



Catarina Alves Carvalho Rodrigues Patrício

Licenciada em Ciências da Engenharia Civil

**Caracterização de Caldas de Cal Hidráulica
Natural com Metacaulino para
Consolidação de Alvenarias Antigas**

Dissertação para obtenção do grau Mestre em
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientadora: Professora Doutora Margarida Lima, Professora Auxiliar,
Departamento de Ciência dos Materiais, Universidade Nova de Lisboa

Co-orientadora: Professora Doutora Paulina Faria, Professora
Associada, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Nova de
Lisboa

Júri:

Presidente: Professor Doutor Rui Alexandre Lopes Baltazar

Arguente: Doutor António Santos Silva

Vogais: Professora Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima e

Professora Doutora Maria Paulina Santos Forte Faria Rodrigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Julho 2013

‘Copyright’ Catarina de Alves Carvalho Rodrigues Patrício, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor.

AGRADECIMENTOS

Finalizada a dissertação, gostaria de agradecer a todos aqueles que contribuíram directa ou indirectamente para a sua realização:

À Professora Doutora Margarida Lima, orientadora da presente dissertação, por todo o apoio e orientação prestados, pela motivação e conhecimentos transmitidos ao longo de todo o percurso e pela simpatia que sempre demonstrou.

À Professora Doutora Paulina Faria, co-orientadora deste trabalho, pelo apoio e disponibilidade prestados, pelo interesse e motivação, e pelas sugestões partilhadas desde o início deste estudo.

Ao Eng.º Vítor Silva, bolseiro da FCT-UNL, pela ajuda em parte da campanha experimental, assim como pela simpatia e disponibilidade que sempre demonstrou ao longo de todo o trabalho, sempre acompanhadas de boa disposição.

À Andreia Lopes, bolseira da FCT-UNL, pela amizade e apoio prestado na preparação de amostras e realização de ensaios químicos.

Ao Professor Doutor Rui Silva, pelo apoio na realização de ensaios de microscopia electrónica de varrimento no CENIMAT.

Ao Professor Doutor João Pedro Veiga pela contribuição neste trabalho através da realização de ensaios químicos.

À Professora Doutora Isabel Fonseca pela disponibilidade prestada na realização de ensaios físicos.

Aos meus colegas Miguel Teixeira, João Grilo e Duarte Mergulhão pela ajuda disponibilizada em alguns procedimentos experimentais.

Com a finalização desta dissertação, que marca o fim de um longo período de trabalho e momentos difíceis, gostaria também de agradecer:

Aos meus colegas e amigos por todos os momentos partilhados ao longo de todo o curso.

Ao Pedro Baía, pela força transmitida e apoio incondicional mesmo nos momentos mais difíceis.

E à minha família, em especial ao meu irmão Miguel, à minha mãe Graça Carvalho e ao meu Pai Manuel Patrício, pela paciência e pelo apoio em todas as horas, assim como pela oportunidade de ingressar neste percurso académico.

RESUMO

O trabalho desenvolvido deriva da crescente importância que os materiais utilizados na conservação e reabilitação de edifícios têm vindo a assumir, principalmente no que diz respeito à consolidação de alvenaria com caldas. Com base em bibliografia existente considera-se que as caldas de cal hidráulica natural podem ser eficientes para aplicação na consolidação de paredes antigas; no entanto, e porque se trata de uma intervenção irreversível, as suas características e constituições devem ser conhecidas e optimizadas. O principal objectivo é estudar as características mecânicas e mineralógicas de caldas com base numa cal hidráulica natural de fabrico nacional, recentemente desenvolvida, nomeadamente em termos da influência de substituições parciais da cal por um metacaulino (Mk), da proporção de água/ligante, da percentagem de superplastificante e das condições de cura. O presente trabalho envolve assim várias amostras de caldas cal hidráulica natural (NHL3.5) sem Mk ou com 2,5% e 5% de Mk substituindo a cal. A relação água/ligante utilizada foi de 0,5 e 0,6 e quando foi utilizado um superplastificante, este compreende teores de 0,3% ou 0,6%. Pretende-se que a calda possa ser aplicada por injeção, a fim de preencher os vazios de paredes antigas espessas, e que as suas características - em termos de resistências mecânicas, absorção de água, secagem e comportamento - sejam compatíveis com os materiais originais da parede. As amostras das caldas, realizadas em provetes prismáticos com 40mmx40mmx160mm foram submetidas a distintos processos de cura e, às idades de 7, 14, 28 e 90 dias foi determinada a respectiva resistência à compressão. Para as amostras sujeitas a cura húmida, o processo de endurecimento das caldas foi avaliado por difracção de raios X (XRD), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTA / TGA). As várias análises demonstram que as principais fases formadas são a calcite, portlandite e silicatos de cálcio hidratados - tobermorite, aluminato tetracálcico e monocarboaluminato. Verifica-se que a utilização de uma menor proporção de água/ligante ou o uso de Mk aumenta significativamente a resistência à compressão das caldas; no entanto tal dificulta a sua capacidade para serem injectadas. Uma vez que as caldas sem superplastificante não apresentam fluidez suficiente a fim de desempenhar a sua correcta injeção, a utilização deste adjuvante parece indispensável.

Palavras-chave: Cal hidráulica natural, metacaulino, calda, consolidação de alvenaria antiga

ABSTRACT

The developed work derives from the increasing importance that materials used in building rehabilitation have been assuming mainly with regard to masonry consolidation with grouts. Based on the literature it is considered that natural hydraulic lime grouts can be effective for old masonry consolidation, however their characteristics and constitution must be known and optimized, particularly due to fact that is an irreversible intervention. The aim of this work is to study mechanical and mineralogical characteristics of grouts based on a NHL3.5 recently developed and produced in Portugal, in terms of the influence of metakaolin (Mk) substituting lime, the water-binder ratio and the content of superplasticizer on different curing conditions. This work involves several samples of natural hydraulic lime grouts (NHL3.5) without metakaolin or with 2.5% and 5% of it replacing lime. The water-binder ratio used was 0.5 and 0.6 and the superplasticizer content from 0%, 0.3% and 0.6%. The aim is that the grout can be applied by injection, in order to fill the voids of old thick walls, and present characteristics that are compatible to the old wall materials and physical behavior – in terms of mechanical resistances and water absorption and drying. The samples were produced in prismatic moulds, with 40mm×40mm×160mm, subjected to different curing process and at ages of 7, 14, 28 and 90 days the compressive strength was determined. For samples subjected to moist curing, the hardening process was evaluated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and differential thermal analysis and thermogravimetry analysis (DTA/TGA). The results showed that the main phases formed are calcite, portlandite and hydrated calcium silicates – tobermorite, monocarboaluminate and tetracalcium aluminate. The use of a lower water-binder ratio or the use of Mk increases the compressive strength of grouts but unable injectability. As grouts with low water content without water reducer do not present enough fluidity in order to perform its correct injection, the use of water reducer seems indispensable.

Key words: Natural hydraulic lime, metakaolin, grouts, masonry consolidation

ÍNDICE GERAL

RESUMO	I
ABSTRACT	III
ÍNDICE DE TEXTO	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE QUADROS	XIII
SIMBOLOGIA	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO DO CONHECIMENTO	5
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	27
5. CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS	75

INDÍCE DE TEXTO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objectivos e Metodologia	2
1.3. Organização e Estrutura do Texto	3
2. ESTADO DO CONHECIMENTO	5
2.1. Aplicação de caldas na Reabilitação de Edifícios Antigos	5
2.2. Matérias-Primas	7
2.2.1. Cal Hidráulica Natural	7
2.2.2. Pozolanas	9
2.2.3. Superplastificantes	11
2.3. Caldas de Cal Hidráulica Natural – Produtos Hidratados	11
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	15
3.1. Procedimentos de Caracterização das Matérias-Primas	15
3.1.1. Determinação da Massa Volúmica - Picnometria a Hélio	15
3.1.2 Determinação da Superfície Específica – Método B.E.T	16
3.1.3. Análise Química por Fluorescência de Raios-X	16
3.1.4. Análise Mineralógica por Difrração de Raios-X	16
3.1.5. Análise Mineralógica através de Análises Térmicas	18
3.1.6. Análise Morfológica Microscopia Electrónica de Varrimento	18
3.2. Produção de Caldas, Provetes e Curas	19
3.3. Prodecimentos de Caracterização das Caldas	22
3.3.1. Viscosidade das Caldas no Estado Fresco – Ensaio do Cone de Marsh	22
3.3.2. Determinação da Resistência à Compressão	23
3.3.3. Determinação da Porosidade Aberta	24
3.3.4. Análise Mineralógica por Difrração de Raios – X	25
3.3.5. Análise Mineralógica através de Análises Térmicas	25
3.3.6. Análise Morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento	25
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	27
4.1. Matérias-Primas	27
4.1.1. Composição Química e Massa Volúmica	27
4.1.2. Superfície Específica e Caracterização Morfológica	28
4.1.3. Caracterização Mineralógica e Térmica	28
4.2. Caracterização das Caldas	31
4.2.1. Viscosidade das Caldas no Estado Fresco – Ensaio do Cone de Marsh	31

4.2.2. Resistência à Compressão	31
4.2.3. Porosidade Aberta e Massa Volúmica Aparente	36
4.2.4. Análise Mineralógica por Difraccção de Raios-X	38
4.2.5. Análise Mineralógica através de Análises Térmicas e Cálculo de Consumos de Potlandite	48
4.2.6. Análise Morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento	58
4.3. Síntese das Características das Caldas	63
5. CONCLUSÕES	67
5.1. Conclusões Gerais.....	67
5.2 Desenvolvimentos Futuros	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Deformação e rotura em alvenaria de pedra de panos múltiplos (Binda <i>et al.</i> , 2006).....	5
Figura 2.2- Modelo de uma instalação de injeção de caldas (adaptado de Rickstal, 2000).....	7
Figura 2.3- Microscopia de cristais de portlandite (Wigand <i>et al.</i> , 2009).....	12
Figura 2.4 – Microscopia obtidas por SEM de cristais de calcite a) agregados em forma framboidal e b) em bloco (Ketzer <i>et al.</i> , 2009).....	12
Figura 2.5 – Microscopia obtida por SEM de CSH conectada com a matriz (Cizer <i>et al.</i> , 2006).....	13
Figura 3.1 - Espectómetro de XRF.....	16
Figura 3.2- Esquema do princípio do funcionamento do XRD (Dias, 1999).....	17
Figura 3.3 - Equipamento de microscopia electrónica de varrimento.....	19
Figura 3.4 – a) Medição da quantidade de água e superplastificante, b) balde e lâmina de mistura utilizados na amassadura	20
Figura 3.5 – a) Moldes utilizados no fabrico dos provetes e b) colocação dentro de saco de plástico para manter ambiente húmido	21
Figura 3.6 - Cone de Marsh.....	23
Figura 3.7 – Exsicador com provetes imersos em água	24
Figura 4.1 - Imagens de SEM de a) NHL3,5 e b) Mk.....	28
Figura 4.2 - Espectro de XRD na NHL3,5. P – portlandite, C – Calcite, C ₂ S – silicato bicálcico e C ₃ S – silicato tricálcico	29
Figura 4.3 – Espectro de XRD do Mk. Q – quartzo	29
Figura 4.4 – Curvas a) DTA e b) TGA da NHL3,5.....	30
Figura 4.5 - Curvas a) DTA e b) TGA do Metacaulino	30
Figura 4.6- Resistências à compressão das amostras em cura húmida com 0,5A/L	32
Figura 4.7 - Resistências à compressão das amostras em cura húmida 0,6A/L	33
Figura 4.8 - Resistências à compressão das amostras em cura imersa com 0,5A/L.....	33
Figura 4.9 - Resistências à compressão das amostras em cura imersa com 0,6A/L.....	33
Figura 4.10 – Resistências à compressão dos provetes em cura húmida e cura imersa aos a) 7 dias e b) 90 dias de idade.....	34
Figura 4.11- Resistências mecânicas em todas as curas com a) 7 dias, b) 14 dias, c) 28 dias e d) 90 dias de idade.....	35
Figura 4.12 - Desfragmentação de provete de cura standard após ensaio de Rc.....	36
Figura 4.13 - Porosidade aberta dos provetes aos 90 dias	37
Figura 4.14 – Massa Volúmica Aparente dos provetes aos 90 dias	38
Figura 4.15 - Espectro de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 7 dias de idade em cura húmida.....	39
Figura 4.16 - Espectro de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 14 dias de idade em cura húmida.....	39

Figura 4.17 - Espectro de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 28 dias de idade em cura húmida.....	40
Figura 4.18 - Espectro de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 90 dias de idade em cura húmida.....	40
Figura 4.19 - Espectros de XRD da calda de NHL3,5 com 0,5A/L em todas as idades	42
Figura 4.20 - Espectros de XRD da calda de NHL3,5 com 2,5% de Mk e 0,5A/L em todas as idades	43
Figura 4.21 - Espectros de XRD da calda de NHL3,5 com 5% de Mk e 0,5A/L em todas as idades	43
Figura 4.22 – Espectros de XRD da amostra de NHL3,5 com 0,5 e 0,6 A/L aos 90 dias de cura	44
Figura 4.23 - Espectro de XRD da amostra de NHL3,5 com 2,5%Mk com 0,5 e 0,6 A/L aos 90 dias de cura	45
Figura 4.24 - Espectro de XRD da amostra de NHL3,5 com 5%Mk com 0,5 e 0,6 A/L aos 90 dias de cura	45
Figura 4.25- Espectro de XRD da amostra 0,5A/L_0,6SP aos 28 dias de idade em cura húmida e cura imersa.....	46
Figura 4.26 - Espectro de XRD da amostra 0,5A/L_5MK_0,6SP aos 28 dias de idade em cura húmida e cura imersa	47
Figura 4.27 - Curvas DTA para os provetes com 7 dias: a) com 0,5A/L; b) com 0,6A/L	49
Figura 4.28 - Curvas DTA para os provetes com 90 dias: a) com 0,5A/L; b) com 0,6A/L	49
Figura 4.29 -Curvas TGA das amostras com 0,5 A/L aos 90 dias	50
Figura 4.30 - Curvas TGA das amostras de 0,6 A/L aos 90 dias de idade	51
Figura 4.31 - Curvas TGA da amostra 0,5A/L_5MK_0,6SP em todas as idades	52
Figura 4.32 - Teor relativo de portlandite consumido na reacção de carbonatação	57
Figura 4.33 - Teor relativo de portlandite consumido na reacção pozolânica.....	57
Figura 4.34 - Teor relativo de portlandite livre	58
Figura 4.35 - Imagens SEM da amostra de referência sem Mk: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L	58
Figura 4.36 - Imagens SEM da amostra com 2,5% de Mk: a) 0,5A/L ; b) 0,6A/L	59
Figura 4.37 - Imagens SEM da amostra com 5% de Mk: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L	59
Figura 4.38 – Imagens SEM de aos 14 dias de cura.....	60
Figura 4.39 – Imagens SEM da amostra de aos 28 dias de idade.....	61
Figura 4.40 - Imagens SEM da calda de referência aos 90 dias de cura: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L.....	61
Figura 4.41 - Imagens SEM da calda com 2,5% de Mk aos 90 dias de cura: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L.....	62
Figura 4.42 - Imagens SEM da calda com 5% de Mk aos 90 dias de cura: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L.....	62
Figura 4.43 - Comparação da resistência à compressão e massa volúmica aparente das caldas com 90 dias de cura	65

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1 - Identificação das amostras	20
Quadro 4.1- Massas Volúmicas das matérias-primas obtidas por picnometria a hélio	27
Quadro 4.2 - Análise química da NHL3,5 e do Mk obtida por XRF	27
Quadro 4.3 - Superfície específica das matérias-primas	28
Quadro 4.4 - Tempos de escoamento das caldas	31
Quadro 4.5 - Porosidade aberta e massa volúmica aparente das amostras aos 90 dias de idade (valor média e desvio padrão)	37
Quadro 4.6 - Principais fases cristalinas detectadas nas amostras	38
Quadro 4.7 – Análise das amostras por difracção de raios-X na cura húmida.....	42
Quadro 4.8 - Perdas de massa correspondentes à desidratação da portlandite e descarbonatação da calcite	53
Quadro 4.9- Teores de portlandite consumidos nas reacções de carbonatação e pozolânica.....	55
Quadro 4.10 - Teores de portlandite livres.....	56
Quadro 4.11 – Quadro comparativo das características principais das caldas analisadas.....	63
Quadro 4.12 – Resistência à compressão e intensidade dos picos de CSH e tobermorite (XRD) das amostras aos 28 dias em diferentes curas	64

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Materiais

Mk – Metacaulino ARGICAL M 1200 S produzido pela Imerys

NHL3,5 – Cal Hidráulica Natural 3,5 produzida pela Secil Martingança em Janeiro de 2012

SP – Superplastificante GLENIUM SKY 617 produzido pela BASF

Caldas

XA/L – Calda com relação água/ligante X, sem Mk nem SP

XA/L_ZSP - Calda com relação água/ligante X, sem Mk e com Z% de SP

XA/L_YMK - Calda com relação água/ligante X, com Y% de Mk, sem SP

XA/L_YMK_ZSP - Calda com relação água/ligante X, com Y% de Mk e Z% de SP

Condições de Cura

Húmida – Cura húmida com humidade relativa de $95\pm 5\%$ e temperatura de $21\pm 3^{\circ}\text{C}$

Imersa – Cura imersa à temperatura ambiente interna de laboratório

Standard – Cura standard com HR de $65\pm 5\%$ e temperatura de $20\pm 3^{\circ}\text{C}$

Técnicas

DTA – Análise Térmica Diferencial

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento

TGA – Análise Termogravimétrica

XRD – Difracção de raios-X

XRF – Fluorescência de raios-X

Símbolos

A/L – Razão água/ligante

B.E.T. – Método Brunauer-Emmett-Teller

HR – Humidade Relativa (%)

MM – Massa Molar (g/mol)

MVA – Massa Volúmica Aparente (kg/cm³)

Pab – Porosidade Aberta (%)

Rc – Resistência à Compressão (MPa)

Fórmulas Químicas

A – (4CaO·Al₂O₃·13H₂O) – Aluminato tetracálcico hidratado

C – CaCO₃ – Carbonato de cálcio ou calcite

CSH – CaO_x·SiO₂·H₂O_y – silicatos de cálcio hidratados

C₂S – 2CaO·SiO₂ – Silicato bicálcico ou belite

C₃S – 3CaO·SiO₂ – silicato tricálcico ou alite

C₃A – 3CaO·Al₂O₃ – aluminato de cálcio

MC – (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O) – Monocarboaluminato

P – Ca(OH)₂ – hidróxido de cálcio ou portlandite

Q – (SiO₂) – Quartzo

T – ((CaO)_x·SiO₂·ZH₂O) – Tobermorite

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

A cal é um ligante utilizado desde há séculos na construção, estando presente na maioria dos edifícios históricos tanto em Portugal como por todo o mundo. Apesar do aparecimento do cimento Portland, no que diz respeito à conservação de edifícios antigos, a cal é o ligante que tem demonstrado maior compatibilidade com o suporte.

