Manter a espátula na vertical relativamente ao molde com os seus bordos em contato com a parte superior da prolonga, retirando a argamassa em excesso;
  - (iii) Ligar o compactador, sujeitando automaticamente o molde a 60 pancadas em 60 segundos;
  - (iv) Introduzir a segunda camada de argamassa e nivelar com a espátula pequena; compactá-la de novo com 60 segundos;
  - (v) Retirar a prolonga, e com precaução, colocar o molde sobre uma bancada e rasurar com uma régua metálica para retirar a argamassa que se encontra em excesso;
  - (vi) Etiquetar ou marcar os moldes para permitir a sua posterior identificação;
  - (vii) Repetir este procedimento para os quatro moldes (referentes às idades dos 2, 7, 28 e 91 dias).
- Condicionar os provetes (manuseamento, desmoldagem e conservação):
  - (i) Colocar sob os moldes compactados, uma placa plana de vidro;
  - (ii) Colocar imediatamente cada molde, num suporte horizontal, numa câmara de cura com condições de temperatura 20.0 ± 1.0ºC e humidade relativa não inferior a 90%;
  - (iii) Após 24 h da moldagem dos provetes, proceder à sua desmoldagem (Figura C.9a);
  - (iv) Identificar convenientemente os 12 provetes, resultantes de cada amassadura;

[1] O misturador é constituído por um recipiente em aço inoxidável com uma capacidade de cerca de 5 litros, com forma e dimensões indicadas na Figura C.6. A pá misturadora é acionada por um motor elétrico com duas velocidades, num movimento de rotação sobre si mesma, acompanhado de um movimento planetário em torno de si mesmo (Tabela C.1) [IPQ, 2006].

(v) Mergulhar os provetes marcados em água a uma temperatura de 20.0 ± 1.0ºC, devidamente afastados uns dos outros (Figura C.9b).

Tabela C.1 – Velocidades da pá misturadora [IPQ, 2006].

Velocidade	Rotação (min^{-1})	Movimento planetário (min^{-1})
Lenta	140 ± 5	62 ± 5
Rápida	285 ± 10	125 ± 10

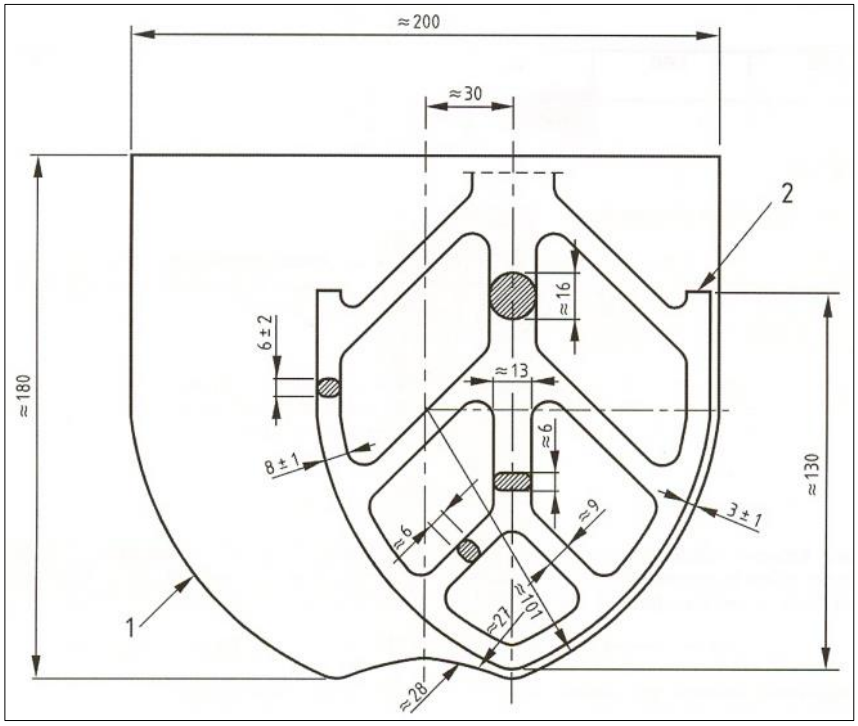


Figura C.6 – Recipiente e pá misturadora típicos, com dimensões em milímetros. 1– Recipiente; 2 – Pá misturadora [retirado de IPQ (2006)].

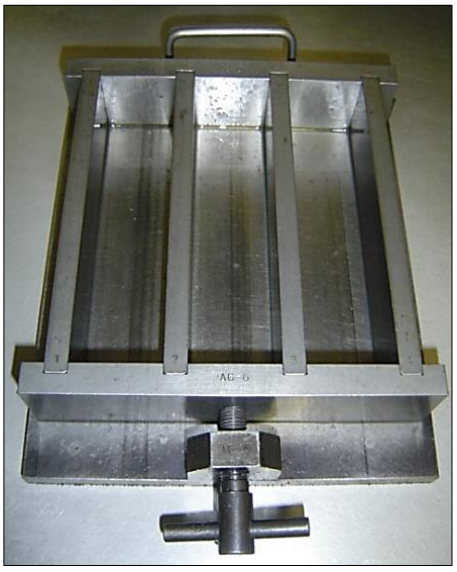


Figura C.7 – Molde utilizado para a preparação dos provetes.

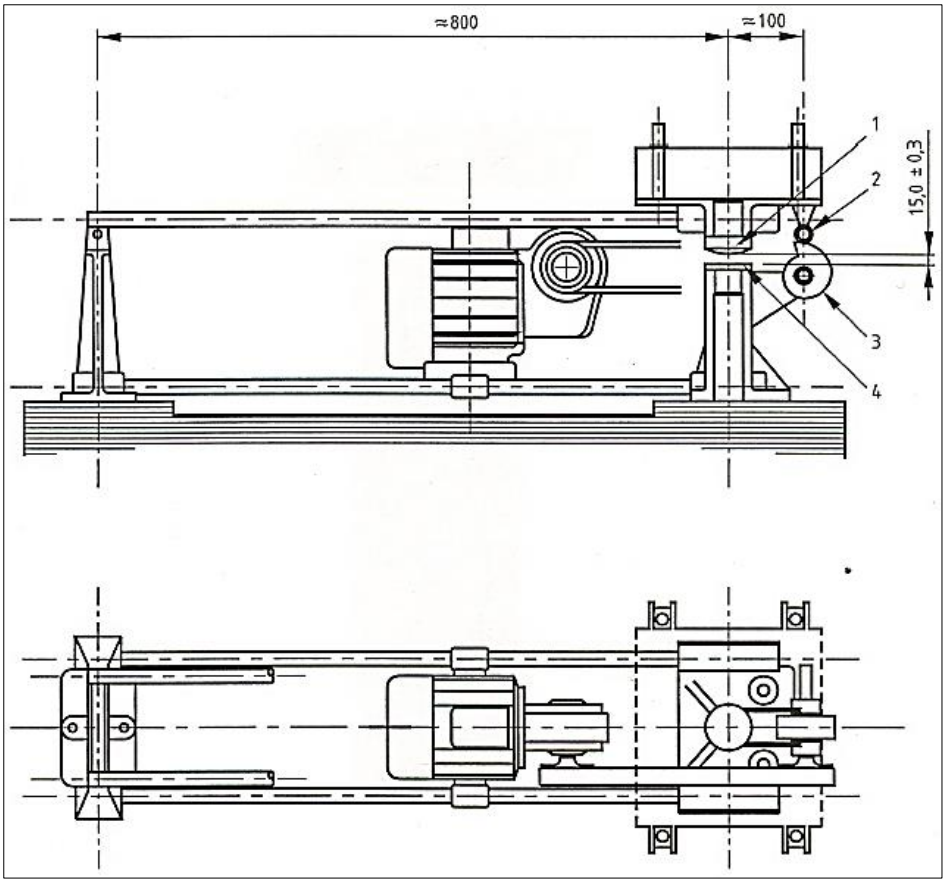
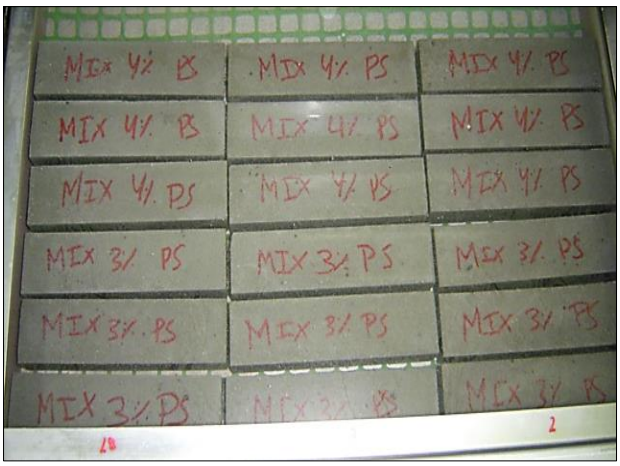


Figura C.8 – Exemplo de compactador (com dimensões em milímetros). 1 – Batente; 2 – Rolete seguidor do excêntrico; 3 – Excêntrico; 4 – Coluna [retirado de IPQ (2006)].

a)



b)

Figura C.9 – Desmoldagem e conservação dos provetes: a) Provetes depois de desmoldados e devidamente identificados (Mistura C); b) Armazenamento (conservação) dos provetes para cura em água.

C.15. Resistência à flexão

Normativo: NP EN 196-1 [IPQ, 2006].

Objetivo: determinar a resistência à flexão das argamassas de cimento.