A conservação de edifícios antigos é movida essencialmente pela vontade de preservar o património cultural e/ou dar continuidade ao uso desses edifícios. Para tal, são necessárias medidas de manutenção periódicas, bem como acções de intervenção mais profundas.

Grande parte dos edifícios antigos apresenta um elevado grau de degradação ao nível das paredes, tornando necessária a intervenção sobre as mesmas. Assim, e devido à actual situação económica em que o país se encontra, a reabilitação de edifícios tem vindo a assumir um papel relevante no sector de construção. Desta forma é importante ampliar o conhecimento relativamente a técnicas e materiais utilizados para o efeito, bem como otimizar a sua aplicação.

Nos dias de hoje existem diversas técnicas utilizadas na reabilitação de alvenarias antigas que respeitam os materiais originais. Em casos de monumentos históricos, em que deve ser mantida a autenticidade destes, as acções de conservação devem ser sempre acompanhadas de estudos arqueológicos e históricos. As técnicas usadas devem ser tradicionais, excepto casos em que estas se revelem inadequadas, desde que as técnicas mais modernas sejam de eficácia cientificamente comprovada (Carta de Veneza, 1964).

Em termos de argamassas, são as de cal aérea que apresentam melhor compatibilidade com o suporte de edifícios antigos, no entanto existem situações em que esta solução não pode ser utilizada devido à sua presa lenta (Faria, 2004).

Uma das técnicas utilizadas na conservação e reabilitação de alvenarias antigas é a injeção de caldas (ou *grouts*, em inglês) no interior da alvenaria. As caldas são geralmente constituídas por um ligante, água e, se necessário, um superplastificante que melhora as suas propriedades no estado fresco (Shannag, 2002). Quando introduzida na parede, esta mistura tem a capacidade de preencher os seus vazios e transformar os vários elementos numa estrutura monolítica (Rickstal, 2000).

Uma vez que as caldas têm de fazer presa no interior da alvenaria, o ligante terá de possuir propriedades hidráulicas a fim de endurecer reagindo com a água, uma vez que o dióxido de carbono é escasso nesta situação (Faria, 2004).

Sendo a injeção de *grouts* uma intervenção irreversível, a escolha dos materiais para a sua produção bem como a sua aplicação, principalmente em estruturas históricas, devem satisfazer requisitos tais como a injectabilidade, resistência mecânica e durabilidade (Kalagri *et al.*, 2010).

Nas últimas décadas têm sido utilizados materiais pozolânicos incorporados nas caldas e argamassas uma vez que estes lhes conferem maior durabilidade e resistência mecânica. Um exemplo é o metacaulino, uma pozolana artificial obtida por tratamento térmico da caulinite, que é desidratada a 600-700°C. Este processo conduz a uma desorganização estrutural que, por sua vez, aumenta significativamente a actividade pozolânica da caulinite (Frías *et al.*, 2002).

Em Julho de 2012 entrou em vigor a nova versão da norma NP EN 459-1:2011 (IPQ, 2011) em Portugal, resultante da revisão da norma europeia EN 459-1:2010 que redefiniu a classificação das caldas com o intuito de abranger todos os tipos existentes actualmente.

A realização do presente trabalho foi impulsionada também pelo facto de ter sido produzida uma cal de fabrico nacional, em Janeiro de 2012, e não existirem, à data no início deste trabalho, estudos muito aprofundados sobre caldas com esta cal. É uma cal hidráulica natural classificada como NHL3,5 segundo a norma em vigor que, por ter propriedades hidráulicas, permite obter argamassas ou caldas com vantagens semelhantes às bastardas de cimento e cal aérea; no entanto, sem utilizar o cimento que é um material de baixa compatibilidade com paredes antigas.

No que toca à sustentabilidade, a utilização da cal hidráulica natural ao invés de cal aérea e cimento trás vantagens a níveis energéticos uma vez que a produção da cal hidráulica natural requer temperaturas de cozedura de 800-900°C, significativamente inferiores aos cerca de 1450°C utilizados na produção do cimento (Coutinho, 2006, Faria, 2012).

A dissertação desenvolveu-se no âmbito de trabalhos do projeto METACAL financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia, que tem maioritariamente em vista avaliar as potencialidades da utilização de metacaulino em argamassas para edifícios antigos.

1.2. Objectivos e Metodologia

O objetivo da dissertação é contribuir para um maior conhecimento de caldas para aplicação na consolidação de paredes antigas. Em termos mais específicos, o presente trabalho tem como principal objectivo identificar a susceptibilidade de caldas com base em NHL3,5 a diferentes factores,

nomeadamente de que forma a existência e variação da quantidade de metacaulino como substituinte da massa da cal hidráulica NHL3,5, do teor de superplastificante, da razão água/ligante da mistura e o tipo de cura influenciam as características químicas, físicas e mecânicas da calda.

Este estudo é baseado num leque de amostras de caldas de NHL3,5 em que se fez variar aqueles factores. Os ensaios experimentais realizam-se essencialmente em amostras sujeitas à cura húmida; contudo é realizada uma nova ronda de caldas submetidas a uma cura diferente (imersa) que se destina apenas à análise comparativa de resistências à compressão. Comparam-se ainda as resistências mecânicas de duas caldas submetidas a uma cura standard com temperatura de $21\pm 5^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa de $65\pm 5\%$ resultantes de uma repetição no fabrico das caldas.

O trabalho realiza-se em 3 fases. A primeira fase consta na caracterização de matérias-primas recorrendo a ensaios químicos, mineralógicos e morfológicos - fluorescência de raios-X (XRF), difracção de raios-X (XRD), análises térmica diferencial e termogravimétrica (DTA/TGA) e microscopia electrónica de varrimento (SEM) – e a ensaios físicos - determinação da superfície específica pelo método BET e determinação da densidade por picnometria a gás hélio.

Na segunda fase são produzidas as caldas e submetidas às respectivas curas.

A última fase corresponde à caracterização das caldas no estado fresco através da determinação da fluidez pelo ensaio do cone de Marsh, e à caracterização das caldas no estado endurecido através de ensaios mecânicos de resistência à compressão (R_c), determinação da porosidade aberta (P_{ab}) e ensaios químicos, mineralógicos e morfológicos utilizados também na caracterização das matérias-primas (XRD, DTA/TGA e SEM).

1.3. Organização e Estrutura do Texto

A presente dissertação divide-se em 5 capítulos, sendo a Introdução o primeiro. No segundo capítulo – Estado do Conhecimento – são referidos os conhecimentos já existentes sobre o tema, são definidas as técnicas aplicadas e materiais utilizados, bem como normas utilizadas. O terceiro capítulo – Procedimentos Experimentais – refere o processo de fabrico das amostras e todos os ensaios feitos ao longo do trabalho, com uma detalhada descrição de materiais e técnicas utilizadas. No quarto capítulo – Apresentação e Análise de Resultados – são apresentados todos os resultados dos ensaios realizados, cruzando as diversas informações (experimentais e teóricas) de forma a que possam ser retiradas conclusões. O quinto capítulo – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros – apresenta conclusões retiradas a partir da análise dos dados obtidos por via experimental, referindo sugestões para futuros desenvolvimentos do tema. Por fim, as referências bibliográficas e anexos são apresentados em capítulos independentes dos restantes.

2. ESTADO DO CONHECIMENTO

2.1. Aplicação de caldas na Reabilitação de Edifícios Antigos

Muitos monumentos e edifícios antigos existentes em Portugal e em vários outros países são constituídos por alvenaria de pedra de um ou mais panos (Baltazar *et al.*, 2012a). Grande parte destes edifícios apresentam um elevado grau de deteriorização da respectiva alvenaria (Figura 2.1), o que torna indispensável o recurso a técnicas de conservação que permitam melhorar as suas características. Nos casos de alvenarias de panos múltiplos, a acção de forças horizontais, como é o caso do sismo, pode causar danos na estrutura através da perda das ligações entre os panos exterior e interior.

A injeção de caldas é uma técnica de consolidação bastante utilizada neste tipo de estruturas uma vez que melhora significativamente as suas propriedades resistentes. Esta técnica permite não só aumentar a compacidade da alvenaria, que por sua vez melhora a sua resistência à compressão, como restabelecer as ligações perdidas entre o pano exterior e interior que levam a um melhoramento da resistência à flexão (Jorne *et al.*, 2012). Uma vez que esta técnica constitui um processo irreversível, a constituição das caldas deve ser tal que satisfaça os requisitos mínimos impostos para a sua aplicação. Desta forma, na selecção do tipo de calda devem ser tidas em conta as características químicas, físicas e mineralógicas da matéria-prima de modo a otimizar parâmetros tais como a porosidade, retenção de água, retracção, durabilidade, adesão e resistência mecânica. Deve também ter-se em consideração a sua injectabilidade, devendo a mistura possuir fluidez suficiente que permita o adequado preenchimento dos vazios da parede (Brás *et al.*, 2009).

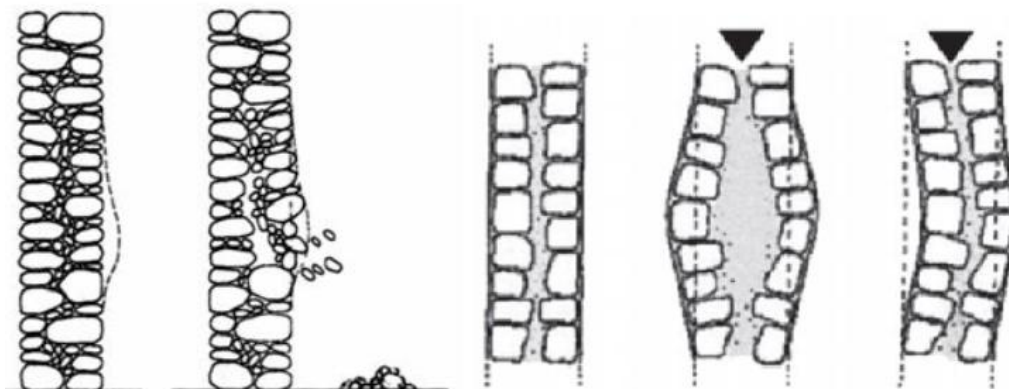


Figura 2.1 - Deformação e rotura em alvenaria de pedra de panos múltiplos (Binda *et al.*, 2006)

As caldas são geralmente constituídas por um ligante, água e superplastificantes (SP); estes últimos permitem aumentar a fluidez, sem aumentar a razão água/ligante, diminuir porosidade e aumentar a resistência mecânica (Shannag, 2002). O *grouting* consiste na injeção destas caldas no interior da alvenaria através de furos previamente executados nos panos exteriores (Figura 2.2) de modo a preencher vazios existentes no seio da parede (Baltazar *et al.*, 2012a).

A utilização de cimento puro em caldas para injeção demonstrou ser inadequada não só em termos de compatibilidade com o suporte, mas também no preenchimento dos vazios da alvenaria, não possuindo a injectabilidade suficiente (Vintzileou *et al.*, 2008).

Segundo Kalagri *et al.* (2010), em termos de compatibilidade física e química, as caldas de cal hidráulica natural contribuem para a melhoria das propriedades mecânicas da alvenaria de pedra, sendo uma ótima alternativa ao cimento portland. Utilizando a cal hidráulica para caldas de injeção, é possível obter as resistências e endurecimento inicial desejadas assegurando também as condições de compatibilidade com o suporte (Almeida *et al.* 2012).

Têm sido realizados estudos focados na eficácia das caldas de injeção na consolidação de alvenarias de vários panos, tendo sido demonstrado que as caldas de cal hidráulica natural são vantajosas neste tipo de aplicação. Verificou-se que as caldas foram eficientes na homogeneização da alvenaria e que o aumento da resistência mecânica não levou a um aumento de rigidez (Vintzileou *et al.*, 2008).

Em estudos recentes sobre caldas de cal hidráulica natural para consolidação de alvenarias (Jorne *et al.*, 2012), verificou-se que não foi possível produzir uma calda injectável sem recorrer ao uso de superplastificante. Este autor concluiu também que a permeabilidade do meio poroso onde se aplica a calda está relacionada com a capacidade de injeção da mesma. Suportes mais permeáveis levam a melhorias na injectabilidade. O autor referiu ainda que o pré-humedecimento da alvenaria conduz a decréscimos na resistência mecânica da calda e não é solução para problemas de penetração. No entanto, é possível otimizar a injeção através da selecção adequada do teor de água e da pressão de injeção para cada tipo de alvenaria, uma vez que esta possui zonas com diferentes tipos de porosidade (Brás *et al.*, 2012).

Segundo vários autores, a constituição das caldas deve ser otimizada de forma a se obter um material estável e com boas características reológicas, sendo a razão água/ligante e a adição de superplastificantes os principais responsáveis (Baltazar *et al.*, 2012a; Baltazar *et al.*, 2013 e Brás *et al.*, 2010).

Vários autores sugerem ainda que a adição de pozolanas aumenta a durabilidade das caldas (Brás *et al.*, 2010) e favorece o incremento da resistência mecânica através do aumento da formação de produtos hidratados decorrentes da sua alta reactividade com o hidróxido de cálcio (Gameiro *et al.*, 2012a).

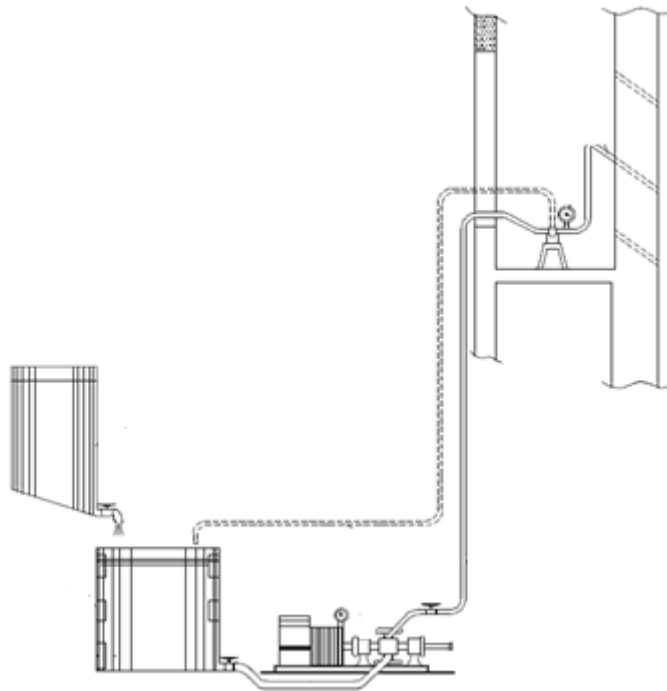


Figura 2.2- Modelo de uma instalação de injeção de caldas (adaptado de Rickstal, 2000)

2.2. Matérias-Primas

Neste trabalho é utilizada uma cal hidráulica natural NHL3,5 (Anexo I) de fabrico nacional, uma pozolana artificial, o metacaulino ARGICAL M 1200 S da Imerys (Anexo II) e um superplastificante GLENYUM SKY 617 da BASF (Anexo III). Neste subcapítulo apresenta-se o estado dos conhecimentos relativo a este tipo de materiais.

2.2.1. Cal Hidráulica Natural

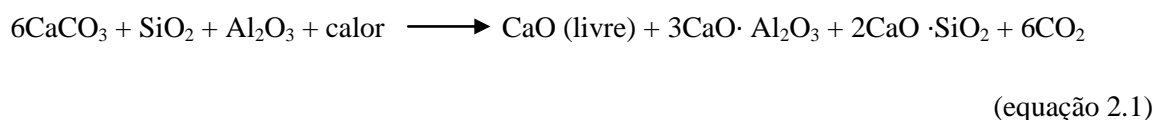
A motivação para a pesquisa e estudo de ligantes com capacidade de endurecerem debaixo de água surgiu no século XVIII, devido à necessidade de construir estruturas marítimas e fluviais capazes de acompanhar o desenvolvimento económico da época. Em 1756, *John Smeaton* investigava o fenómeno de hidraulicidade, tendo descoberto que a presença de argila no calcário favorecia significativamente o produto após a sua calcinação. Em 1812, *Collet-Descotils* descobre que a sílica presente nos calcários siliciosos combina-se com a cal durante a cozedura, atribuindo-lhe propriedades hidráulicas. No entanto foi *Vicat*, engenheiro e cientista francês, que se dedicou a um estudo mais aprofundado sobre o

assunto, permitindo a compreensão dos factores e processos que levam ao endurecimento das cals com pozolanas e de cimentos (Alvarez *et al.*, 2005).

Uma cal hidráulica é um ligante que faz presa tanto na água como em contacto com o ar. As suas propriedades hidráulicas devem-se ao facto deste material ser constituído por silicato (C_2S) e aluminatos de cálcio, cujos produtos hidratados promovem o endurecimento da calda quando em contacto com a água (Coutinho, 2006).

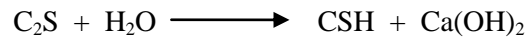
O fabrico da cal hidráulica em Portugal pela Secil-Martingança é feito a partir da cozedura do calcário argiloso (marga), moagem e adição de sulfato de cálcio (regulador de presa). No processo de cozedura, a temperaturas entre os 105°C e os 110°C é evaporada a água contida na pedreira; entre 500-700°C ocorre a desidratação da argila; entre os 850°C e os 900°C dá-se a decomposição do calcário e por fim, a cerca de 1200°C a sílica e a alumina reagem com o óxido de cálcio originando silicatos e aluminatos de cálcio (equação 2.1). Note-se que acima de 1500°C, para calcários com quantidades de argila entre os 20% e os 40%, a reacção é completa e diminui a quantidade de óxido de cálcio livre formando-se um produto designado de cimento natural. À saída do forno é ainda necessário eliminar a cal viva. A extinção da cal é feita adicionando água de forma controlada de modo a hidratar apenas a cal viva e não as partículas que contenham silicatos e aluminatos (Faria, 2004).

No entanto, o produtor da cal utilizada nesta dissertação referiu recentemente, por via oral, que a temperatura máxima de cozedura é inferior a 900°C, dependendo-se que tenham sido tomadas medidas no sentido de otimizar a produção em termos energéticos.



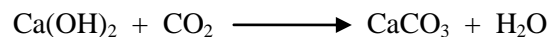
De acordo com a NP EN 459-1 (IPQ 2011), a cal hidráulica natural, designada por NHL, é obtida através da queima de calcários (<1250°C) mais ou menos argilosos ou siliciosos e redução a pó por extinção com ou sem moagem, não tendo quaisquer adições. Segundo *Vicat*, o índice de Hidraulicidade da cal é medida através da quantidade de óxidos presentes nas argilas (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3) em relação à quantidade de óxidos presentes nos calcários (CaO e MgO) (Alvarez *et al.*, 2005).

O processo de endurecimento da cal hidráulica natural envolve duas reacções. Inicialmente, na fase hidráulica, ocorre a hidratação dos silicatos (C_2S e C_3S) e aluminatos de cálcio em contacto com a água, formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (CSH), como se pode observar na equação 2.2.



(equação 2.2)

Com a idade, à medida que o dióxido de carbono penetra na calda endurecida, o hidróxido de cálcio, ou portlandite (Ca(OH)_2) é transformado em carbonato de cálcio (CaCO_3), de acordo com a equação 2.3 (Torraca, 2009).



(equação 2.3)

Estudos têm ainda demonstrado que argamassas ou caldas de cal hidráulica com metacaulino apresentam valores de resistências mecânicas compatíveis com os materiais originais de edifícios históricos (Aggelakopoulou *et al.*, 2011).

2.2.2. Pozolanas

Desde há vários períodos históricos que têm sido utilizados na construção materiais pozolânicos como adições principalmente da cal aérea. Estes materiais, apesar de isoladamente não possuírem propriedades aglomerantes, têm a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) à temperatura ambiente e em contacto com a água, formando componentes com propriedades hidráulicas. São constituídos essencialmente por alumina e sílica no estado amorfo de fina dimensão (Ferraz *et al.*, 2012).

Os materiais pozolânicos podem ser classificados como naturais ou artificiais, dependendo da sua origem. As pozolanas naturais, tal como o nome indica, são obtidas sem recorrer a qualquer tratamento, uma vez que derivam de rochas vulcânicas que já possuem propriedades pozolânicas. Formam-se pelo arrefecimento repentino das lavas vulcânicas, que posteriormente se meteorizam devido aos agentes atmosféricos, sendo apenas necessário recorrer à sua extracção e moagem. Já as pozolanas artificiais podem ser obtidas através de tratamento térmico e moagem de rochas siliciosas ou argilosas, como é o caso do metacaulino, apenas de moagem de subprodutos industriais, ou até mesmo sem necessitar de moagem (Faria, 2004).

Em contacto com a água, a sílica e alumina presentes nas pozolanas têm a capacidade de reagir com o hidróxido de cálcio formando produtos hidratados idênticos aos do cimento Portland – silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Tal capacidade denomina-se de reacção pozolânica e depende de

várias características físico-químicas. A activação pozolânica pelo hidróxido de cálcio só é possível caso a sílica e a alumina se encontrem num estado amorfo ou pouco cristalino. Por outro lado, a superfície específica da pozolana é também um factor determinante na reacção pozolânica uma vez que este material deve possuir a maior área possível disponível para reagir com o hidróxido de cálcio dissolvido (Coutinho, 2006).

Tendo em conta os requisitos para as caldas ou argamassas empregues na reabilitação, a utilização de pozolanas incorporadas no ligante pode ser bastante vantajoso. Segundo Gameiro *et al* (2012b), as pozolanas são capazes de responder às exigências na aplicação em edifícios históricos, tendo demonstrado durabilidade e compatibilidade com os materiais originais em alvenarias antigas.

Metacaulino

O metacaulino (Mk) é uma pozolana artificial obtida através da cozedura de rochas caulínicas ou caulino a temperaturas entre 600-850°C (calcinação), rico em sílica e alumina no estado amorfo (Faria, 2012).

Ao ser aquecido durante um determinado período de tempo, o caulino experimenta um processo de desidroxilação que altera a sua organização molecular, aumentando a capacidade deste reagir com o hidróxido de cálcio (Pinto, 2005). Desta forma, a calcinação do caulino (material cristalino) transformando-o em metacaulino (material amorfo), é um processo de activação térmica que confere ao material propriedades pozolânicas.

Sabir *et al.* (2001) demonstrou que a utilização de metacaulino em caldas e argamassas cimento resulta numa diminuição da dimensão dos poros, melhorando a resistência mecânica.

Segundo Gameiro *et al.*, (2012a), as principais fases formadas após a reacção entre o metacaulino, o hidróxido de cálcio e a água à temperatura ambiente são gel de silicatos de cálcio hidratados (CSH), stratlingite (C_2ASH_8), monocarboaluminato (C_4ACH_{11}) e aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}).

Bakolas *et al.* (2006) estudou a evolução da actividade pozolânica em caldas de cal aérea com metacaulino, concluindo que 100% do hidróxido de cálcio inicial é consumido mais rapidamente em caldas com menor teor em metacaulino. Segundo este autor, caldas com maior percentagem de metacaulino demonstram diminuição da porosidade total e conseqüentemente do seu volume.

Atendendo às quantidades de CO_2 emitidas durante o processo de fabrico do cimento Portland (a cerca de 1500°C), a utilização de metacaulino revela-se uma opção bem mais sustentável uma vez que a temperatura a que é sujeito para ser produzido (850°C) é significativamente mais baixa (Pinto, 2005).

Para além do factor relativo à sustentabilidade, a abundância de caulino (matéria-prima do metacaulino) em Portugal deve incentivar a utilização deste tipo de pozolana (Gameiro *et al.*, 2012b).

2.2.3. Superplastificantes

Os superplastificantes (SP) são produtos químicos utilizados como adjuvantes no fabrico de betões, argamassas e caldas cuja principal função é a obtenção de uma taxa de redução de água acima dos 12%. Grande parte destes produtos são constituídos à base de policarboxilatos e promovem a dispersão dos finos da mistura, permitindo diminuir significativamente a quantidade de água na amassadura. Além disso, têm a capacidade de melhorar as características mecânicas iniciais das misturas e diminuir a retenção de água.

Segundo Lyra (2010), quanto maior a quantidade deste adjuvante incorporada na mistura, menor é a sua viscosidade causada por um aumento da dispersão das partículas, facto que afecta directamente a velocidade de hidratação dos produtos cimentícios. No entanto, é essencial otimizar os valores do teor de superplastificante pois o seu excesso pode conduzir a falhas no comportamento viscoelástico da calda, para além de aspectos económicos e ao nível da sustentabilidade.

2.3. Caldas de Cal Hidráulica Natural – Produtos Hidratados

Estudos recentes (Gameiro *et al.*, 2012a) demonstram que nas pastas de cal aérea e metacaulino as principais fases formadas, para além da calcite (C) e portlandite (P), são a stratlingite (C_2ASH_8), monocarboaluminato (MC), quartzo (Q), calcite (C), silicatos de cálcio hidratados (CSH) e aluminatos de cálcio hidratados. Nos casos em que a percentagem de substituição de metacaulino é inferior, a stratlingite pode não ser detectada ou apresentar apenas vestígios. Gameiro verificou ainda que os aluminatos de cálcio hidratados estavam presentes nas pastas com metacaulino até aos 28 dias de idade, desaparecendo em idades mais avançadas, indicando que já tivesse ocorrido a decomposição destes compostos. Este processo de decomposição liberta mais portlandite para o sistema, sendo natural existir uma proporcionalidade inversa entre a presença de aluminatos de cálcio hidratados e portlandite (Figura 2.3).

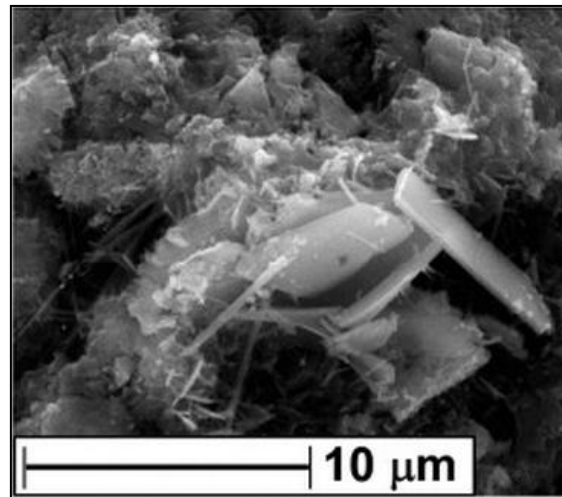


Figura 2.3- Microscopia de cristais de portlandite (Wigand *et al.*, 2009)

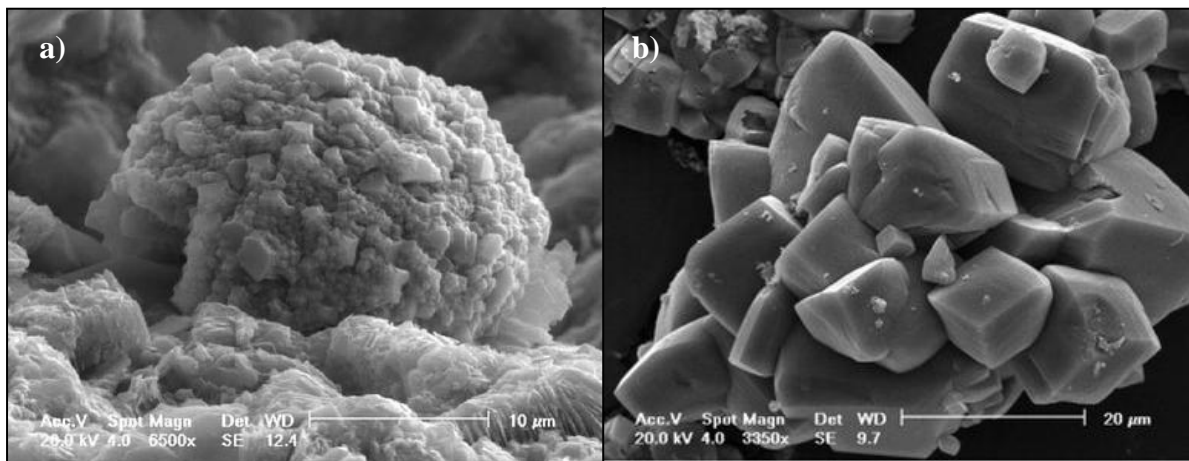


Figura 2.4 – Microscopia obtidas por SEM de cristais de calcite a) agregados em forma framboidal e b) em bloco (Ketzer *et al.*, 2009)

Um estudo recente utilizando cal hidráulica natural (Grilo, 2013) demonstrou que, após a hidratação, a calcite (Figura 2.4) é a principal fase cristalina, estando relacionada com a fraca quantidade de produtos hidratados decorrente da predominância da reacção de carbonatação.

Segundo Brunauer (1962), a tobermorite, resultante da hidratação dos silicatos dicálcicos (C_2S) e tricálcicos (C_3S), desempenha um papel fundamental na resistência do cimento e ainda no que diz respeito á retracção. Uma vez que este composto é um agregado de fibras, quando há penetração da água, separando as fibras, ocorre um aumento de volume. Quando perdem água, as fibras da tobermorite retraem causando diminuição do volume do cimento. Segundo este autor, a tobermorite faz parte do grupo dos CSH (Figura 2.5).

Quanto ao aluminato tetracálcico hidratado, este composto tem demonstrado ser uma fase instável ao longo do tempo e, paralelamente, outros tipos de compostos desta natureza podem formar-se, o que

pode indicar a transformação do aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) em outros compostos (Gameiro *et al.*, 2012c). O monocarboaluminato é um produto que resulta da hidratação da cal e produtos cementícios. É formado pela reação entre os iões de carbonato e o aluminato de tricálcico (C_3A) e é um composto instável (Bonavetti *et al.*, 2001).

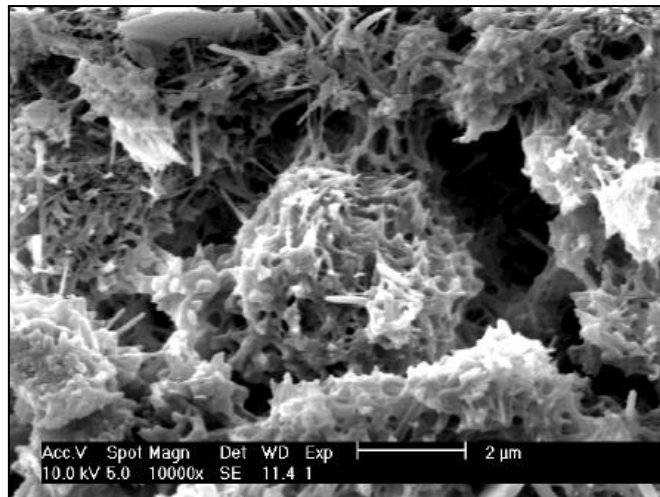


Figura 2.5 – Microscopia obtida por SEM de CSH conectada com a matriz (Cizer *et al.*, 2006)

Cabrera *et al.* (2001) verificou que a cal aérea é consumida muito rapidamente nas primeiras horas de reacção e que a C_2ASH_8 (stratlingite) e o C_4AH_{13} (aluminato tetracálcico) são fases instáveis. Concluiu ainda que à temperatura de 60°C se detecta hidrogarnet, podendo este composto ser produto resultante da reacção cal-metacaulino e não da transformação de aluminatos de cálcio, como referiu Gameiro (2012).

De acordo com Bakolas *et al.* (2006), o aumento do teor de substituição de metacaulino em caldas de cal aérea conduz a um atraso no consumo da portlandite e a um aumento de volume acompanhado por um decréscimo de porosidade e alteração da dimensão dos poros. Tal facto explica o aumento de resistência com a razão metacaulino/cal.

O desenvolvimento da resistência mecânica nas argamassas de cal hidráulica natural ao longo do tempo deve-se essencialmente à carbonatação da portlandite e à hidratação de compostos hidráulicos, especialmente o silicato bicálcio (C_2S). No entanto, o silicato tricálcico (C_3S) é o principal responsável por estes fenómenos a curto prazo, uma vez que a sua estrutura possui “vazios”, o que não acontece com o C_2S , permitindo reagir com a água de forma imediata (Brauner S., 1962). Note-se que algumas das cais hidráulicas anteriormente designadas como naturais podem ser actualmente classificadas como cais hidráulicas (não naturais), segundo a norma EN 459-1:2011, podendo ocorrer alterações ao nível dos produtos hidratados formados.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todo o trabalho experimental foi realizado na Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, com incidência nos laboratórios da Secção de Construção e Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil (DEC), no laboratório de Cerâmica e Vidros do Departamento de Engenharia dos Materiais (DCM) e no Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT/I3N) associado ao DCM. Esta campanha experimental desenvolvida contou em três fases:

- ❖ **Caracterização de matérias-primas:** utilizando os ensaios de determinação da massa volúmica por picnometria a hélio, fluorescência de raios-X (XRF), determinação da superfície específica com recurso ao método B.E.T., difracção por raios-X (XRD), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e análises térmicas (TGA/DTA);
- ❖ **Produção de caldas, provetes e curas;**
- ❖ **Caracterização de caldas no estado fresco e no endurecido (provetes):** utilizando ensaios de determinação de fluidez, de resistência à compressão, porosidade aberta, difracção de raios-X (XRD), microscopia electrónica de varrimento (SEM) e análises térmicas (TGA/DTA).

3.1. Procedimentos de Caracterização das Matérias-Primas

3.1.1. Determinação da Massa Volúmica - Picnometria a Hélio

O picnómetro a hélio é utilizado para determinar a massa volúmica de um sólido através da caracterização do volume obtido pela média da variação de pressão do gás dentro de uma câmara. Geralmente é utilizado o hélio pois, para além de ser inerte, consegue penetrar facilmente entre as partículas da amostra devido à pequena dimensão das suas moléculas. O picnómetro de hélio contém duas câmaras ligadas por uma válvula: uma câmara de expansão e outra onde se coloca a amostra em pó). Estes compartimentos são previamente calibrados para um volume conhecido (Moura *et al.*, 2002).

A determinação da massa volúmica específica da cal e do metacaulino foram feitas no picnómetro de hélio, *Micromeritics AccuPyc 133*, tendo sido as amostras previamente secas na estufa a 60°C durante 24 horas.

3.1.2. Determinação da Superfície Específica – Método B.E.T

A superfície específica das matérias-primas foi determinada por adsorção gasosa de azoto, segundo o método B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller) num equipamento *ASAP2010, Micromeritics*. Esta técnica utiliza o princípio físico de adsorção de gás inerte (azoto) na superfície de um sólido (Webb & Orr, 1997). A determinação da superfície específica foi efectuada em amostras de pó, de 0,15 g a 0,40 g, as quais permaneceram em vácuo a 400°C durante 24 horas.