Procedimento:

- Colocar cada um dos três provetes/prismas nos dois cilindros de apoio da máquina de ensaios de resistência à flexão (Figura C.10), com uma face lateral da moldagem sobre os cilindros de apoio e o seu eixo longitudinal perpendicular aos apoios;
- Aplicar a carga verticalmente, por meio do cilindro de carga, sobre a face lateral oposta do prisma, e aumentá-la uniformemente à velocidade de 50 ± 10 N s^{-1}, até à rotura;
- Registar o valor de força máxima aplicada no provete que levou à sua rotura (F_f), dado pelo software do equipamento;
- Conservar os semi-prismas cobertos com um pano húmido até ao momento do ensaio à compressão;
- Calcular a resistência à flexão R_f, em MPa, pela equação C.14;
- Repetir o procedimento para os restantes provetes.

Apresentação de resultados: Considera-se a resistência à flexão R_f, em MPa, de cada argamassa, como sendo a média aritmética dos valores de resistência à flexão obtida pela equação C.14 em relação aos três provetes de cada argamassa.

$$R_f = \frac{1{,}5 \times F_f \times l}{b^3} \qquad \text{(C.14)}$$

Onde: b – lado da secção quadrada do prisma, em mm;

l – distância entre os apoios, em mm.

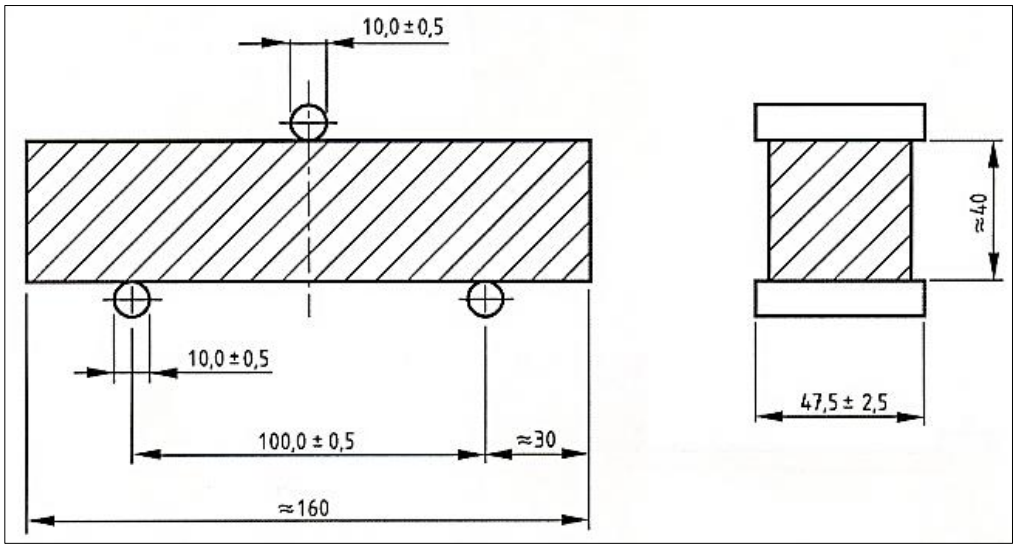


Figura C.10 – Esquema do dispositivo de carga utilizado no ensaio de resistência à flexão e posicionamento do provete nos cilindros do equipamento [retirado de IPQ (2006)].

C.16. Resistência à compressão

Normativo: NP EN 196-1 [IPQ, 2006].

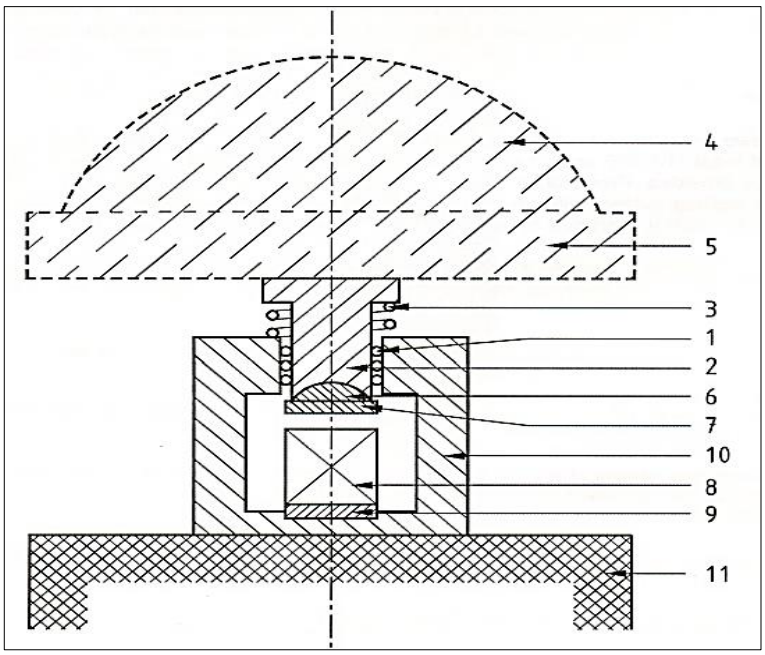
Objetivo: determinar a resistência à compressão das argamassas de cimento.

Procedimento:

- Colocar os semi-prismas obtidos do ensaio de resistência à flexão no prato da prensa (Figura C.11), garantindo que este fica em contato com as faces regulares dos provetes;
- Centrar lateralmente e longitudinalmente cada semi-prisma em relação aos pratos da máquina;
- Ligar a prensa e iniciar a descida do prato superior do equipamento até estabelecer contato com a face superior do semi-prisma;
- Aumentar a carga uniformemente à velocidade de 2400 ± 200 N s^{-1} durante toda a aplicação da carga, até ao momento da rotura;
- Registar o valor de força máxima aplicada no semi-prisma que levou à sua rotura (F_c), dado pelo software do equipamento;
- Calcular a resistência à compressão R_c, em MPa, pela equação C.15;
- Repetir o procedimento para os restantes 5 semi-prismas.

Apresentação de resultados: Considera-se a resistência à compressão, R_c, em MPa, de cada argamassa, como sendo a média aritmética dos valores de resistência à compressão obtida pela equação C.15 em relação aos seis semi-prismas de cada argamassa.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \qquad \text{(C.15)}$$



Legenda
1 Rolamento de esferas
2 Conjunto deslizante
3 Mola de recuperação
4 Rótula esférica da máquina
5 Prato superior da máquina
6 Rótula esférica do dispositivo
7 Prato superior do dispositivo
8 Provete
9 Prato inferior do dispositivo
10 Dispositivo
11 Prato inferior da máquina

Figura C.11 – Exemplo de dispositivo para ensaios de resistência à compressão [retirado de IPQ (2006)].

D. Análise de resultados

D.1. Caracterização química

Tabela D.1 – Caracterização química, em duplicado, em termos de perda ao fogo, resíduo insolúvel (RI), SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO total, MgO, SO_3, K_2O, Na_2O, cal livre e cloretos.

Amostra	Valores expressos em %											
	Perda ao fogo	RI	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO Total	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Cal livre	Cloretos
Matérias-primas e aditivo												
Clinquer	0.480	0.070	20.100	5.420	3.240	64.260	2.350	1.790	1.340	0.130	2.00	0.042
	0.490	0.040	20.220	5.260	3.250	64.390	2.370	1.790	1.320	0.180	2.06	0.039
Gesso	18.550	12.470	9.080	2.730	1.250	27.770	1.390	37.040	0.550	0.020	-	0.000
	18.410	12.340	9.150	2.740	1.270	27.740	1.410	37.430	0.550	0.020	-	0.000
Calcário	42.980	0.340	0.440	0.150	0.100	54.920	0.270	0.070	0.030	0.000	-	0.000
	42.850	0.330	0.370	0.130	0.090	55.500	0.260	0.060	0.020	0.000	-	0.000
Aditivo	2.690	32.250	54.810	20.760	12.840	3.900	1.880	0.260	1.840	1.640	-	-
	2.660	34.210	55.140	20.860	12.950	3.380	1.860	0.240	1.830	1.530	-	-
Branco e Misturas												
Branco	4.730	1.810	18.380	5.010	2.980	60.690	2.170	3.480	1.280	0.080	1.940	0.031
	4.760	1.800	18.550	5.060	2.990	60.930	2.190	3.490	1.290	0.110	1.940	0.032
A	4.640	2.560	18.800	5.100	3.050	60.320	2.170	3.460	1.290	0.100	1.940	0.032
	4.690	2.460	18.720	5.100	3.100	60.110	2.170	3.460	1.340	0.120	1.940	0.032
B	4.750	3.380	19.160	5.260	3.090	59.630	2.170	3.420	1.280	0.130	1.870	0.031
	4.600	3.340	19.150	5.490	3.120	59.730	2.180	3.420	1.290	0.120	1.870	0.032
C	4.700	4.210	19.510	5.460	3.190	58.900	2.160	3.360	1.310	0.160	1.870	0.032
	4.760	4.150	19.510	5.420	3.190	58.870	2.170	3.360	1.300	0.130	1.870	0.032
D	4.690	5.100	19.900	5.580	3.260	58.350	2.150	3.340	1.310	0.200	1.870	0.032
	4.670	5.200	19.930	5.560	3.250	58.530	2.170	3.330	1.310	0.140	1.870	0.032
E	4.680	6.030	20.270	5.780	3.320	57.880	2.160	3.300	1.320	0.270	1.810	0.032
	4.740	6.140	20.270	5.770	3.320	57.840	2.160	3.300	1.320	0.270	1.810	0.032
F	4.590	10.350	22.230	6.520	3.690	55.110	2.160	3.130	1.340	0.240	1.690	0.030
	4.590	10.100	22.200	6.480	3.660	55.080	2.140	3.100	1.350	0.240	1.690	0.030