3.1.3. Análise Química por Fluorescência de Raios-X

A Fluorescência de Raios-X (XRF) é uma técnica precisa e não destrutiva que permite obter a análise qualitativa e quantitativa dos elementos ou óxidos constituintes da amostra em estudo. Este método tem como base a medição das intensidades dos raios-X característicos de cada elemento emitidos na amostra. Quando um elemento de uma determinada amostra é excitado emite energia na forma de raios-X que é detectada pelo equipamento através de sistemas detectores (Filho, 1999).

Procedeu-se a ensaios de fluorescência de raios-X utilizando um espectrómetro de raios-X por dispersão em comprimento de onda, *Panalycal Axios*, existente no CENIMAT (Figura 3.1) e as amostras utilizadas não necessitaram de preparação prévia, tendo sido utilizado directamente o pó da NHL3,5 e o pó de Metacaulino.



Figura 3.1 - Espectrómetro de XRF

3.1.4. Análise Mineralógica por Difracção de Raios-X

A identificação das fases minerais presentes nas amostras e também nas matérias-primas realizou-se com recurso à técnica de difracção de raios-X (XRD). Este método é não-destrutivo e tem como finalidade obter informações acerca das fases cristalinas de um material com base nas reflexões de

raios-X da amostra. Ao incidirem numa substância com planos cristalinos, os raios-X percorrem caminhos preferenciais que seguem a *Lei de Bragg*:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

(equação 3.1)

onde d é a distância interplanar para o conjunto de planos cristalográficos paralelos, θ é o ângulo de incidência dos raios-X medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos, n é a ordem de difracção e λ o comprimento de onda da radiação incidente (Dias, 1999).

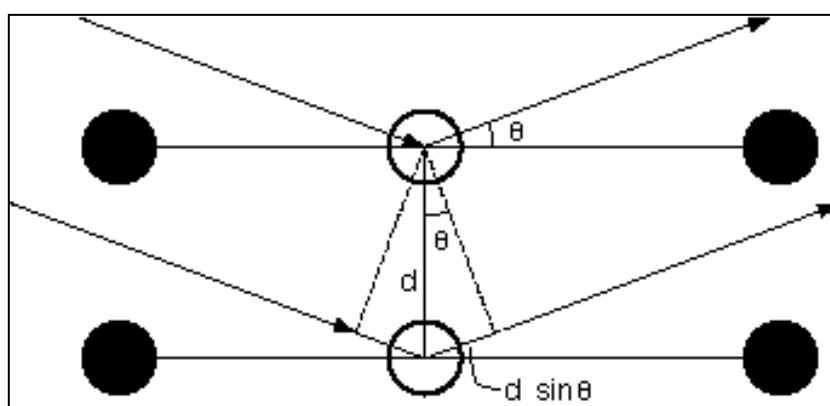


Figura 3.2- Esquema do princípio do funcionamento do XRD (Dias, 1999)

- Preparação das Amostras para Análise

Para cada matéria-prima foram elaboradas pastilhas de pó compactado utilizando uma prensa. Pesou-se na balança 800 mg da amostra em pó e colocou-se no molde da prensa (com 0,013 m de diâmetro), aplicando uma carga de 1 tonelada.

As pastilhas foram analisadas num difractómetro de pó *Rigaku*, modelo DMAX III-C 3 Kw, com a ampola de cobre. As condições de operação foram de 40 kV, 20 mA numa game angular de 10 a 60°. As identificações das fases formadas foram realizadas com auxílio das fichas contidas na base de dados JCPDS – International Centre for Diffraction Data PCPDFWIN V.2.2 (2001) apresentadas no anexo IX.

3.1.5. Análise Mineralógica através de Análises Térmicas

Como complemento à análise estrutural por difracção de raios-X, recorreu-se à análise térmica diferencial e à análise termogravimétrica. As duas análises realizaram-se ao mesmo tempo para cada amostra.

- Análise Diferencial Térmica

A análise térmica diferencial (DTA) tem como objectivo identificar a temperatura inicial de reacções térmicas que ocorrem durante um processo de aquecimento tendo como base a medição da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que, pode ser um pó inerte (alumina), ou até mesmo uma cápsula (cadinho) vazia. Tanto a amostra como o material de referência são submetidos a determinadas temperaturas e velocidade de aquecimento controladas. No decorrer do ensaio as temperaturas mantêm-se iguais até que alguma reacção ocorra na amostra. Quando a reacção é exotérmica, havendo libertação de calor, a temperatura da amostra aumenta em relação à do material de referência, sendo registada em forma de picos (como é o caso da cristalização). Do mesmo modo, se a reacção for endotérmica e houver absorção de calor, a temperatura da amostra diminui relativamente à do material de referência (Marchetto, 2005).

- Análise Termogravimétrica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica utilizada na determinação da variação da massa em função da temperatura ao longo de um processo de aquecimento controlado. É geralmente uma informação complementar da análise térmica diferencial (Marchetto, 2005).

Neste procedimento utilizou-se 50 mg de pó da amostra, que é introduzida no cadinho que por sua vez é colocado no equipamento. Programou-se uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e uma temperatura final de 1100°C, utilizando um cadinho vazio como referência.

3.1.6. Análise Morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento

A microscopia electrónica de varrimento permite obter imagens de alta resolução da microestrutura dos materiais. É uma técnica na qual se usa um microscópio electrónico de varrimento (Figura 3.3) que emite um feixe de energia mediante uma diferença de potencial (entre 0,5 e 30 kV) permitindo obter informações sobre a superfície da amostra em termos da sua morfologia externa e estrutura cristalina. Geralmente, as imagens são recolhidas de uma pequena área da amostra e podem ser ampliadas até 30.000× (Microlab).

Para análise da cal hidráulica natural e do metacaulino através do microscópio electrónico de varrimento colocou-se no porta-amostras um pouco do pó, salpicado com o devido cuidado, de modo a obter-se uma distribuição de partículas soltas sem sobreposição. Imediatamente antes do ensaio cobriram-se as amostras com uma camada de ouro (80%) e paládio (20%) de 8 nanómetros de espessura utilizando um metalizador *Polaron Sputter Coater SC502* durante 8 minutos. Este processo destina-se a permitir que haja condutibilidade de energia na amostra, para que possa ser observada.

As amostras foram observadas num microscópio electrónico *Zeiss, DSM 962*.



Figura 3.3 - Equipamento de microscopia electrónica de varrimento

3.2. Produção de Caldas, Provetes e Curas

Para a campanha experimental realizaram-se 18 amassaduras com diferentes teores em metacaulino e superplastificante e para valores de razão água/ligante (A/L) de 0,5 e 0,6. Como ligante utilizou-se cal hidráulica natural 3,5 Secil Martingança NHL3,5 (ficha técnica no Anexo I) classificada de acordo com a NP EN-459-1 (IPQ 2011). Esta cal foi produzida em Janeiro de 2012 e comercializada pela primeira vez desde então. Em algumas caldas incorporou-se um metacaulino produzido pela Imerys, ARGICAL-M 1200S (ficha técnica no Anexo II), substituindo parcialmente a massa da cal. Utilizou-se ainda um adjuvante superplastificante da BASF à base de éter policarboxílico, GLENIUM SKY 617 (ficha técnica no Anexo III), como aditivo em várias caldas.

Com as caldas produzidas pretendeu-se estudar a importância do teor em metacaulino, da quantidade de superplastificante e ainda da razão água/ligante nas suas características químicas, físicas e mineralógicas.

Apesar de não estar inicialmente previsto no plano de trabalhos, produziu-se uma segunda ronda com as mesmas 18 caldas, que foram submetidas a uma cura diferente a fim de analisar a influência do tipo de cura nos valores de resistência mecânica à compressão.

O Quadro 3.1 apresenta a identificação das amostras em laboratório e para efeitos de apresentação.

Quadro 3.1 - Identificação das amostras

Identificação em laboratório	Designação	Razão água/ligante	Metacaulino [%]	Superplastificante [%]
C1	0,5A/L	0,5	0	0
C2	0,5A/L_0,3SP			0,3
C3	0,5A/L_0,6SP			0,6
C7	0,5A/L_2,5MK		2,5	0
C8	0,5A/L_2,5MK_0,3SP			0,3
C9	0,5A/L_2,5MK_0,6SP			0,6
C4	0,5A/L_5MK		5	0
C5	0,5A/L_5MK_0,3SP			0,3
C6	0,5A/L_5MK_0,6SP			0,6
C10	0,6A/L	0,6	0	0
C11	0,6A/L_0,3SP			0,3
C12	0,6A/L_0,6SP			0,6
C16	0,6A/L_2,5MK		2,5	0
C17	0,6A/L_2,5MK_0,3SP			0,3
C18	0,6A/L_2,5MK_0,6SP			0,6
C13	0,6A/L_5MK		5	0
C14	0,6A/L_5MK_0,3SP			0,3
C15	0,6A/L_5MK_0,6SP			0,6

Amassaduras

Para o fabrico de cada amassadura utilizou-se 3000 g de ligante (cal ou cal e metacaulino) e 1500 ml ou 1800 ml de água, caso se tratasse de misturas com razão A/L de 0,5 ou 0,6 respectivamente. Para a amassadura utilizou-se um balde metálico e uma lâmina de mistura de forma helicoidal (Figura 3.4b).

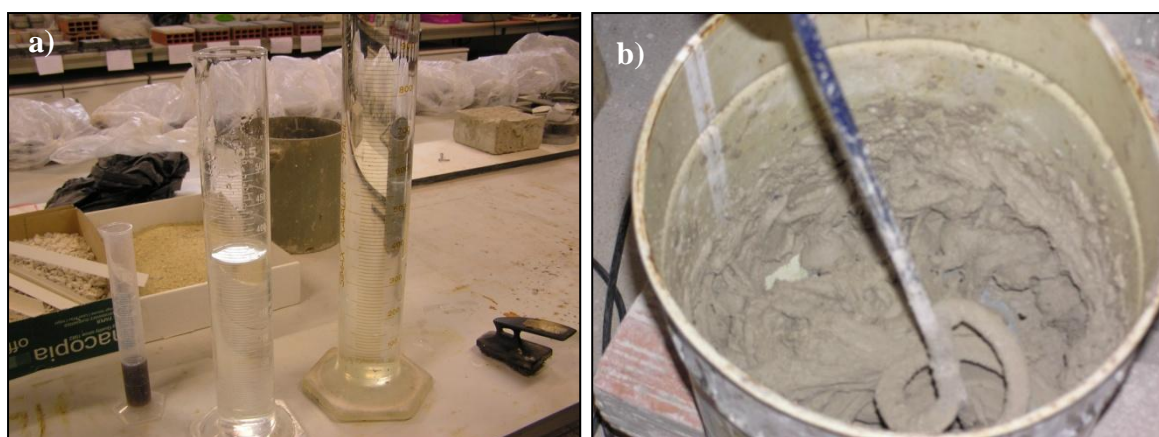


Figura 3.4 – a) Medição da quantidade de água e superplastificante, b) balde e lâmina de mistura utilizados na amassadura

Segundo Baltazar *et al.* (2012a), a velocidade de amassadura representa um factor de grande importância no que diz respeito à estabilidade das caldas no estado fresco. Este autor verificou que a velocidade de 800 rpm leva à obtenção de caldas mais estáveis, tendo também já sido concluído por Toumbakari *et al.* (1999), utilizando uma velocidade de 2100 rpm em caldas de cimento, que velocidades de mistura elevadas não permitem desaglomerar os flocos que se formam na mistura. O atraso na adição de superplastificante conduz a uma diminuição da viscosidade das caldas uma vez que potencializa a sua capacidade de dispersão das partículas. Vários autores (Brás *et al.*, 2012; Baltazar *et al.*, 2012a; Brás *et al.*, 2009) concluíram que a utilização de 70% da água total no início da mistura contribui para o aumento da estabilidade e diminuição da viscosidade das caldas. A adição sem atraso do superplastificante leva a que as suas moléculas fiquem retidas entre as fases hidratadas formadas a tempo zero, perdendo assim o seu poder de dispersão (Fernández-Altable *et al.*, 2006).

Procedeu-se ao processo de amassadura, baseado em estudos anteriores (Brás *et al.*, 2009,2012 e Baltazar *et al.*, 2012a) colocando no balde 75% da massa total da água e o ligante (previamente homogeneizado caso a mistura contivesse metacaulino), misturando durante 8 minutos a uma velocidade de 800 rpm. De seguida diminuiu-se a velocidade da misturadora e adicionou-se a restante água, com ou sem o superplastificante dissolvido, durante cerca de 30 segundos e procedeu-se a mais 3 minutos de mistura a 800 rpm.

Após a amassadura preencheram-se 6 moldes de dimensões 4×4×16cm para o fabrico de 6 provetes de cada calda, devidamente identificados, e colocou-se um saco de plástico na envolvente de cada um dos moldes de modo a manter um ambiente húmido propício à ocorrência de reacções de hidratação (Figura 3.5). A identificação dos provetes em laboratório teve como base a letra “C” de calda, seguida de um número de identificação atribuído às caldas por ordem cronológica de fabrico (Quadro 3.1).

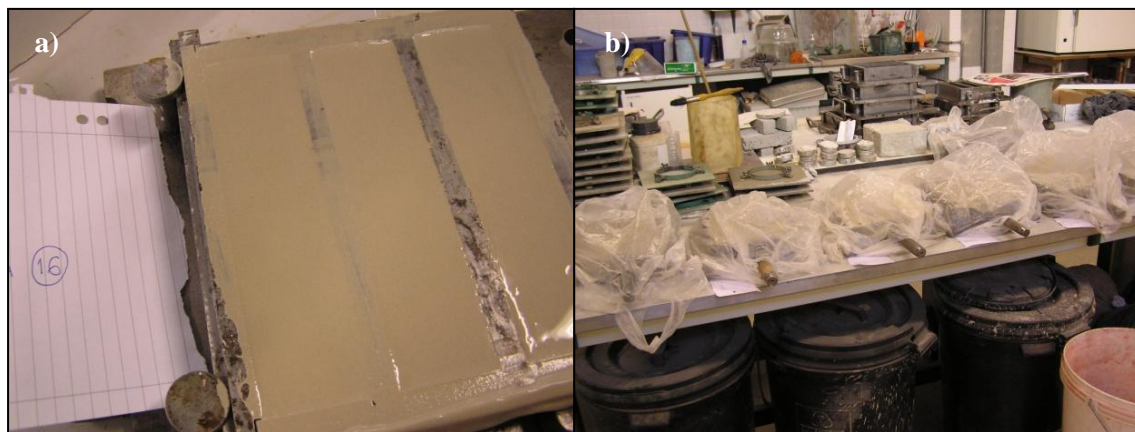


Figura 3.5 – a) Moldes utilizados no fabrico dos provetes e b) colocação dentro de saco de plástico para manter ambiente húmido

Condições de Cura

Para cada amassadura realizaram-se 6 provetes de dimensões 4×4×16 cm que foram submetidos a ensaios químicos, físicos e mineralógicos aos 7, 14, 28 e 90 dias de idade.

Passados dois dias desmoldou-se os provetes e colocou-se num ambiente controlado com temperatura de $21\pm 3^{\circ}\text{C}$ e HR de 95 ± 5 .

A segunda ronda de produção de caldas realizou-se nas mesmas condições excepto após a desmoldagem uma vez que os provetes foram colocados num recipiente com água (cura imersa) ao invés de serem submetidos a uma cura húmida.

Uma vez ter sido necessária uma repetição de duas das caldas durante o fabrico da segunda ronda (facto inerente ao presente trabalho), produziram-se provetes adicionais de seguida submetidos a uma cura standard com temperatura de $21\pm 3^{\circ}\text{C}$ e humidade relativa de $65\pm 5\%$ utilizados somente na comparação de resistências à compressão.

Todos os procedimentos, desde a preparação das caldas até ao seu armazenamento, realizaram-se nos laboratórios da Secção de Construção e Hidráulica do Departamento de Engenharia Civil.

3.3. Procedimentos de Caracterização das Caldas

3.3.1. Viscosidade das Caldas no Estado Fresco – Ensaio do Cone de Marsh

A determinação da fluidez das caldas foi realizada através de um funil cónico (Figura 3.6) de dimensões normalizadas (NP EN 445:2000), onde foi registado o tempo de escoamento de um dado volume de calda. No entanto, este procedimento realizou-se apenas para algumas caldas.



Figura 3.6 - Cone de Marsh

3.3.2. Determinação da Resistência à Compressão

O ensaio de resistência à compressão permite obter a tensão máxima de compressão de um material quando sujeito à acção de uma carga, utilizando um equipamento específico, uma máquina universal de forças com uma célula de carga.

Colocou-se o provete entre o suporte metálico e a célula de carga, sempre em contacto com as suas faces lisas, e efectuou-se o carregamento. Assim que o provete atingiu a rotura registou-se a força máxima de compressão (F_C), sendo o valor da resistência à compressão (em MPa) determinado pelo quociente da força (em N) pela área de contacto (em mm^2).

Este ensaio realizou-se com base na norma EN 1015-11:1999/A1:2006 (CEN, 2006) utilizando uma máquina universal de forças, “ZWICK Z050” com uma célula de carga de 50 kN e velocidade de aplicação da carga de 0,7 mm/min.

De notar que se os provetes provenientes da cura imersa foram previamente retirados da água e colocados numa sala de ambiente controlado ($T=20\pm 3^\circ\text{C}$ e $HR=65\pm 5\%$) durante cerca de 24 horas de modo a perderem o excesso de água.

3.3.3. Determinação da Porosidade Aberta

O ensaio de determinação da porosidade aberta (P_{ab}) realizou-se tendo como base a norma EN 1936 (IPQ, 2008).

Iniciou-se o ensaio com a pesagem dos provetes secos que se colocaram de seguida num exsicador ligado a uma bomba de vácuo onde permaneceram durante 24 horas. Após ter sido retirado todo o ar no interior dos poros durante as 24 horas, abriu-se a torneira que permite a entrada de água no exsicador e a imersão total dos provetes, bem como o preenchimento dos seus poros com a água (Figura 3.7). Após 48 horas desligou-se a bomba de vácuo e abriram-se as entradas do exsicador (seladas inicialmente).