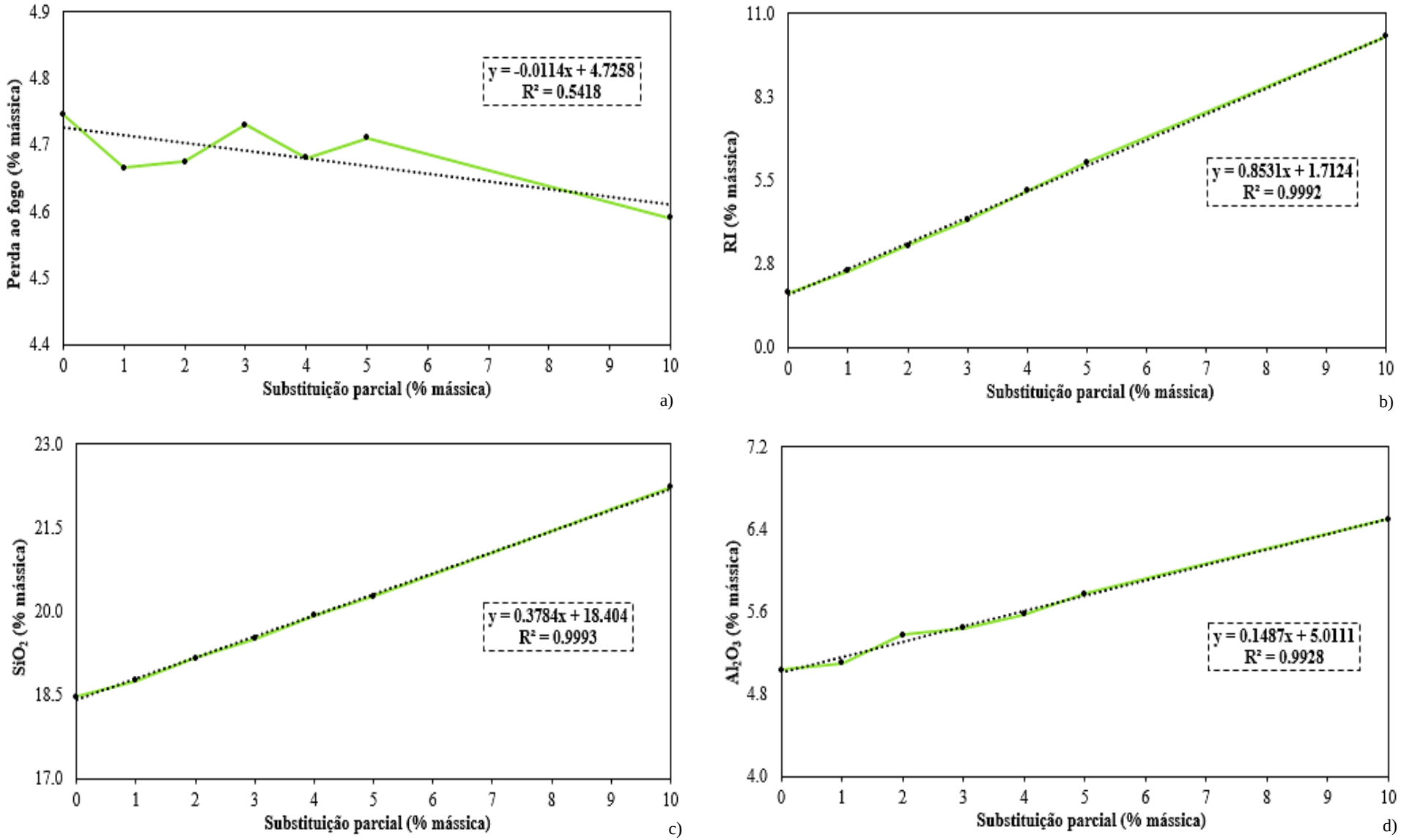


Figura D.1 – Caracterização química das misturas de cimento, em termos de análise por regressão linear simples: a) Perda ao fogo; b) Resíduo insolúvel (RI); c) SiO_2; d) Al_2O_3.

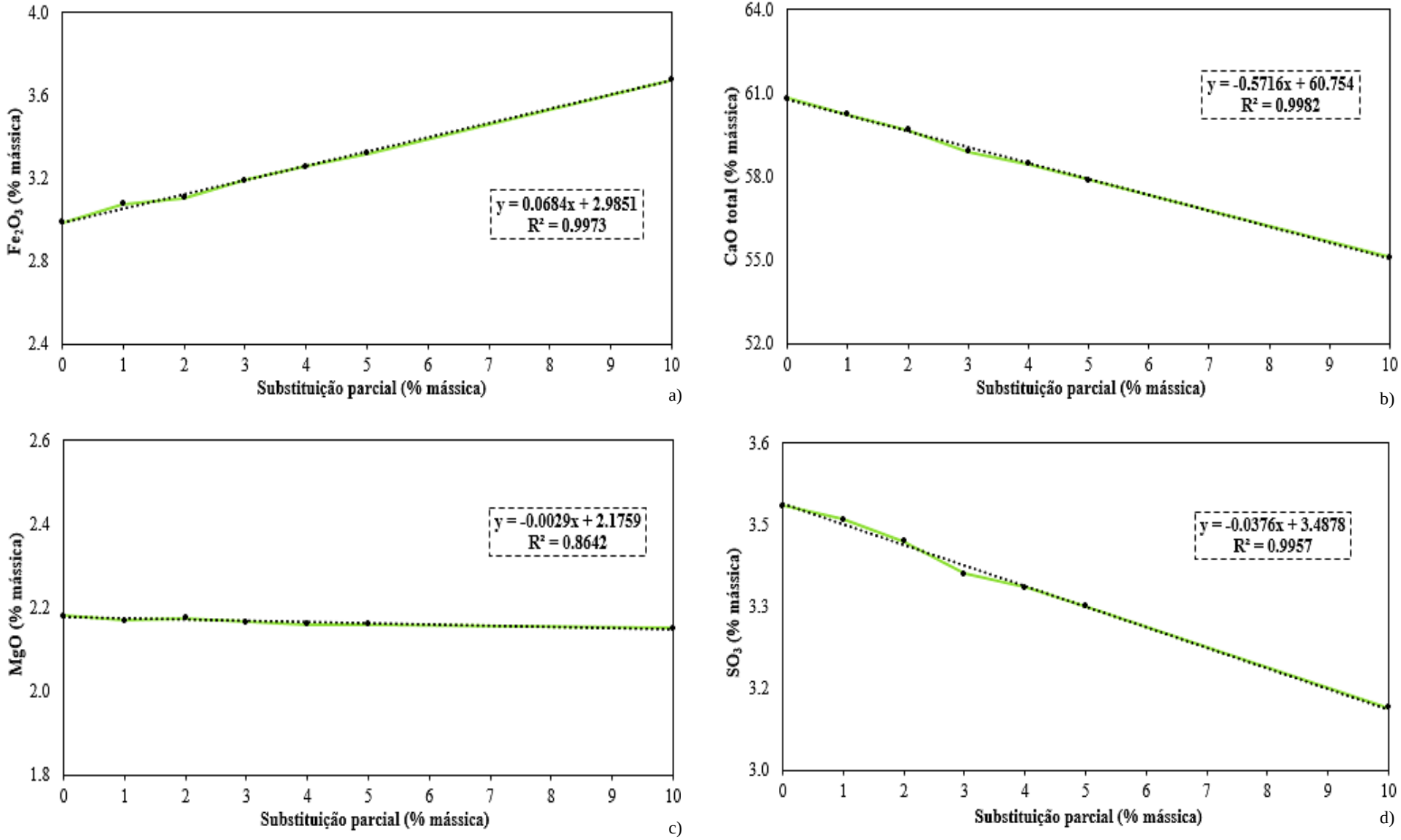


Figura D.2 – Caracterização química das misturas de cimento, em termos de análise por regressão linear simples: a) Fe_2O_3; b) CaO total; c) MgO; d) SO_3.