Figura 3.7 – Exsicador com provetes imersos em água

De seguida procedeu-se a duas pesagens: a pesagem do provete saturado e a pesagem hidrostática, onde se colocou a amostra totalmente imersa dentro de um recipiente, apoiada num cesto pendurado na balança por um fio metálico. O valor da porosidade aberta (P_{AB}) pode então ser calculado através da seguinte expressão:

$$P_{AB} (\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \times 100$$

(equação 3.2)

Onde P_{AB} é a porosidade aberta, m_0 a massa seca dos provetes (g), m_1 a massa saturada (g) e m_2 a massa hidrostática (g).

Através dos valores obtidos é ainda possível determinar o valor da massa volúmica aparente (MVA):

$$MVA = \frac{m_0}{m_2 - m_1} \times 1000$$

onde MVA é a massa volúmica aparente em $[\text{kg}/\text{m}^3]$ e m_0 , m_1 e m_2 as respectivas massas referidas acima.

Para a determinação da porosidade aberta utilizaram-se provetes de pequenas dimensões retirados da extremidade das metades utilizadas no ensaio de resistência à compressão, previamente secos em estufa a 60°C durante cerca de 24 horas. Este ensaio realizou-se apenas para provetes com 90 dias de idade uma vez que, após a observação pelo microscópio electrónico, se verificou que as divergências na estrutura dos poros de cada amostra são mais evidentes em idades avançadas.

3.3.4. Análise Mineralógica por Difracção de Raios – X

O procedimento para a análise dos provetes por XRD segue os mesmos moldes do procedimento descrito em 3.1.4 no que diz respeito às matérias-primas. No entanto foi necessário reduzir previamente os provetes a pó, tendo sido utilizado para esse efeito um almofariz de vidro, e seguidamente preparadas na forma de pastilha.

3.3.5. Análise Mineralógica através de Análises Térmicas

As condições de ensaio das análises térmicas realizadas para a caracterização dos provetes são idênticas às já referidas em 3.1.5.

3.3.6. Análise Morfológica por Microscopia Electrónica de Varrimento

O procedimento adoptado na análise dos provetes a nível microscópio é semelhante ao mencionado em 3.1.6. Contudo, neste caso as amostras utilizadas para análise foram obtidas através de um fragmento da superfície de rotura dos provetes, previamente secas em estufa a 60°C durante pelo menos 7 dias. Imediatamente antes do ensaio cobriram-se as amostras com uma camada de ouro (80%) e paládio (20%) de 8 nanómetros de espessura utilizando um metalizador *Polaron Sputter Coater SC502* durante 8 minutos.

Obtiveram-se imagens a várias ampliações utilizando electrões secundários (SE) e uma energia de feixe de 20kV.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Os resultados de resistência mecânica e porosidade aberta resultam da média de três amostras, enquanto os restantes expressam o resultado de apenas uma amostra.

4.1. Matérias-Primas

4.1.1. Composição Química e Massa Volúmica

No Quadro 4.1 são apresentados os valores da massa volúmica da NHL3,5 e Mk obtidas por picnometria a hélio.

Quadro 4.1- Massas Volúmicas das matérias-primas obtidas por picnometria a hélio

	Massa Volúmica [kg/m ³]	Desvio Padrão [kg/m ³]
NHL3,5	2620	20
Mk	2540	80

Através da técnica de XRF obteve-se a composição química da NHL3,5 e do Mk (Quadro 4.2). Comparando com a análise química da NHL3,5 fornecida pelo produtor e a do Mk (Gameiro *et al.*, 2012) apresentadas no anexo VIII, pode constatar-se que na NHL3,5 as quantidades de alumina (Al₂O₃), sílica (SiO₂) e enxofre (SO₃) são ligeiramente superiores às fornecidas pelo produtor. Quanto ao óxido de cálcio (CaO), existe uma diferença significativa na quantidade, uma vez que o produtor apresenta valores na ordem dos 60% e os resultados obtidos por XRF são na ordem dos 80%. Relativamente ao Mk, os teores são muito semelhantes.

Quadro 4.2 - Análise química da NHL3,5 e do Mk obtida por XRF

Composto	NHL3,5 (%)	Mk (%)
Al ₂ O ₃	2,9	41,07
SiO ₂	8,9	53,4
SO ₃	1,8	0,05
K ₂ O	0,83	1,2
CaO	82	0,16
TiO ₂	0,28	1,8
Fe ₂ O ₃	2,04	2,3
ZrO ₂	-	0,02
SrO	0,06	-
MgO	1,1	-

4.1.2. Superfície Específica e Caracterização Morfológica

No Quadro 4.3 apresenta-se os valores da área específica das matérias-primas obtidos pelo método B.E.T. (Anexo IV), e os valores da finura das partículas dadas pelo fornecedor (Anexos I e II).

Quadro 4.3 - Superfície específica das matérias-primas

	Superfície específica [m ² /g]	Produtor
		Finura [%]
NHL3,5	5,98	15 ≤ 90 μm
Mk	23,11	55 ≤ 2 μm

Verifica-se que as partículas do metacaulino têm uma área de superfície específica bastante elevada quando comparada com as partículas de NHL3,5, o que pode influenciar a compacidade das caldas com Mk na sua constituição.

A Figura 4.1 representa a microestrutura das matérias-primas observada no microscópio electrónico de varrimento (SEM) onde se pode observar os cristais lamelares na amostra de NHL3,5, correspondentes à portlandite e a calcite, e a estrutura rugosa possivelmente correspondente à sílica e alumina na amostra de metacaulino.

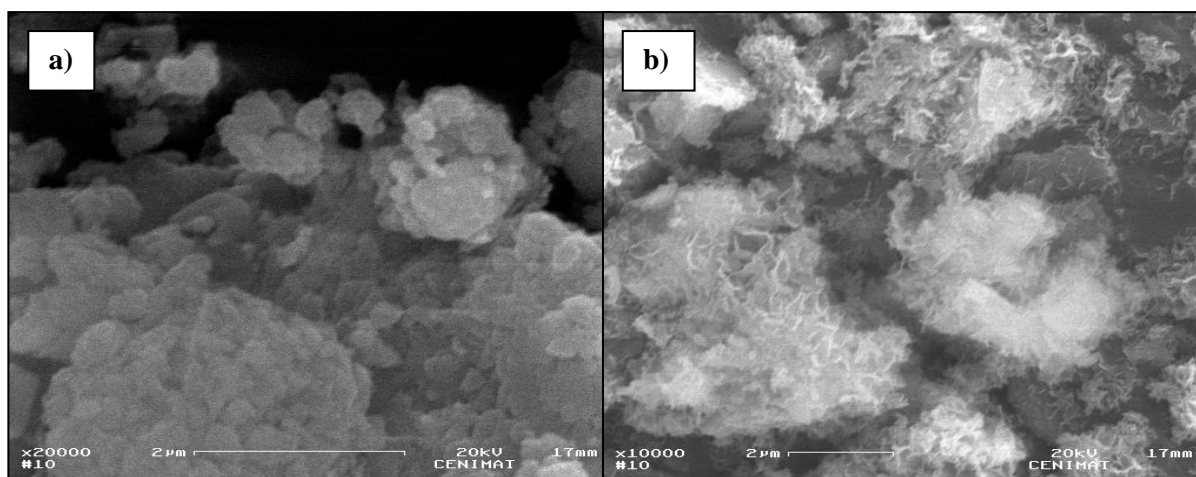


Figura 4.1 - Imagens de SEM de a) NHL3,5 e b) Mk

4.1.3. Caracterização Mineralógica e Térmica

Na Figura 4.2 e Figura 4.3 são apresentados os espectros de XRD da NHL3,5 e do Mk respectivamente. É possível observar que a NHL3,5 é constituída essencialmente por calcite,

portlandite e silicato de cálcio (C_2S). Note-se que para a temperatura de cozedura utilizada no fabrico desta cal, da ordem dos de $900^\circ C$, não seria espectável a formação de silicato tricálcico (C_3S), no entanto este composto foi detectado, podendo estar na origem de algum tipo de contaminação. Para além do quartzo (Q), sendo constituído por material amorfo, o metacaulino apresenta um espectro típico amorfo entre a gama $15^\circ - 35^\circ$ correspondente à sílica e à alumina, responsáveis pela actividade pozolânica. Estes resultados estão de acordo com a análise química obtida (Quadro 4.2).

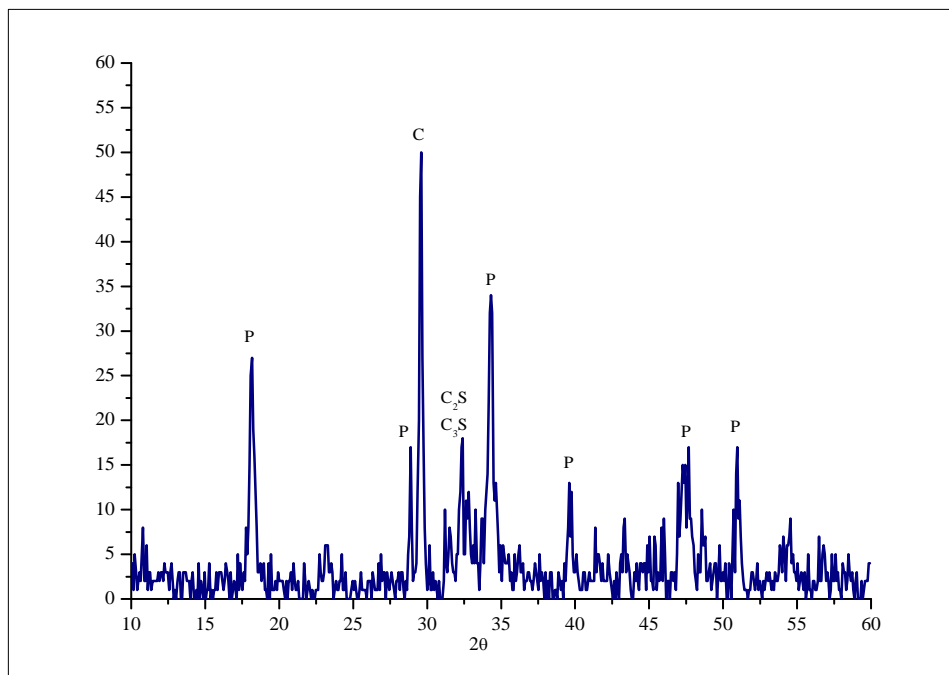


Figura 4.2 - Espectro de XRD na NHL3,5. P – portlandite, C – Calcite, C_2S – silicato bicálcico e C_3S – silicato tricálcico

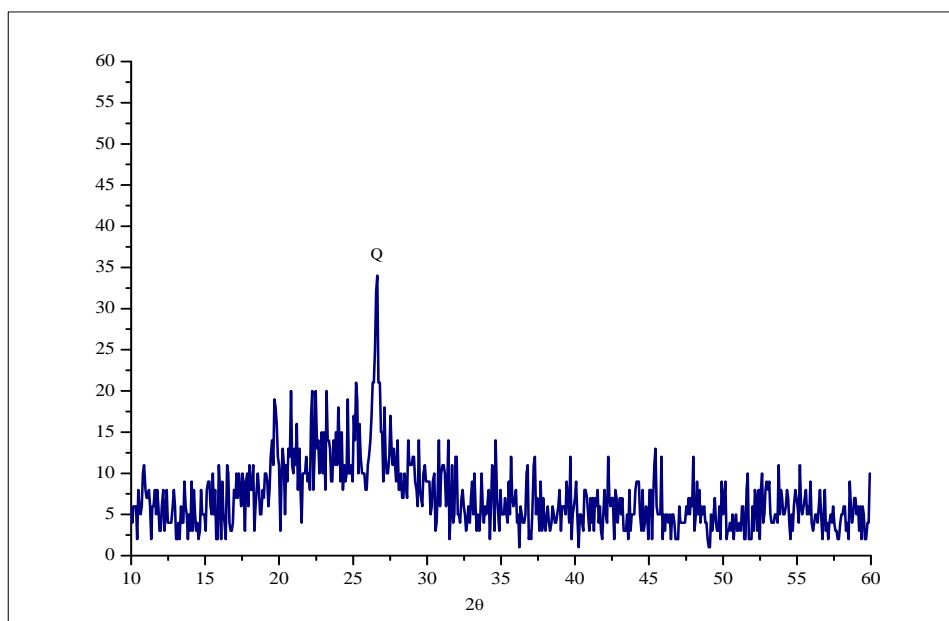


Figura 4.3 – Espectro de XRD do Mk. Q – quartzo

A Figura 4.4 e a Figura 4.5 correspondem às curvas de DTA e TGA da NHL3,5 e do Mk respectivamente, onde se verifica a elevada quantidade de portlandite livre bem como de calcite na amostra de NHL3,5 e o pico da mulite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) aos 950°C na amostra de Mk.

Na Figura 4.4a ocorrem duas reacções endotérmicas: entre 400°C e 500°C, correspondente à desidratação da portlandite, e entre 600°C e 800°C devido à descarbonatação da calcite. As reacções endotérmicas estão associadas à perda de massa de 3,43% (desidratação da portlandite) e 5,51% (descarbonatação da calcite). Na Figura 4.5a, é identificada uma reacção exotérmica a aproximadamente 950°C correspondente à cristalização da mulite no metacaulino (Bulens *et al.*, 1977). Uma vez que na Figura 4.5a existe uma reacção exotérmica correspondente a uma mudança de fase, na Figura 4.5b não é identificada nenhuma perda de massa.

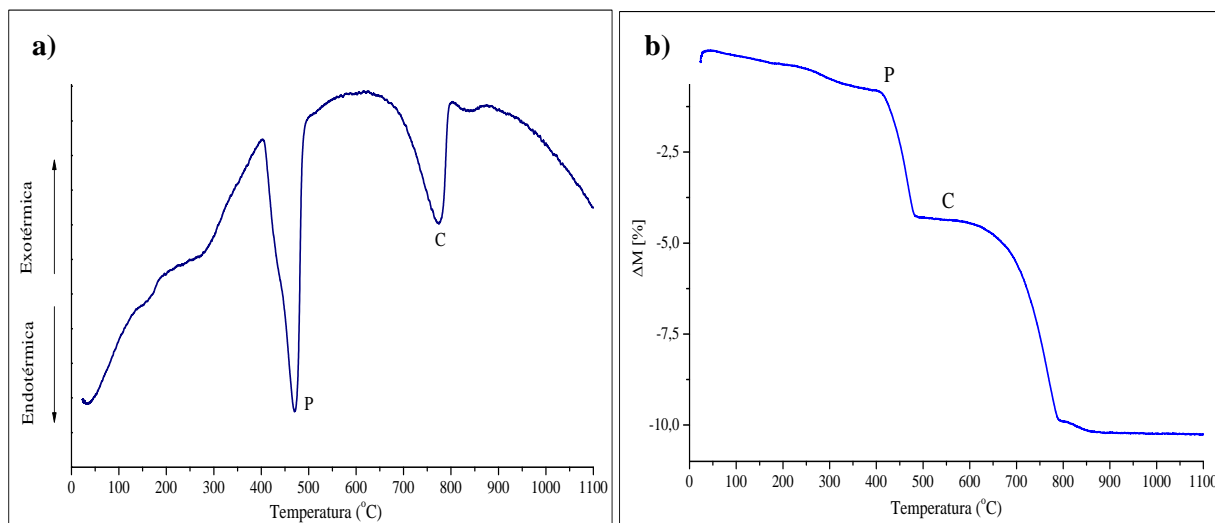


Figura 4.4 – Curvas a) DTA e b) TGA da NHL3,5

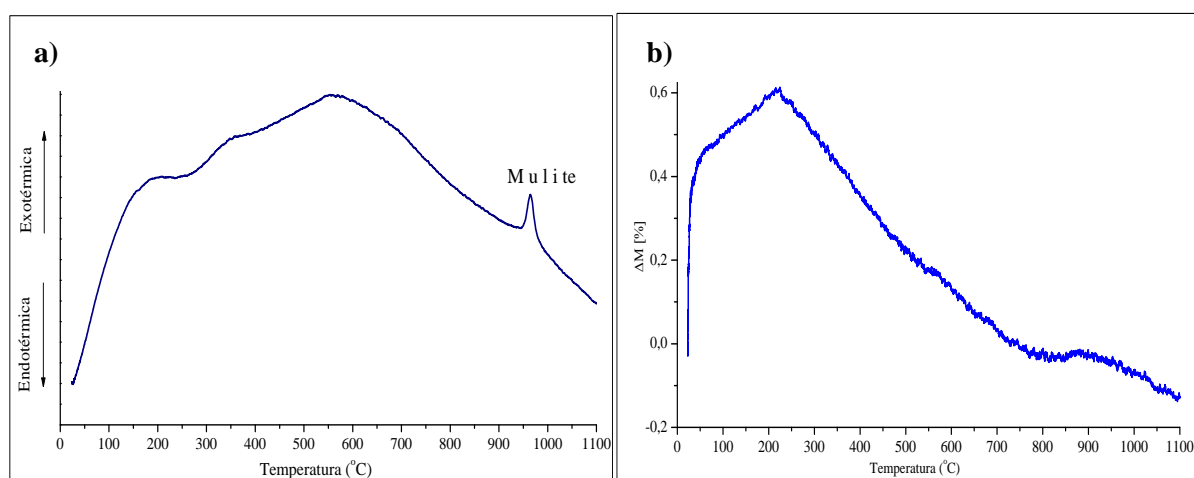


Figura 4.5 - Curvas a) DTA e b) TGA do Metacaulino

4.2. Caracterização das Caldas

4.2.1. Viscosidade das Caldas no Estado Fresco – Ensaio do Cone de Marsh

O Quadro 4.4 apresenta os valores obtidos para as caldas ensaiadas. Verifica-se que apesar de possuírem uma razão água/ligante de 0,6, as caldas necessitam de superplastificante na sua composição para que se possa obter a fluidez suficiente para a correcta injeção. Fazendo uma análise comparativa entre caldas com o mesmo teor de superplastificante e diferentes teores de Mk, é possível constatar que o aumento do teor de substituição da cal por metacaulino contribui visivelmente para a diminuição da fluidez da calda. Tal pode estar associado à dimensão das partículas do metacaulino que, sendo menores que as partículas da cal como se pode observar no Quadro 4.3, necessitam de uma maior quantidade de água para obter a mesma trabalhabilidade. Relativamente à adição de superplastificante, os resultados mostram que este elemento é eficaz na melhoria da fluidez das caldas.

Quadro 4.4 - Tempos de escoamento das caldas

Calda	Tempo de escoamento (s)	EN 445
0.6A/L_2.5MK	> 30	$t_0 \leq 25$ s
0.6A/L_2.5MK_0,3SP	19,0	
0.6A/L_2.5MK_0,6SP	15,6	
0.6A/L_5MK	> 30	
0.6A/L_5MK_0,3SP	22,0	
0.6A/L_5MK_0,6SP	18,0	

Depreende-se que, pelos resultados obtidos para caldas com maior razão água/ligante, a fluidez das caldas em que se utilizou menor quantidade de água seja inferior. Dado que a substituição da cal por metacaulino diminui o tempo de escoamento das misturas, e o superplastificante aumenta a sua fluidez, pode concluir-se que a calda menos viscosa será a que é constituída apenas por cal, com razão água/ligante de 0,6 e 0,6% de superplastificante. Estudos recentes concluíram que a fluidez das caldas depende do tipo de ligante (Almeida *et al.*, 2012), como se pode comprovar neste trabalho, com a adição de Mk.

4.2.2. Resistência à Compressão

Apresentam-se de seguida os valores médios e respectivos desvios padrão das resistências à compressão de todos os provetes em cura húmida (Figura 4.6 e Figura 4.7) e cura imersa (Figura 4.8 e Figura 4.9). Os valores individuais de cada provete podem ser consultados no anexo V.

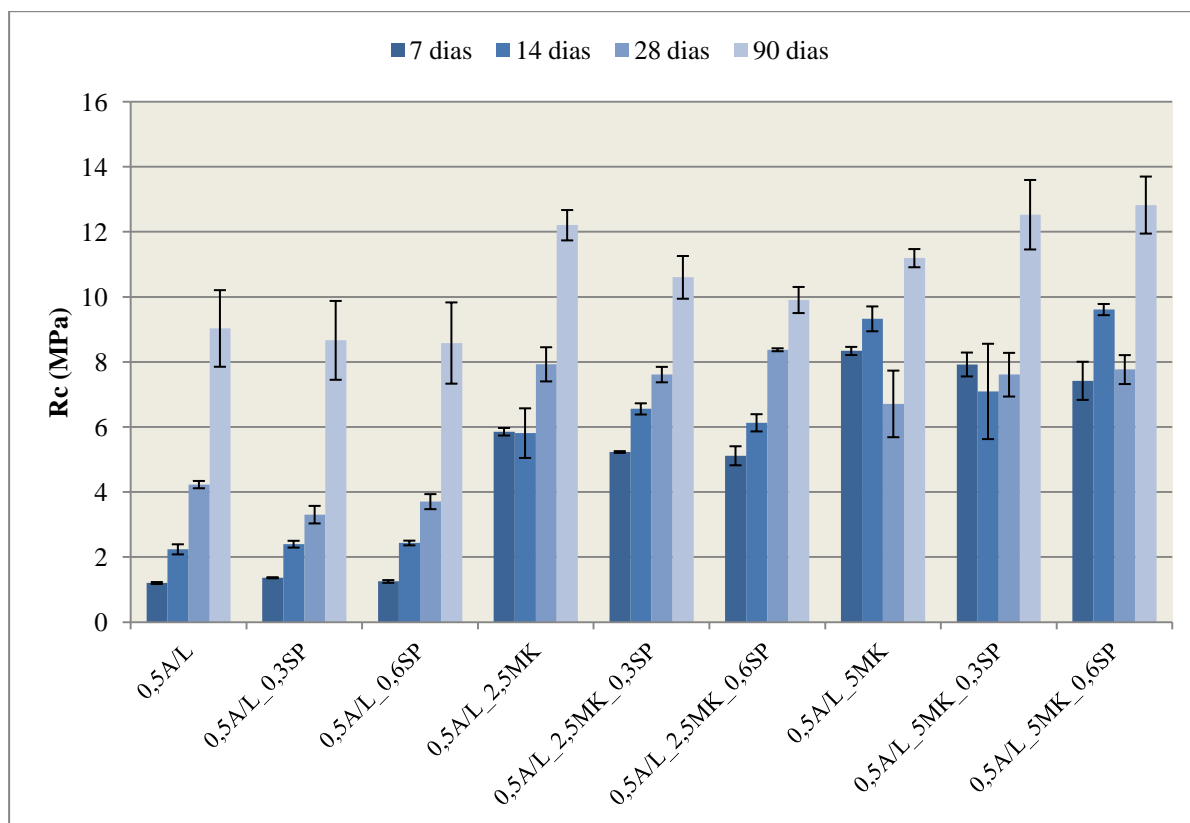


Figura 4.6- Resistências à compressão das amostras em cura húmida com 0,5A/L

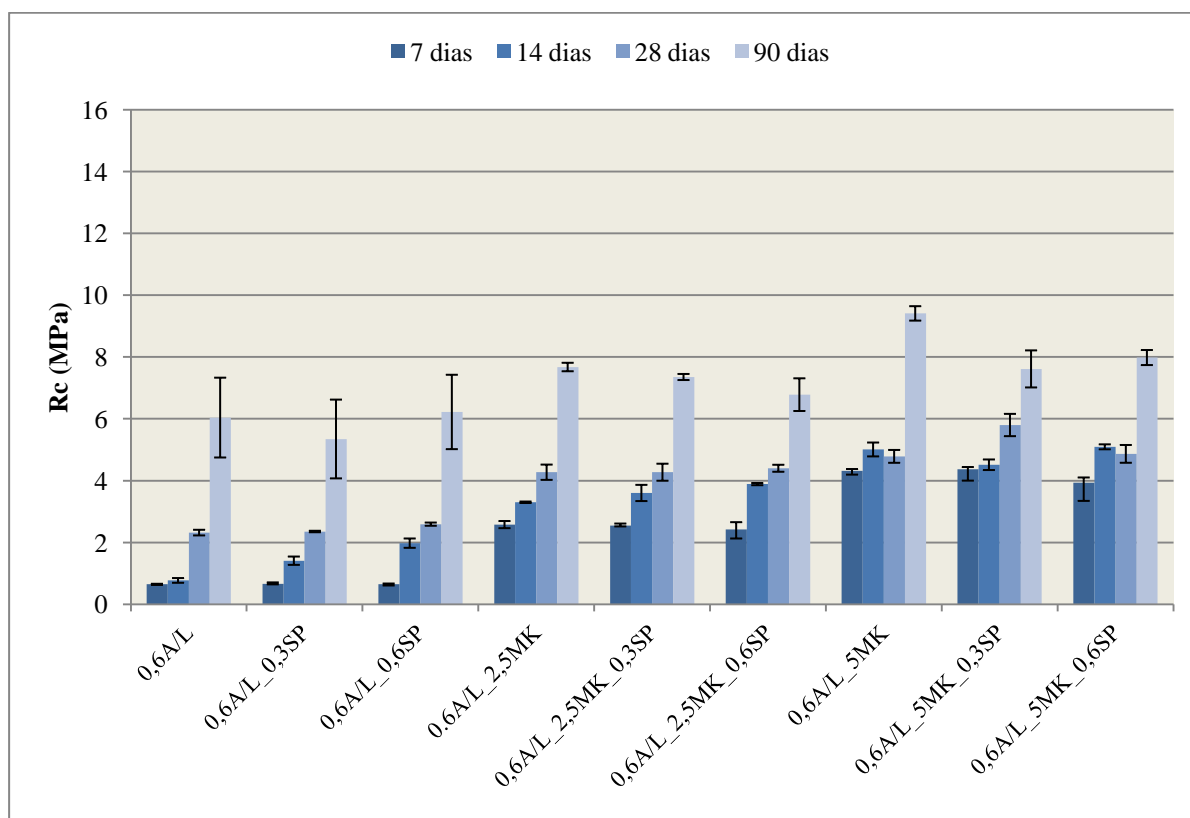


Figura 4.7 - Resistências à compressão das amostras em cura húmida 0,6A/L

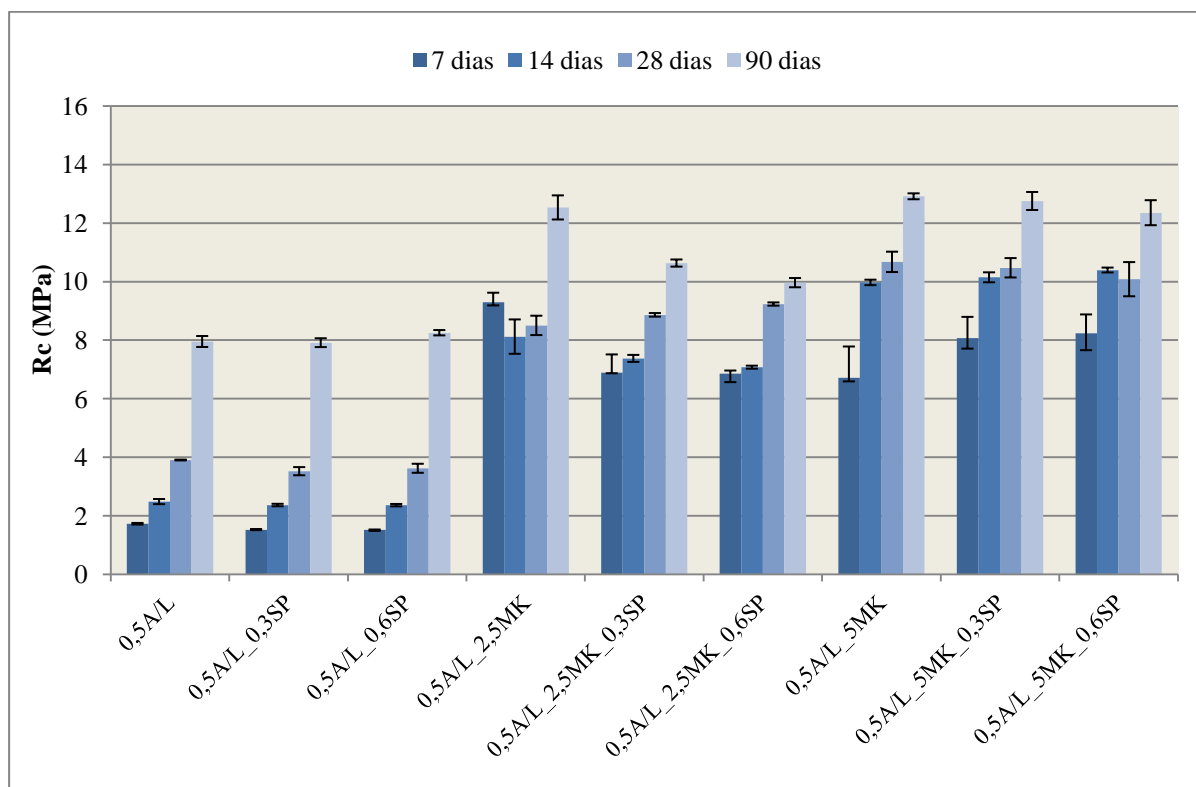


Figura 4.8 - Resistências à compressão das amostras em cura imersa com 0,5A/L

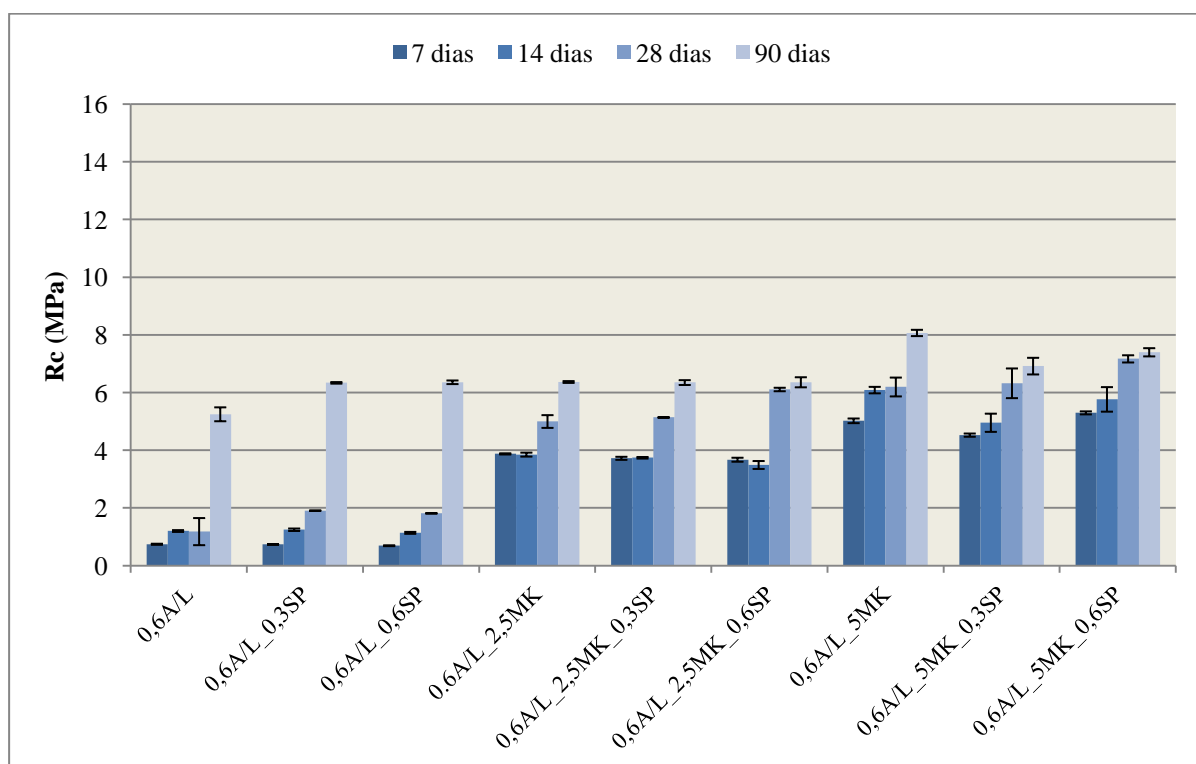


Figura 4.9 - Resistências à compressão das amostras em cura imersa com 0,6A/L

Analisando a Figura 4.6 e Figura 4.7 é possível constatar uma diminuição significativa dos valores de resistência à compressão quando se aumenta a razão A/L de 0.5 para 0.6, principalmente em idades precoces. Aos 7 dias de idade a resistência dos provetes com A/L de 0.6 é cerca de metade do valor dos provetes com A/L de 0.5. Já para os 90 dias de idade, esta diminuição apresenta valores menos significativos. É possível verificar ainda que a adição de metacaulino às caldas de NHL3,5 produz um incremento de resistência à compressão, sendo este facto mais evidente aos 7 dias de idade, podendo estar associada à actividade pozolânica.

A figura 4.10 apresenta as resistências aos 7 e 90 dias de idade para a cura húmida e cura imersa-

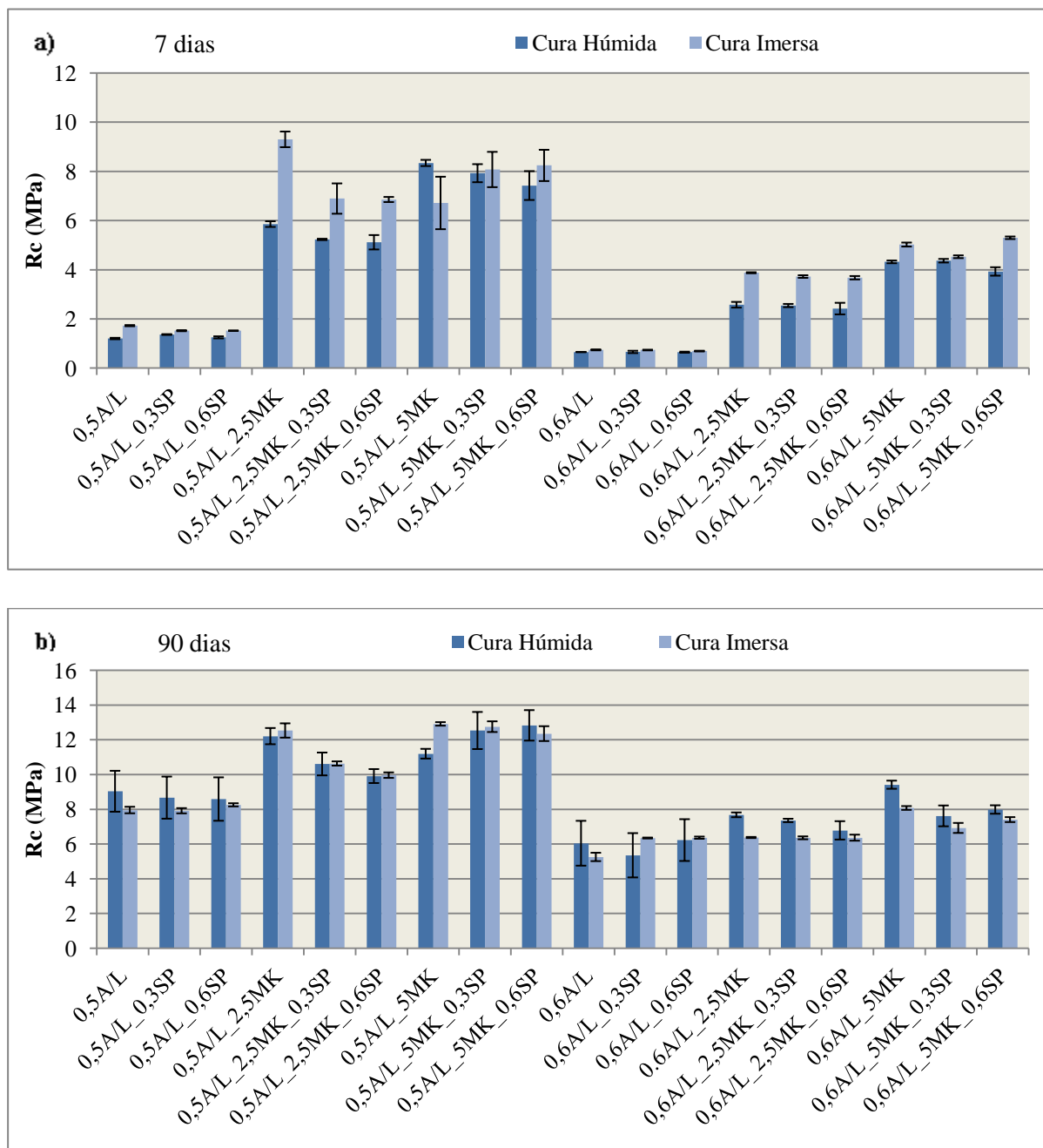


Figura 4.10 – Resistências à compressão dos provetes em cura húmida e cura imersa aos a) 7 dias e b) 90 dias de idade

Comparando a cura húmida com a cura imersa (Figura 4.10) pode observar-se que, de um modo geral, as resistências iniciais (7 dias) dos provetes em cura imersa são superiores às dos provetes submetidos a cura húmida, principalmente na amostra com 2,5% de Mk. No entanto, até aos 28 dias de idade estas diferenças tendem a tornar-se menos evidentes até que deixam de existir (aos 90 dias de cura), chegando alguns provetes em cura húmida a atingir valores de resistências superiores aos de cura imersa. Tal pode ser explicado pelo facto de que a cura imersa possa potenciar a actividade pozolânica conferindo maiores resistências a curto prazo. No entanto, a longo prazo já existe contribuição da reacção de carbonatação no incremento de resistência mecânica em cura húmida, o que não acontece em cura imersa, uma vez que não existe contacto com o dióxido de carbono.