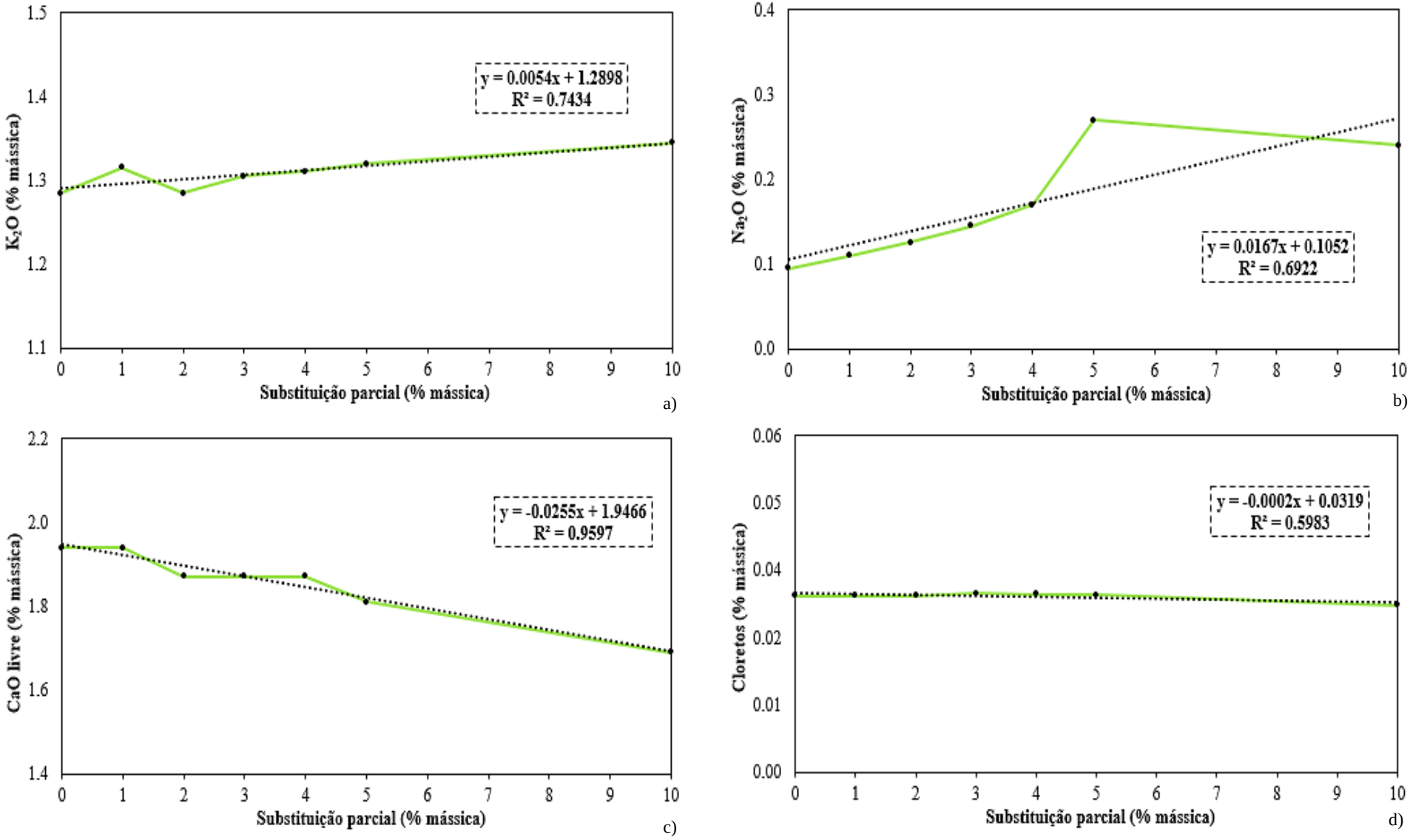


Figura D.3 – Caracterização química das misturas de cimento, em termos de análise por regressão linear simples: a) K_2O; b) Na_2O; c) CaO livre; d) Cloretos.

D.2. Caracterização física: Massa volúmica, blaine e resíduo de peneiração

Tabela D.2 – Caracterização física das misturas de cimento, em duplicado: massa volúmica, blaine e resíduo de peneiração com um peneiro de malha 45 µm.

Amostra	Ensaio	Massa volúmica ($kg\ m^{-3}$)	Blaine ($m^2\ kg^{-1}$)	Resíduo de peneiração 45 µm (%)
		Valor	Valor	Valor
Aditivo	1º	2330	2800	19.5
	2º	2330	2800	19.8
Branco	1º	3110	3859	5.0
	2º	3100	3908	4.8
Mistura A	1º	3080	3810	5.0
	2º	3100	3785	5.0
Mistura B	1º	3100	3860	5.2
	2º	3070	3884	5.1
Mistura C	1º	3050	4020	5.2
	2º	3070	4116	5.1
Mistura D	1º	3050	4186	5.4
	2º	3070	4186	5.4
Mistura E	1º	3040	4223	5.6
	2º	3050	4223	5.6
Mistura F	1º	3100	4112	6.2
	2º	3110	4136	6.2

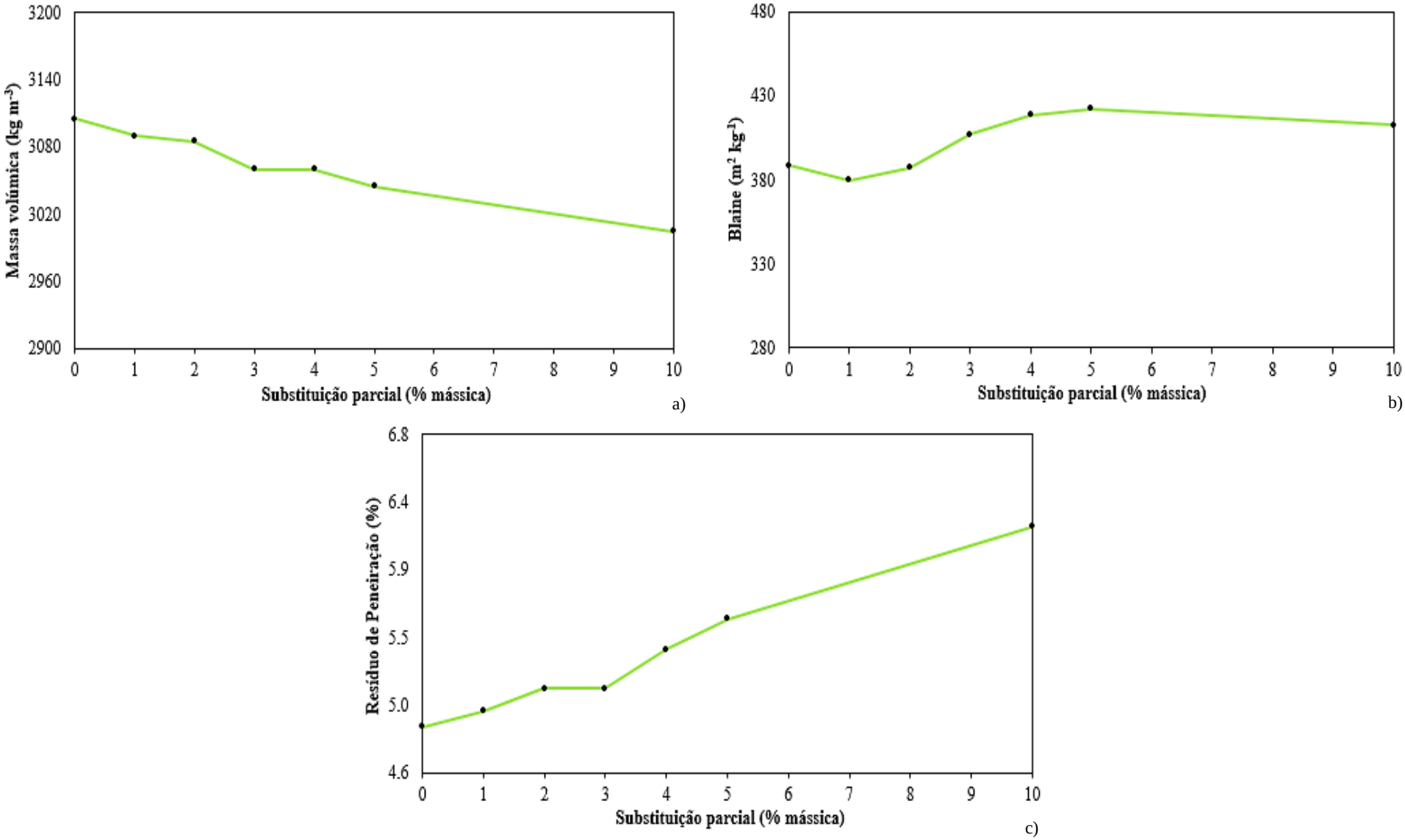


Figura D. 4 – Caracterização física das misturas de cimento: a) Massa volúmica; b) Blaine; c) Resíduo de peneiração (valores médios).

D.3. Caracterização física: Distribuição de tamanhos de partícula

Tabela D.3 – Caracterização física: distribuição de tamanhos de partícula. Ensaios realizados ao para o Aditivo e Branco, com o respetivo desvio-padrão (DP), em termos dos diversos parâmetros obtidos.

Amostra	Ensaio	Valores (µm)								$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$	DP	$\frac{d_{90}}{d_{10}}$	DP	Valores (m^2 kg^{-1})	
		d_{10}	DP	d_{50}	DP	d_{90}	DP	$d_{4/3}$	DP					Área específica	DP
Aditivo	1º	1.509	0.002	7.605	0.011	31.503	0.186	11.172	0.034	3.944	0.021	20.877	0.114	1.530	2.398E-16
	2º	1.514		7.635		31.694		11.234		3.953		20.934		1.530	
	3º	1.510		7.605		31.243		11.141		3.910		20.691		1.530	
	4º	1.511		7.617		31.518		11.189		3.939		20.859		1.530	
	5º	1.512		7.611		31.306		11.161		3.915		20.705		1.530	
	6º	1.513		7.622		31.525		11.190		3.938		20.836		1.530	
	7º	1.511		7.611		31.174		11.132		3.897		20.631		1.530	
	Média	1.511		7.615		31.423		11.174		3.928		20.790		1.530	
Branco	1º	2.497	0.012	12.063	0.063	48.694	0.332	19.992	0.110	3.83	0.012	19.501	0.067	1.010	0.010
	2º	2.474		11.929		47.861		19.715		3.80		19.346		1.020	
	3º	2.471		11.921		48.203		19.757		3.836		19.507		1.020	
	4º	2.481		11.985		48.275		19.867		3.821		19.458		1.020	
	5º	2.466		11.900		47.788		19.699		3.809		19.379		1.030	
	6º	2.465		11.904		47.997		19.815		3.825		19.471		1.040	
	Média	2.476		11.950		48.136		19.808		3.821		19.444		1.023	

Tabela D.4 – Caracterização física: distribuição de tamanhos de partícula. Ensaios realizados às Misturas E e F, com o respetivo desvio-padrão (DP), em termos dos diversos parâmetros obtidos.