Uma vez ter-se produzido duas caldas adicionais que endureceram em cura standard, é possível comparar estas caldas nestas três curas (Figura 4.11). Estudos recentes com argamassas (realizadas com uma mistura de areias lavadas graduadas) de NHL3,5 (Grilo, 2013) demonstraram que, em todas as idades, os valores de resistência mecânica superiores eram obtidos para amostras sujeitas a cura húmida devido à formação de compostos hidratados.

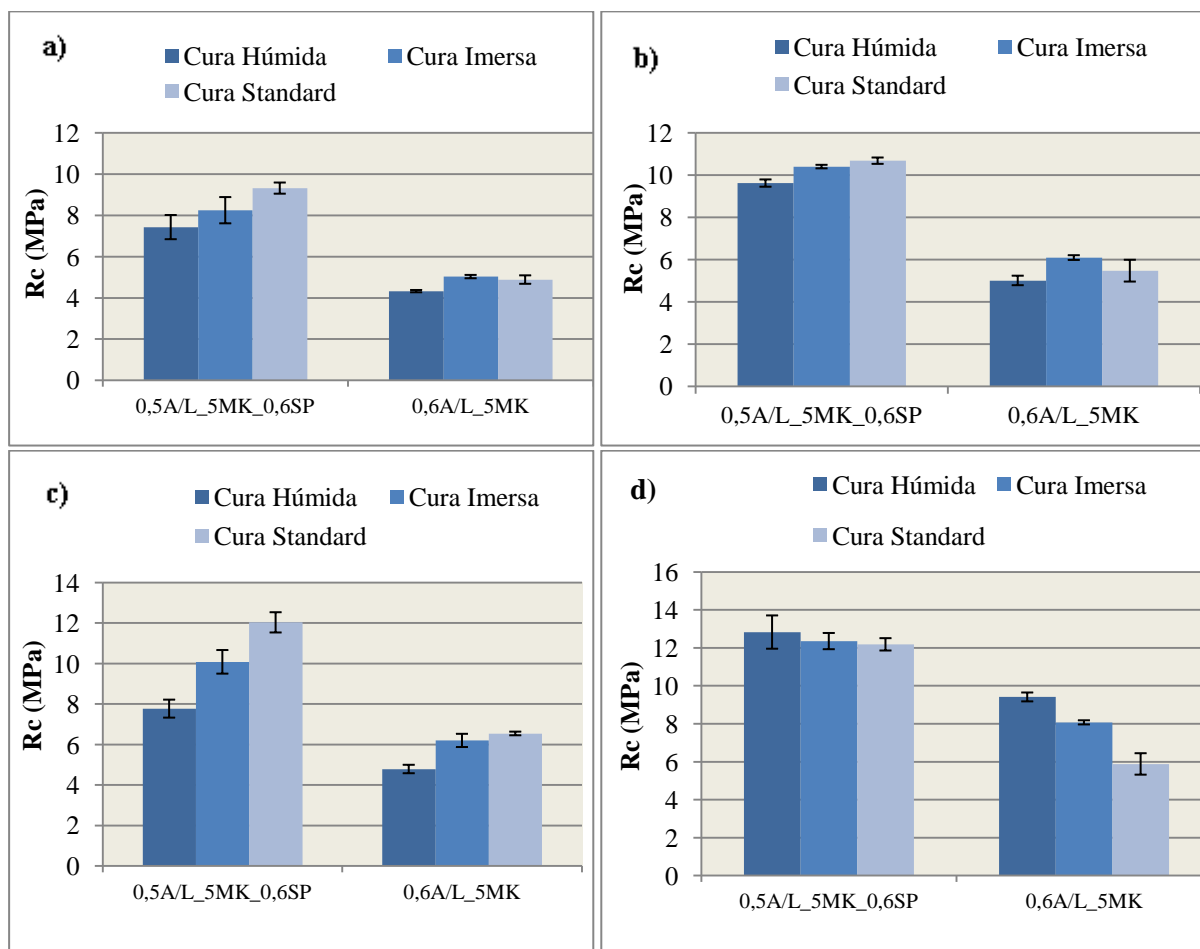


Figura 4.11- Resistências mecânicas em todas as curas com a) 7 dias, b) 14 dias, c) 28 dias e d) 90 dias de idade

Observando a Figura 4.11 verifica-se que para a amostra 0,5A/L_5MK_0,6SP a cura standard (S) apresenta valores de resistência à compressão superiores às curas húmida (H) e imersa (I) até aos 28 dias, e valores ligeiramente inferiores para 90 dias de idade, contrariamente ao que era esperado, uma vez que em cura standard a hidratação é menor. Outros autores explicam o incremento da resistência em ambientes de menores humidades relativas pelo aumento da carbonatação comparativamente em curas com humidades mais elevadas (Almeida *et al.*, 2012), o que pode explicar as elevadas resistências em cura standard para este caso. Relativamente à amostra 0,6A/L_5MK, os valores de resistência para a cura standard estão entre os valores da cura húmida e cura imersa até aos 14 dias, descendo para valores inferiores a estas quando atinge os 90 dias de idade.

É de salientar que os provetes submetidos a cura standard apresentaram um elevado grau de retracção comparativamente com os das restantes curas. Além de possuírem pequenas fissuras em todas as faces, facto que não se constatou em provetes de outras curas, desfragmentavam-se muito facilmente após serem submetidos à acção da carga durante o presente ensaio (Figura 4.12). Este fenómeno está relacionado com a HR, que sendo menor, leva ao aumento da retração dos provetes.



Figura 4.12 - Desfragmentação de provete de cura standard após ensaio de R_c

4.2.3. Porosidade Aberta e Massa Volúmica Aparente

No quadro 4.5 são apresentados os valores obtidos para a média e desvio padrão da porosidade aberta (P_{ab}) e massa volúmica aparente (MVA) de todos os provetes aos 90 dias de idade. As figuras 4.13 a 4.14 representam a evolução da P_{ab} e MVA respectivamente de todos estes provetes. As leituras individuais destes valores são apresentadas no Anexo VI.

Quadro 4.5 - Porosidade aberta e massa volúmica aparente das amostras aos 90 dias de idade (valor média e desvio padrão)

Provete	PAB (%)		MVA (kg/m ³)	
	Média	DP	Média	DP
0,5A/L	50,3	0,1	1259	3
0,5A/L_0,3SP	50,2	0,2	1243	4
0,5A/L_0,6SP	49,8	0,1	1261	3
0,5A/L_2,5MK	44,3	3,8	1318	31
0,5A/L_2,5MK_0,3SP	45,7	1,2	1290	15
0,5A/L_2,5MK_0,6SP	47,0	0,7	1274	13
0,5A/L_5MK	48,1	0,8	1267	7
0,5A/L_5MK_0,3SP	48,0	1,3	1267	17
0,5A/L_5MK_0,6SP	48,4	0,2	1263	10
0,6A/L	54,3	0,4	1153	15
0,6A/L_0,3SP	54,1	0,3	1151	14
0,6A/L_0,6SP	52,9	0,2	1169	10
0,6A/L_2,5MK	52,2	0,4	1177	2
0,6A/L_2,5MK_0,3SP	51,7	0,9	1167	19
0,6A/L_2,5MK_0,6SP	52,4	0,3	1152	9
0,6A/L_5MK	53,0	0,1	1151	9
0,6A/L_5MK_0,3SP	52,9	0,1	1145	5
0,6A/L_5MK_0,6SP	52,8	0,3	1153	5

Segundo Almeida *et al.* (2012), a porosidade aumenta com o parâmetro A/L, como se pode verificar na Figura 4.13, onde a P_{ab} é afectada não só pelo aumento da razão A/L como pelo teor de substituição de metacaulino. Este autor estudou a porosidade em caldas de cal hidráulica, tendo obtido o valor de 56% na calda de NHL3,5 com razão água/ligante de 0,6, valor da mesma ordem da amostra 0,6A/L. É possível observar que a P_{AB} é menor nas amostras com 2,5% de metacaulino, e é mais elevada nas amostras de referência. A adição de superplastificante não apresenta relevância excepto na calda com 2,5%Mk onde se observa um aumento de porosidade com a adição de superplastificante.

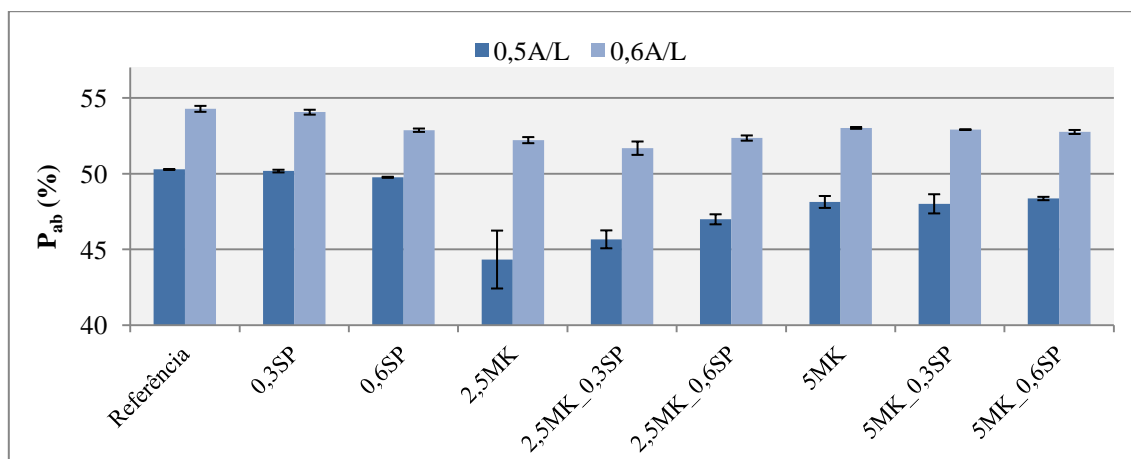


Figura 4.13 - Porosidade aberta dos provetes aos 90 dias

Analisando a Figura 4.14 constata-se que as caldas com razão água/ligante de 0,6 não apresentam variações significativas na MVA, estando todos os valores na ordem dos 1150 Kg/m³. Já as caldas com A/L de 0,5 apresentam discrepâncias a nível de teor de metacaulino, sendo a amostra com teor de 2,5% aquela que apresenta maior valor de massa volúmica aparente.

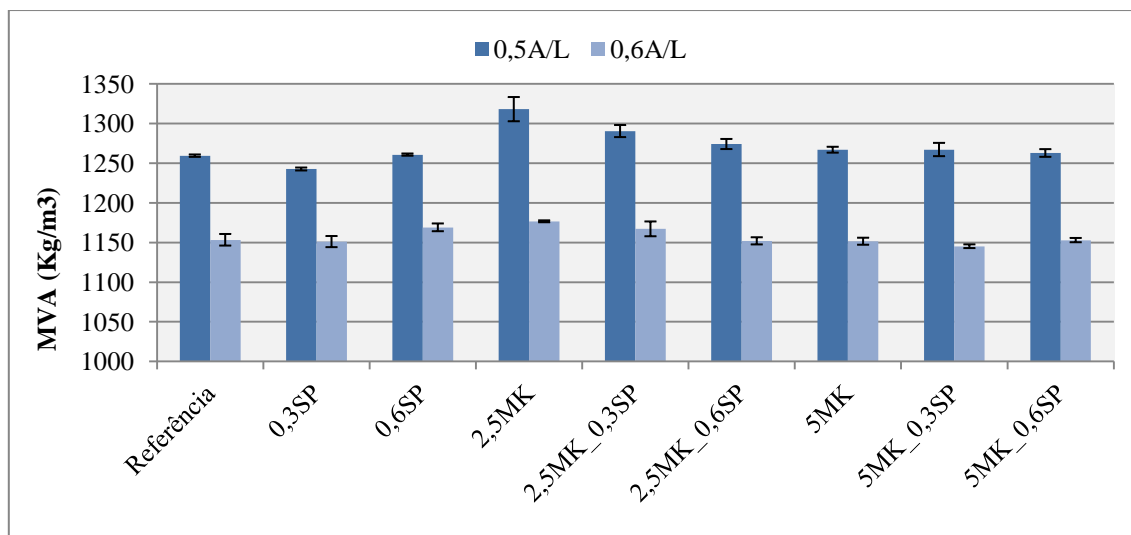


Figura 4.14 – Massa Volúmica Aparente dos provetes aos 90 dias

4.2.4. Análise Mineralógica por Difracção de Raios-X

No Quadro 4.6 apresentam-se as principais fases cristalinas identificadas nas amostras das caldas analisadas.

Quadro 4.6 - Principais fases cristalinas detectadas nas amostras

Composto	Notação
Calcite	C
Portlandite	P
Silicatos de cálcio hidratados	CSH
Tobermorite	T
Monocarboaluminato	MC
Aluminato tetracálcico hidratado	A

De seguida apresentam-se os espectros de XRD das amostras com 0,5 A/L em cura húmida aos 7, 14, 28 e 90 dias de idade (figuras 4.15 a 4.18).

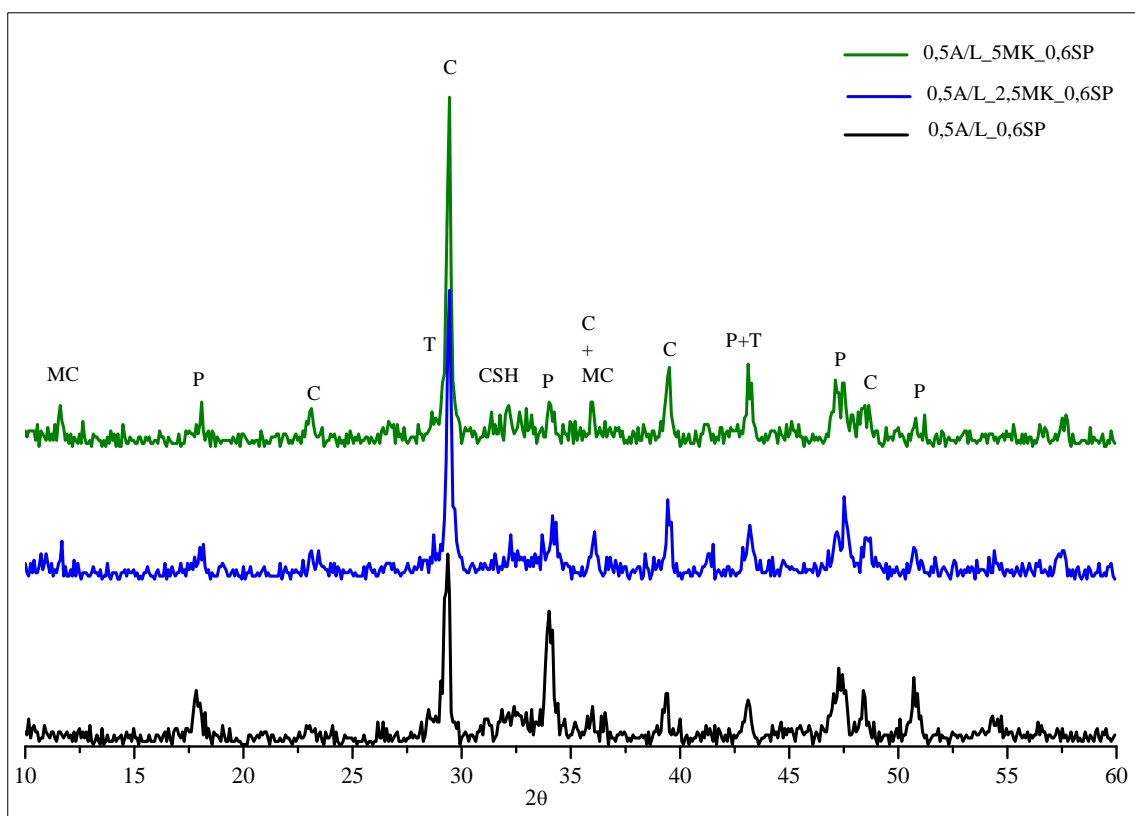


Figura 4.15 - Espectros de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 7 dias de idade em cura húmida