Amostra	Ensaio	Valores (µm)								$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$	DP	$\frac{d_{90}}{d_{10}}$	DP	Valores (m^2 kg^{-1})	
		d_{10}	DP	d_{50}	DP	d_{90}	DP	$d_{4/3}$	DP					Área específica	DP
Mistura E	1º	1.702	0.004	7.029	0.042	30.444	0.329	11.296	0.118	4.089	0.035	17.887	0.164	1.450	0.006
	2º	1.701		7.028		30.447		11.288		4.090		17.899		1.450	
	3º	1.705		7.036		30.881		11.416		4.147		18.112		1.450	
	4º	1.710		7.056		31.253		11.537		4.187		18.277		1.440	
	5º	1.699		6.980		30.479		11.255		4.123		17.939		1.460	
	6º	1.706		6.985		30.453		11.257		4.116		17.851		1.450	
	7º	1.713		7.023		31.119		11.475		4.187		18.166		1.450	
	8º	1.703		6.943		30.337		11.191		4.124		17.814		1.460	
	9º	1.710		6.963		30.663		11.301		4.158		17.932		1.450	
	10º	1.707		6.934		30.351		11.188		4.131		17.780		1.460	
	Média	1.706		6.998		30.643		11.320		4.135		17.966		1.452	
Mistura F	1º	2.070	0.014	8.864	0.070	40.697	1.015	15.834	0.323	4.358	0.088	19.660	0.379	1.210	0.007
	2º	2.039		8.694		38.793		15.203		4.228		19.026		1.230	
	3º	2.030		8.657		38.480		15.063		4.210		18.956		1.230	
	4º	2.035		8.691		38.348		15.063		4.178		18.844		1.230	
	5º	2.055		8.754		38.844		15.264		4.203		18.902		1.220	
	6º	2.060		8.812		40.540		15.729		4.367		19.680		1.220	
	7º	2.059		8.772		40.338		15.665		4.364		19.591		1.220	
	8º	2.044		8.638		38.629		15.095		4.235		18.899		1.230	
	9º	2.064		8.750		40.765		15.787		4.423		19.750		1.220	
	10º	2.066		8.769		40.165		15.644		4.345		19.441		1.220	
	Média	2.052		8.740		39.560		15.435		4.291		19.277		1.223	

D.4. Caracterização física: Tempo de início e fim de presa e expansibilidade

Tabela D.5 – Caracterização física das misturas de cimento: pesagens efetuadas para a preparação das pastas de cimento e respetiva % água na sua constituição.

Amostra	Preparação das pastas de cimento				
	Ensaio	Cimento (g)	Água (g)	Água adicionada (g)	% Água na pasta
Branco	1º	500.0	145.1	6.0	30.2
	2º	500.1	145.1	6.5	30.3
Mistura A	1º	500.2	145.2	6.0	30.2
	2º	500.2	145.2	6.5	30.3
Mistura B	1º	500.1	145.1	6.0	30.2
	2º	500.1	145.2	6.0	30.2
Mistura C	1º	500.1	145.1	6.0	30.2
	2º	500.2	145.2	6.0	30.2
Mistura D	1º	500.1	145.0	6.0	30.2
	2º	500.1	145.0	6.0	30.2
Mistura E	1º	500.1	145.0	6.0	30.2
	2º	500.0	145.0	6.0	30.2
Mistura F	1º	500.1	145.1	5.0	30.0
	2º	500.1	145.2	5.5	30.1

Tabela D.6 – Caracterização física das misturas de cimento, em duplicado, em termos de tempo de início e fim de presa e % de água na pasta.

Amostra	Tempo de presa			
	Ensaio	Início (min)	Fim (min)	% Água na pasta
Branco	1º	170	230	30.2
	2º	170	220	30.3
Mistura A	1º	170	220	30.2
	2º	170	220	30.3
Mistura B	1º	170	230	30.2
	2º	170	220	30.2
Mistura C	1º	165	220	30.2
	2º	170	225	30.2
Mistura D	1º	140	190	30.2
	2º	170	215	30.2
Mistura E	1º	160	210	30.2
	2º	155	205	30.2
Mistura F	1º	180	225	30.0
	2º	180	225	30.1

Tabela D.7 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de expansibilidade, com o respetivo desvio-padrão (DP) associado.

Amostra	Agulha	Início (mm)	DP	Fim (mm)	DP	Diferença (mm)	DP	Média final (mm)
Branco	1º	8.0	0.577	10.0	0.577	2.0	0.000	2.0
	2º	7.0		9.0		2.0		
	1º	8.0		10.0		2.0		
	2º	7.0		9.0		2.0		
Mistura A	1º	10.0	2.708	12.0	2.708	2.0	0.000	2.0
	2º	15.0		17.0		2.0		
	1º	9.0		11.0		2.0		
	2º	10.0		12.0		2.0		
Mistura B	1º	2.0	1.414	2.0	1.258	0.0	0.500	0.3
	2º	1.0		2.0		1.0		
	1º	4.0		4.0		0.0		
	2º	1.0		1.0		0.0		
Mistura C	1º	2.0	0.957	2.0	0.854	0.0	0.250	0.1
	2º	3.0		3.0		0.0		
	1º	1.0		1.5		0.5		
	2º	1.0		1.0		0.0		
Mistura D	1º	3.0	6.185	3.0	6.397	0.0	0.577	0.5
	2º	6.0		6.0		0.0		
	1º	1.0		2.0		1.0		
	2º	15.0		16.0		1.0		
Mistura E	1º	8.0	2.517	9.0	2.944	1.0	0.577	0.5
	2º	12.0		13.0		1.0		
	1º	8.0		8.0		0.0		
	2º	6.0		6.0		0.0		
Mistura F	1º	11.0	3.464	11.5	3.764	0.5	0.408	0.5
	2º	5.0		5.0		0.0		
	1º	11.0		12.0		1.0		
	2º	13.0		13.5		0.5		

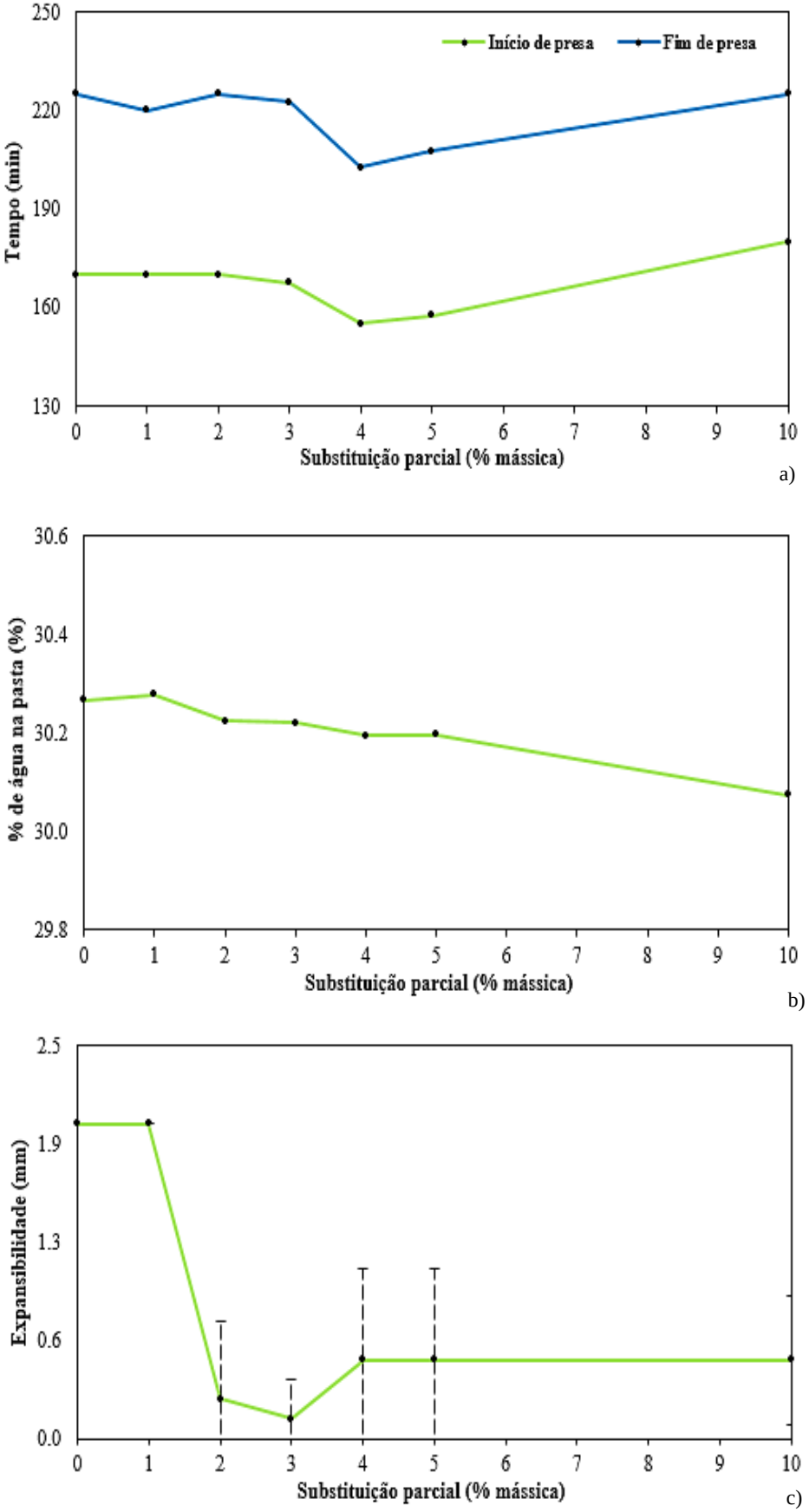


Figura D.5 – Caracterização física das misturas de cimento em termos de: a) Tempo de início e fim de presa; b) Percentagem de água na pasta; c) Expansibilidade.

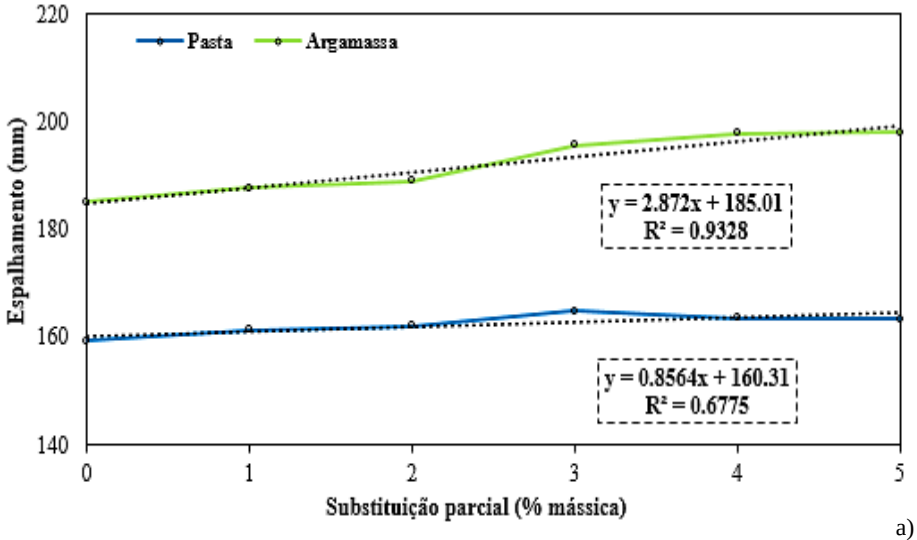
D.5. Caracterização física: Consistência por espalhamento

Tabela D.8 – Caracterização física das misturas de cimento: pesagens efetuadas para a preparação das pastas e argamassas de cimento, referentes ao ensaio de determinação de consistência por espalhamento.

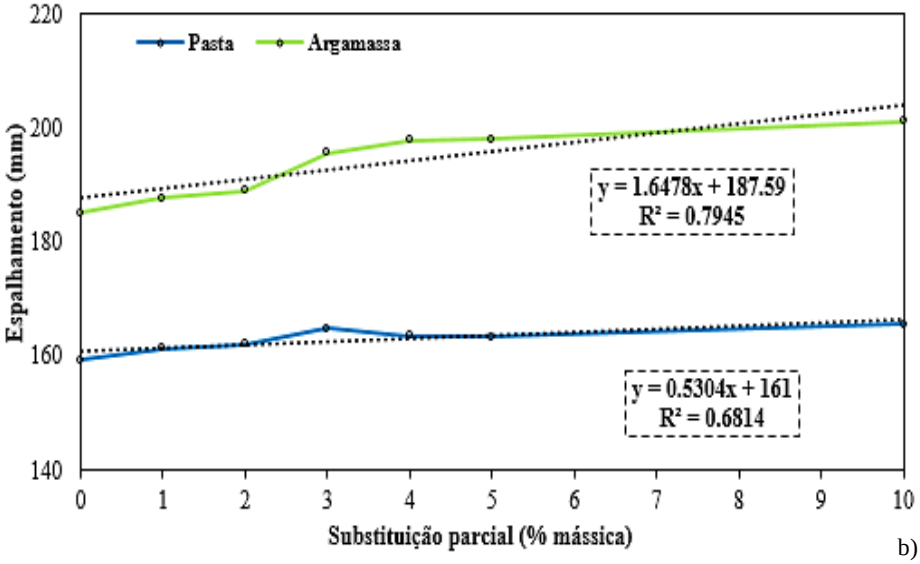
Amostra	Preparação das pastas e argamassas de cimento					
	Pasta		Argamassa			
	Cimento (g)	Água (g)	Cimento (g)	Água (g)	Areia (g)	Rácio Água/Cimento
Branco	500.0	151.1	450.1	225.1	1350 ± 5	0.50
Mistura A	500.2	151.1	450.2	225.2	1350 ± 5	0.50
Mistura B	500.1	151.2	450.1	225.2	1350 ± 5	0.50
Mistura C	500.0	151.3	450.1	225.2	1350 ± 5	0.50
Mistura D	500.1	151.2	450.1	225.2	1350 ± 5	0.50
Mistura E	500.0	151.3	450.1	225.2	1350 ± 5	0.50
Mistura F	500.1	151.2	450.1	225.1	1350 ± 5	0.50

Tabela D.9 – Caracterização física das misturas de cimento: consistência por espalhamento em pastas de cimento, com respetivo desvio-padrão (DP).

Amostra	Pasta			Argamassa		
	Coef. de espalhamento (mm)	DP	Média final (mm)	Coef. de espalhamento (mm)	DP	Média final (mm)
Branco	159.7	0.581	159.3	186.0	0.736	185.1
	158.6			185.1		
	159.1			185.2		
	159.9			184.2		
Mistura A	161.9	0.598	161.4	188.3	0.885	187.7
	160.6			188.5		
	161.7			186.5		
	161.5			187.7		
Mistura B	162.1	0.783	162.1	189.2	0.549	189.1
	162.3			188.3		
	161.1			189.4		
	163.0			189.5		
Mistura C	165.9	0.964	164.8	196.7	0.771	195.6
	165.3			195.3		
	164.3			195.6		
	163.8			194.9		
Mistura D	164.9	0.922	163.6	196.7	0.986	197.7
	162.7			197.4		
	163.3			198.7		
	163.6			198.2		
Mistura E	163.3	0.942	163.5	198.9	0.929	197.9
	163.9			197.9		
	164.5			196.7		
	162.3			198.3		
Mistura F	164.3	1.004	165.5	201.2	1.243	201.2
	166.2			201.6		
	165.3			199.6		
	166.5			202.6		



a)



b)

Figura D.6 – Caracterização física das pastas e argamassas de cimento em termos de coeficiente de espalhamento com análise por regressão linear simples: a) Até 5% de substituição parcial em massa; b) Até 10% de substituição parcial em massa.

D.6. Caracterização mecânica: Resistência à flexão e compressão

Tabela D.10 – Caracterização física das argamassas de cimento: pesagens efetuadas para os ensaios de resistência à flexão e compressão.

Amostra	Molde	Cimento (g)	Água (g)	Areia (g)	Rácio Água/Cimento
Branco	1º	450.1	225.3	1350 ± 5	0.50
	2º	450.3	225.3	1350 ± 5	0.50
	3º	450.2	225.5	1350 ± 5	0.50
	4º	450.3	225.4	1350 ± 5	0.50
Mistura A	1º	450.2	225.2	1350 ± 5	0.50
	2º	450.4	225.3	1350 ± 5	0.50
	3º	450.3	225.3	1350 ± 5	0.50
	4º	450.4	225.1	1350 ± 5	0.50
Mistura B	1º	450.3	225.2	1350 ± 5	0.50
	2º	450.2	225.2	1350 ± 5	0.50
	3º	450.3	225.2	1350 ± 5	0.50
	4º	450.4	225.5	1350 ± 5	0.50
Mistura C	1º	450.3	225.2	1350 ± 5	0.50
	2º	450.3	225.2	1350 ± 5	0.50
	3º	450.2	225.4	1350 ± 5	0.50
	4º	450.2	225.2	1350 ± 5	0.50
Mistura D	1º	450.2	225.1	1350 ± 5	0.50
	2º	450.5	225.2	1350 ± 5	0.50
	3º	450.4	225.2	1350 ± 5	0.50
	4º	450.4	225.3	1350 ± 5	0.50
Mistura E	1º	450.4	225.4	1350 ± 5	0.50
	2º	450.4	225.4	1350 ± 5	0.50
	3º	450.4	225.3	1350 ± 5	0.50
	4º	450.5	225.3	1350 ± 5	0.50
Mistura F	1º	450.5	225.3	1350 ± 5	0.50
	2º	450.3	225.3	1350 ± 5	0.50
	3º	450.4	225.3	1350 ± 5	0.50
	4º	450.3	225.4	1350 ± 5	0.50

Tabela D.11 – Caracterização física em termos de resistência à flexão, aos 2, 7, 28 e 91 dias: medições efetuadas, média final e respetivo desvio-padrão.

Amostra	Resistência à flexão (MPa)											
	R2	R2 médio	DP	R7	R7 médio	DP	R28	R28 médio	DP	R91	R91 médio	DP
Branco	5.7	5.4	0.300	6.8	7.1	0.929	7.5	7.6	0.306	7.6	7.7	0.115
	5.1			8.1			7.9			7.6		
	5.4			6.3			7.3			7.8		
Mistura A	6.2	5.8	0.321	7.2	7.0	0.208	7.4	7.7	0.306	8.1	7.9	0.265
	5.7			6.8			7.8			8.0		
	5.6			7.1			8.0			7.6		
Mistura B	5.8	5.6	0.208	6.4	6.5	0.231	7.2	7.4	0.265	8.3	8.1	0.153
	5.4			6.4			7.3			8.0		
	5.7			6.8			7.7			8.1		
Mistura C	5.6	5.7	0.058	6.5	6.7	0.208	7.4	7.5	0.100	7.4	7.5	0.100
	5.7			6.6			7.5			7.5		
	5.7			6.9			7.6			7.6		
Mistura D	5.5	5.5	0.400	7.0	6.5	0.416	7.7	7.8	0.265	8.2	8.0	0.200
	5.9			6.4			8.1			7.8		
	5.1			6.2			7.6			8.0		
Mistura E	5.6	5.6	0.351	7.1	7.0	0.153	7.4	7.2	0.265	7.9	7.8	0.115
	5.9			7.0			7.3			7.9		
	5.2			6.8			6.9			7.7		
Mistura F	5.6	5.3	0.252	6.1	6.3	0.208	7.2	7.3	0.173	8.2	7.8	0.473
	5.3			6.4			7.5			7.3		
	5.1			6.5			7.2			8.0		

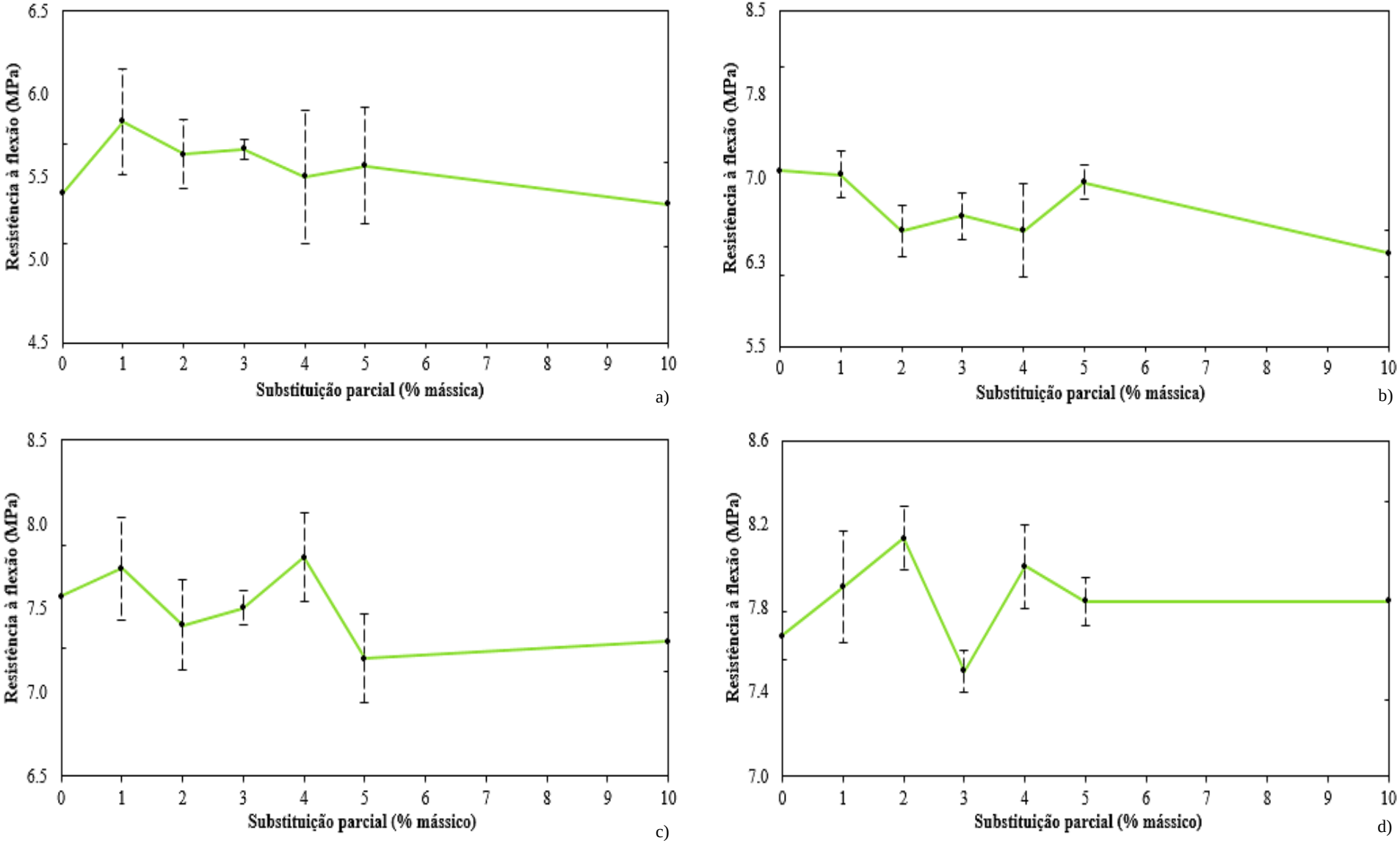


Figura D.7 – Caracterização física, em termos de resistência à flexão: a) 2 dias; b) 7 dias; c) 28 dias; d) 91 dias.

Tabela D.12 – Caracterização física em termos de resistência à compressão, referentes ao Branco, Misturas A, B e C, aos 2, 7, 28 e 91 dias: medições efetuadas, média final e respetivo desvio-padrão.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)											
	R2	R2 médio	DP	R7	R7 médio	DP	R28	R28 médio	DP	R91	R91 médio	DP
Branco	34.9	35.2	0.812	44.9	45.9	0.964	52.7	53.1	1.204	55.2	56.9	1.155
	33.8			45.0			55.1			56.7		
	35.8			47.4			52.7			56.2		
	36.0			46.2			52.4			57.9		
	35.6			45.4			51.7			58.4		
	34.9			46.4			53.8			56.9		
Mistura A	35.9	35.8	0.471	44.7	45.3	0.864	51.6	53.2	1.311	56.8	56.8	0.792
	35.8			44.8			54.0			57.1		
	35.0			44.5			53.0			57.3		
	36.4			45.1			52.6			57.7		
	36.1			46.3			55.4			55.8		
	35.7			46.5			52.8			55.8		
Mistura B	35.5	35.0	0.841	44.2	45.0	1.176	52.6	53.2	0.949	56.3	56.3	0.900
	34.3			44.0			54.2			55.4		
	35.2			44.2			53.3			55.9		
	34.2			45.0			52.7			58.0		
	34.6			47.0			54.4			55.9		
	36.4			45.8			52.0			56.5		
Mistura C	35.0	34.6	0.903	45.2	44.8	1.013	53.6	53.0	0.806	56.8	56.4	1.287
	35.2			45.1			52.2			55.5		
	33.6			45.4			54.0			55.9		
	33.2			45.8			53.0			56.1		
	35.2			44.0			51.9			55.3		
	35.1			43.1			53.2			58.8		
	35.0			45.2			53.6			56.8		

Tabela D.13 – Caracterização física em termos de resistência à compressão, referente às Misturas D, E e F, aos 2, 7, 28 e 91 dias.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)											
	R2	R2 médio	DP	R7	R7 médio	DP	R28	R28 médio	DP	R91	R91 médio	DP
Mistura D	33.7	34.4	1.136	44.4	44.4	0.539	54.0	52.5	0.875	56.8	56.7	0.806
	35.0			44.4			52.7			57.8		
	35.5			44.4			51.5			55.8		
	35.6			43.5			52.8			56.4		
	33.0			45.2			52.2			55.9		
	33.4			44.3			51.9			57.4		
Mistura E	33.0	33.8	0.609	42.8	44.1	0.917	51.2	51.4	0.765	56.6	57.0	1.248
	33.5			43.5			51.2			56.2		
	34.0			44.9			50.5			57.9		
	33.8			43.9			51.2			59.1		
	33.5			44.3			52.8			56.7		
	34.8			45.3			51.6			55.7		
Mistura F	32.0	30.6	1.337	41.5	40.7	0.961	48.9	49.9	0.750	54.0	54.8	0.838
	32.2			41.2			49.0			54.9		
	30.1			41.4			50.5			53.7		
	31.1			41.3			50.0			55.7		
	29.2			39.5			50.7			55.0		
	29.2			39.5			50.0			55.7		
	32.0			41.5			48.9			54.0		

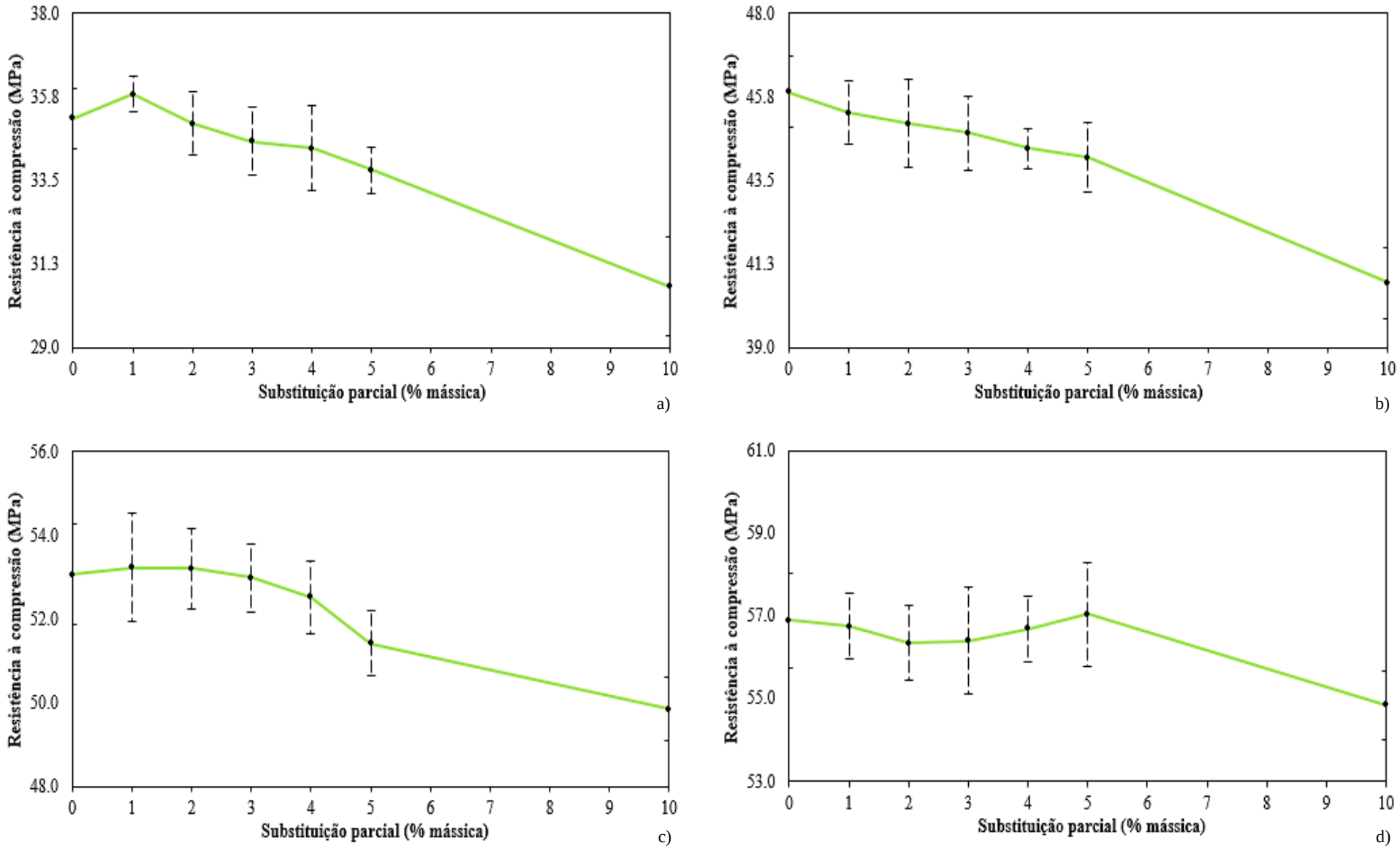


Figura D.8 – Caracterização física em termos de resistência à compressão: a) 2 dias; b) 7 dias; c) 28 dias; d) 91 dias.

E. Convergência de soluções

E.1. Calibração do equipamento – Leitura dos padrões de calibração

Tabela E.1 – Valores obtidos na leitura dos padrões de calibração por pastilha prensada (*PP*) e por pérola fundida (*PF*), e respetiva variação entre estes.

Padrão	SiO_2 (% mássica)			Al_2O_3 (% mássica)			Fe_2O_3 (% mássica)		
	PP	PF	Variação	PP	PF	Variação	PP	PF	Variação
Branco	18.34	18.47	- 0.70	5.02	5.04	- 0.40	2.98	2.99	- 0.33
A	18.69	18.76	- 0.37	5.16	5.10	1.18	3.05	3.08	- 0.97
B	19.19	19.16	0.16	5.31	5.38	- 1.30	3.12	3.11	0.32
C	19.55	19.51	0.21	5.46	5.44	0.37	3.19	3.19	0.00
D	19.93	19.92	0.05	5.63	5.57	1.08	3.26	3.26	0.00
E	20.34	20.27	0.35	5.75	5.78	- 0.52	3.33	3.32	0.30
F	22.03	22.22	- 0.86	6.47	6.50	- 0.46	3.68	3.68	0.00

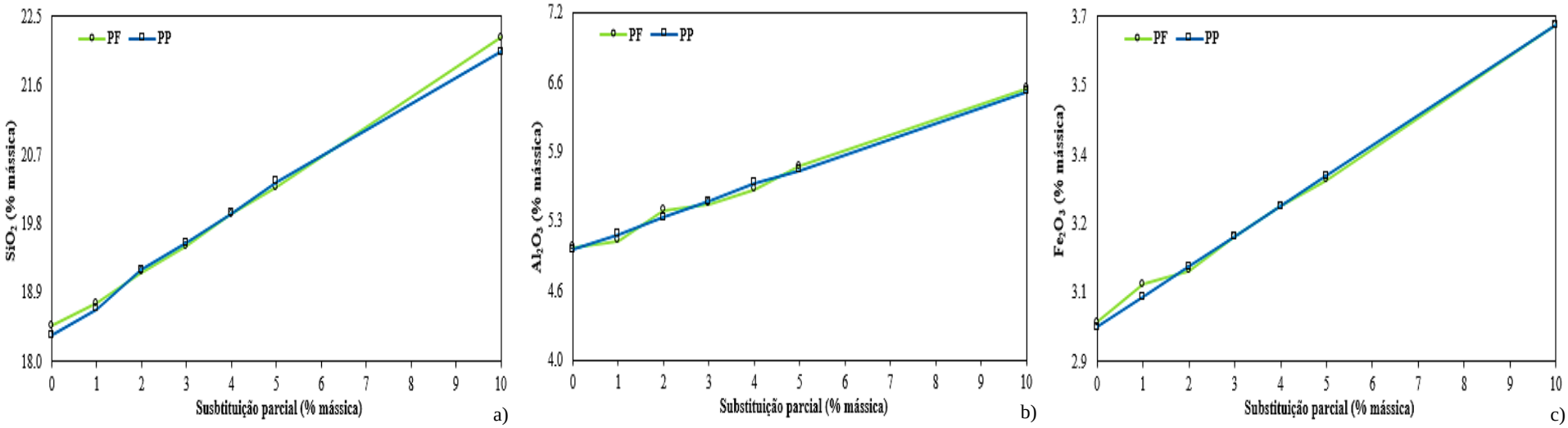
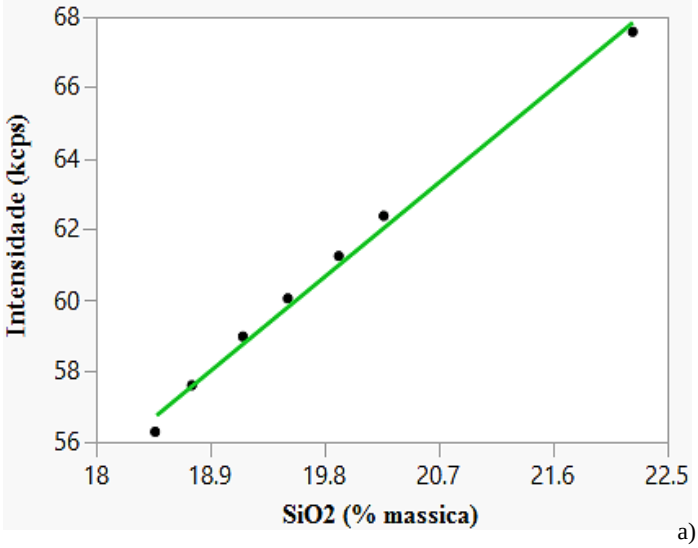
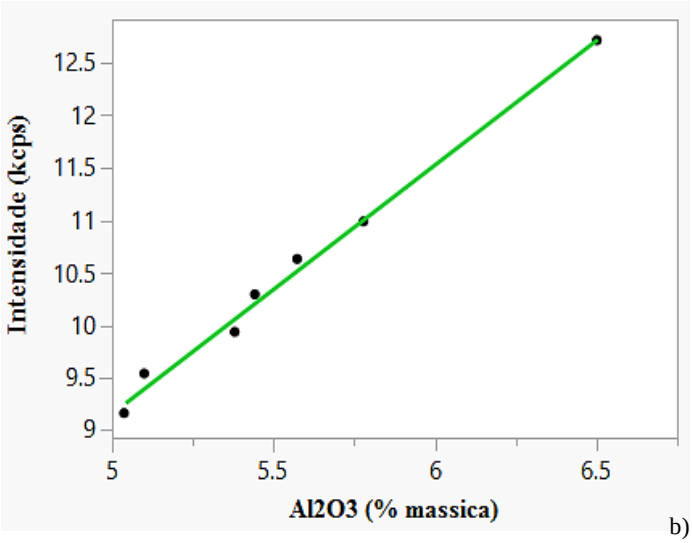


Figura E.1 – Valores obtidos por pérola fundida (*PF*) e pastilha prensada (*PP*) utilizando o programa CIMADITIVO, em termos de: a) SiO_2;b) Al_2O_3; c) Fe_2O_3.

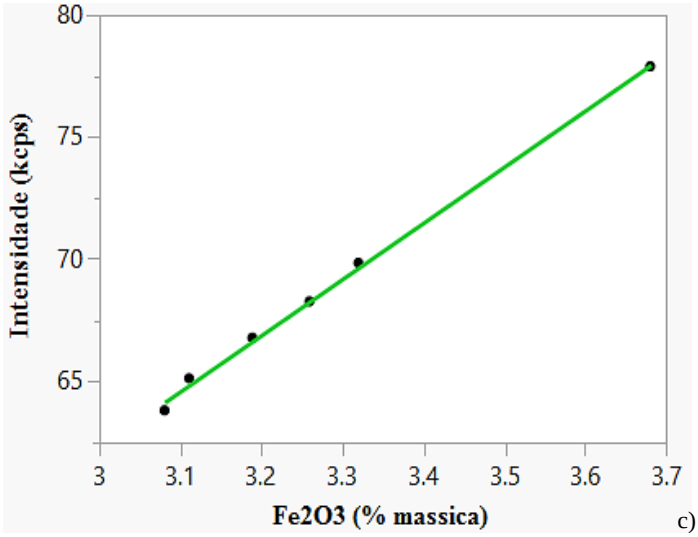
E.2. Regressão Multivariável



a)



b)



c)

Figura E.2 – Intensidade versus concentração PF do analito obtida por MVR através da plataforma JMP®: a) SiO_2; b) Al_2O_3; c) Fe_2O_3 após eliminação do Branco.

F. Referências

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.

Coutinho, A. S., 1988. *Fabrico e Propriedades do Betão* (2ª Ed.), Vol. I. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa.

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2006. NP EN 196-1: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 1: Determinação das resistências mecânicas (3ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2009. NP EN 196-3:2005+A1: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade (4ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2010. NP EN 196-6: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 6: Determinação da finura (2ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2011. DNP CEN/TR 196-4: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 4: Determinação quantitativa dos constituintes (1ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2012. NP EN 197-1 Cimento Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes (2ª Ed.).

Instituto Português da Qualidade (IPQ), 2014. NP EN 196-2: Métodos de ensaio de cimentos – Parte 2: Análise química dos cimentos (4ª Ed.).

Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), 1979. LNEC E 64 – Cimentos: determinação da massa volúmica.

Malvern, 2007a. Mastersizer 2000 User Manual, Malvern Instruments.

Malvern, 2007b. Hydro 2000MU User Manual, Malvern Instruments.