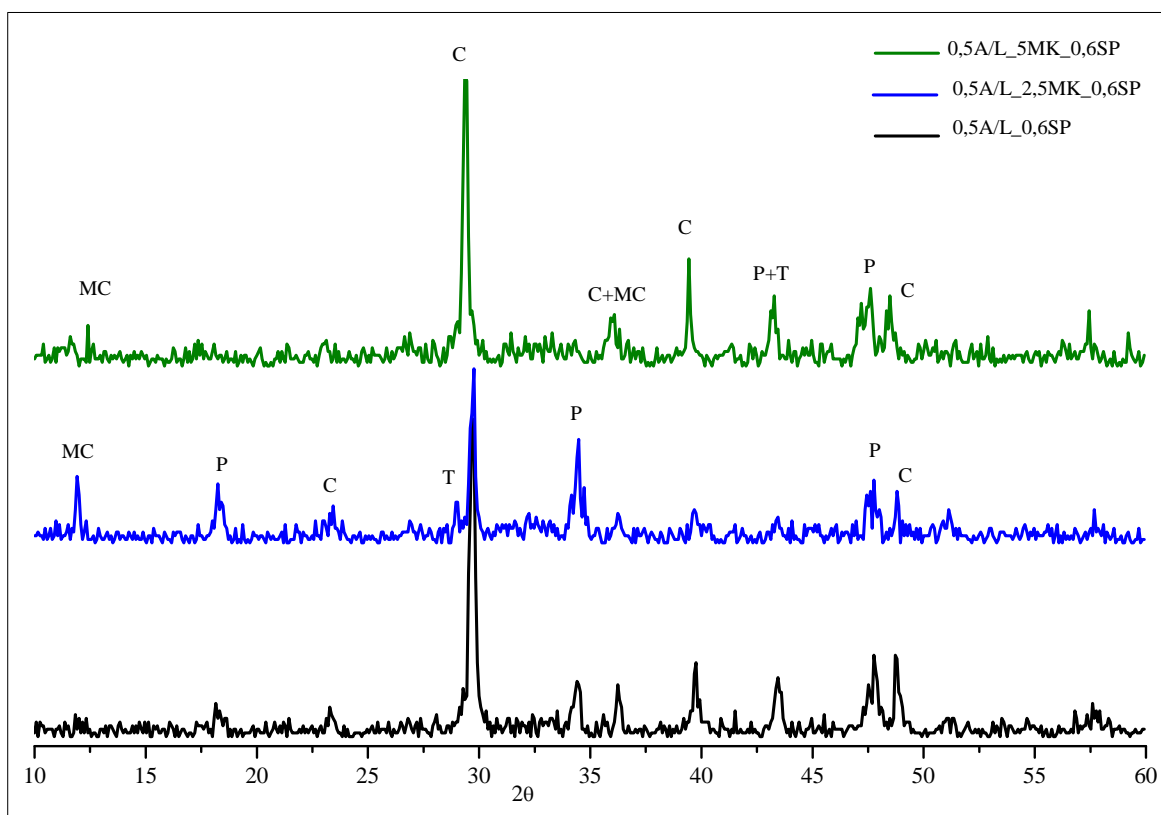


Figura 4.16 - Espectros de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 14 dias de idade em cura húmida

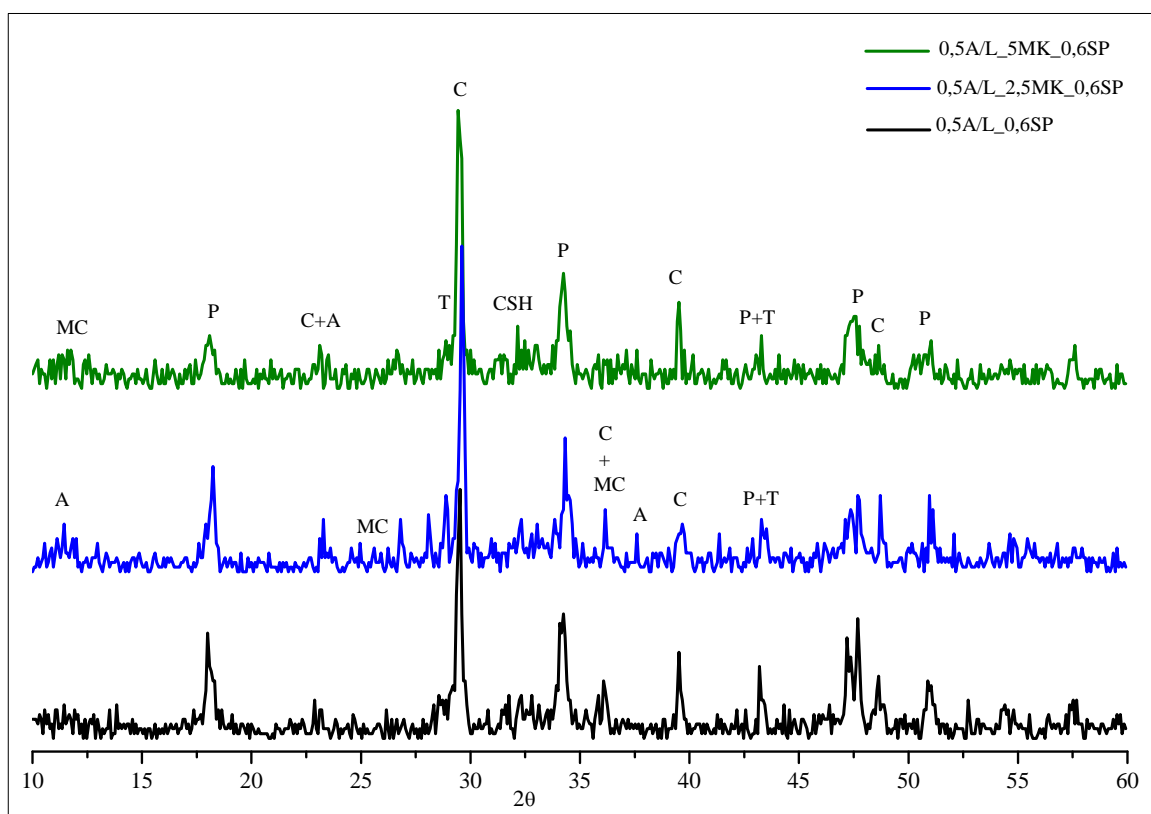


Figura 4.17 - Espectros de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 28 dias de idade em cura húmida

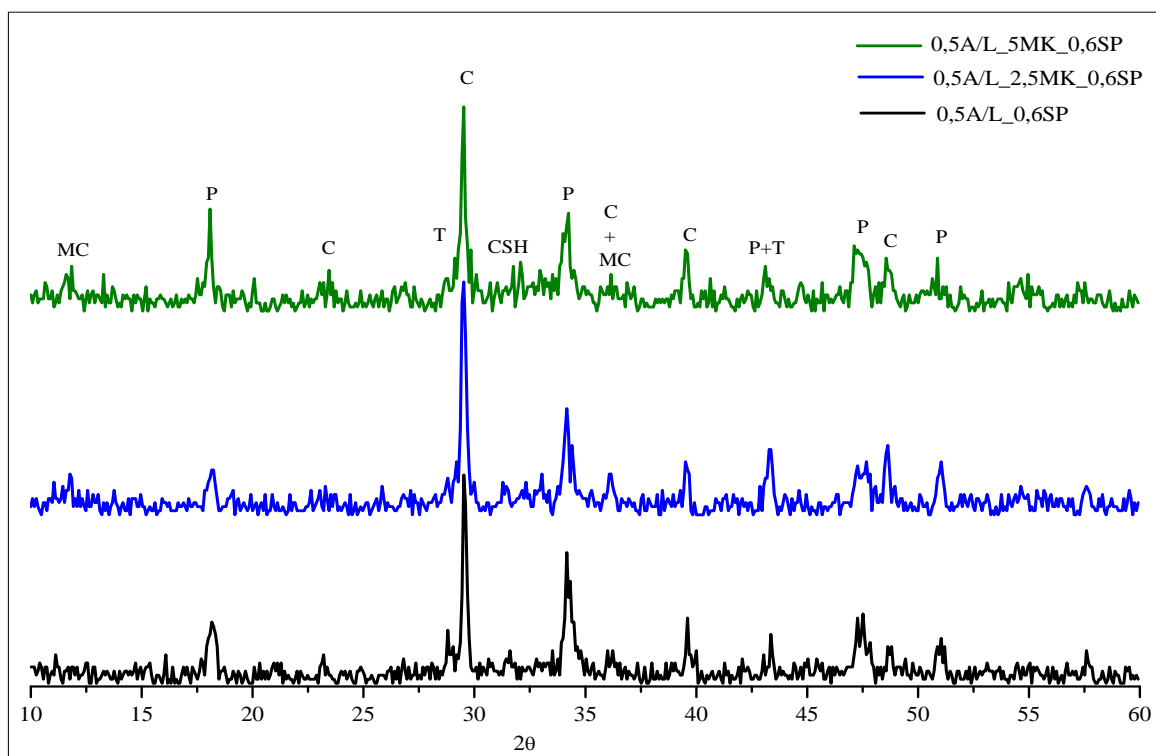


Figura 4.18 - Espectros de XRD das caldas com 0,5 A/L aos 90 dias de idade em cura húmida

Analisando as figuras acima verifica-se que a calcite é o composto predominante em todas as amostras para todas as idades indicando que a reacção de carbonatação superou as reacções de hidratação e pozolânica.

O aumento da substituição da cal por metacaulino conduz, em geral, a uma diminuição da portlandite acompanhada por um aumento da calcite. Este facto deve-se à variação do grau de ocorrência da reacção pozolânica, que é maior onde se detectam menores quantidades de portlandite livre para reagir. Pode constatar-se que aos 90 dias de idade nenhuma amostra apresenta concluídas as reacções pozolânica e de hidratação, uma vez que é ainda detectada portlandite no sistema.

De acordo com Gameiro *et al.* (2012a), a quantidade de produtos hidratados varia quando se substitui a cal por Mk. Verifica-se que, de um modo geral os silicatos de cálcio hidratados (CSH) tendem a aumentar em caldas com maior substituição de cal por metacaulino devido ao maior consumo de portlandite na reacção pozolânica.

O monocarboaluminato (MC) é detectado em pequenas quantidades, tendendo a diminuir com a idade e aumentar com o incremento de Mk. O MC é um pouco mais visível na calda de 2,5% de metacaulino aos 14 e aos 28 dias de idade, onde se detecta também aluminato tetracálcio hidratado (A). É de referir que estes compostos são instáveis ao longo do tempo e podem estar associados à carbonatação (Gameiro *et al.*, 2012c).

Gameiro *et al.* (2012c) referiram que os aluminatos e silicatos de cálcio predominam em caldas com maior teor de cal substituída por Mk, principalmente para valores de substituição acima de 17%. Para o caso em estudo, onde se possui no máximo 5% de Mk, verifica-se de facto que estes compostos apresentam-se em quantidades bastante pequenas quando comparadas com portlandite ou calcite.

O Quadro 4.7 apresenta uma avaliação semi-quantitativa das proporções de cada composto detectado em cada amostra.

Quadro 4.7 – Análise das amostras por difracção de raios-X na cura húmida

Calda		Composto					
		C	P	T	CSH	MC	A
0,5A/L_0,6SP	7 dias	xxxx	xxx	xx	x	-	-
	14 dias	xxxx	xx	xx	x	-	-
	28 dias	xxxx	xxx	xx	x	vtg	-
	90 dias	xxxx	xxx	x	x	vtg	-
0,5A/L_2,5MK_0,6SP	7 dias	xxxx	xx	x	xx	x	-
	14 dias	xxxx	xxx	x	x	xx	-
	28 dias	xxxx	xxx	xx	x	x	vtg
	90 dias	xxxx	xxx	xx	x	x	-
0,5A/L_5MK_0,6SP	7 dias	xxxx	xx	xx	xx	x	-
	14 dias	xxxx	x	x	x	x	-
	28 dias	xxxx	xxx	x	xx	x	-
	90 dias	xxxx	xxx	x	xx	x	-

xxxx: composto predominante, xxx: proporção elevada, xx: proporção média, x: fraca proporção e vtg: vestígios

A Figura 4.19, Figura 4.20 e Figura 4.21 apresentam-se os espectros de XRD de cada uma das caldas 0,5A/L_0,6SP, 0,5A/L_2,5MK_0,6SP e 0,5A/L_5MK_0,6SP para todas as idades.

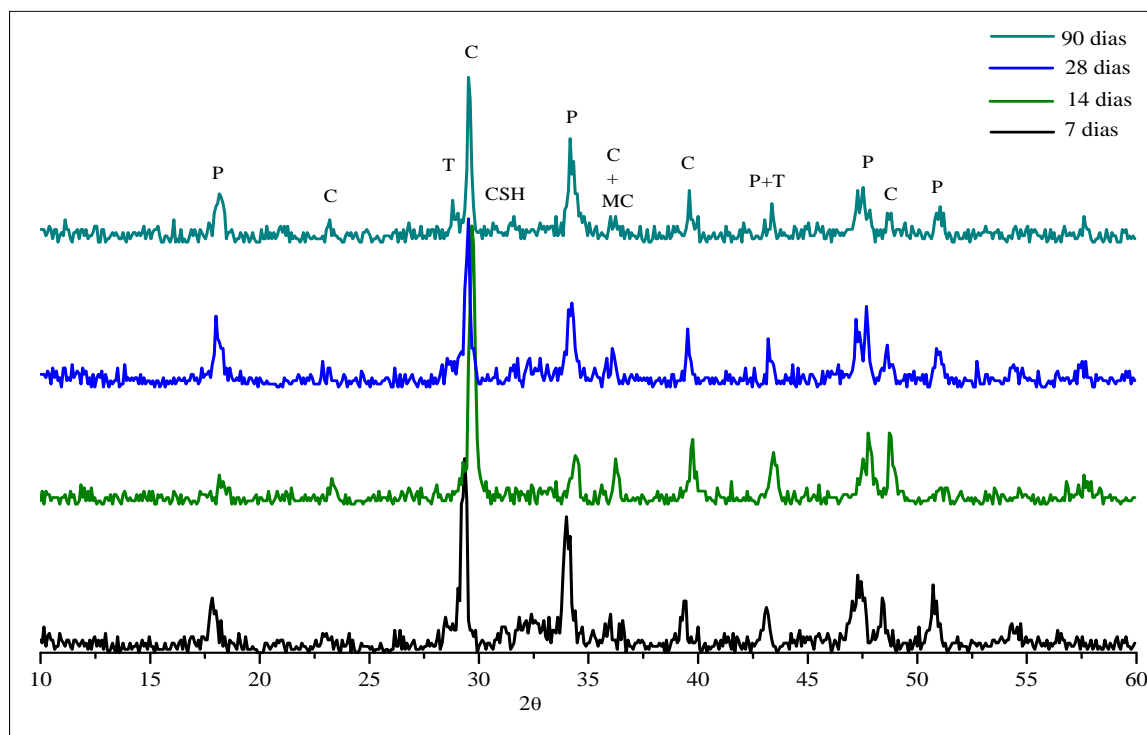


Figura 4.19 - Espectros de XRD da calda de NHL3,5 com 0,5A/L em todas as idades

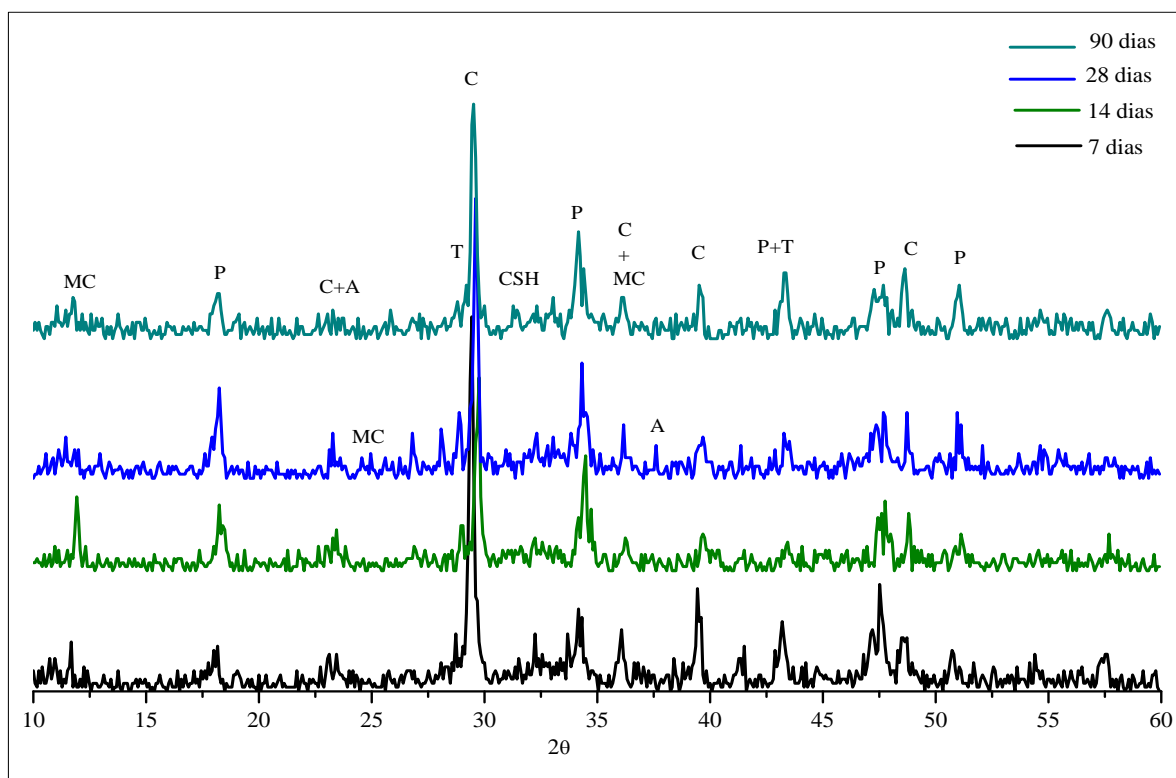


Figura 4.20 - Espectros de XRD da calda de NHL3,5 com 2,5% de Mk e 0,5A/L em todas as idades

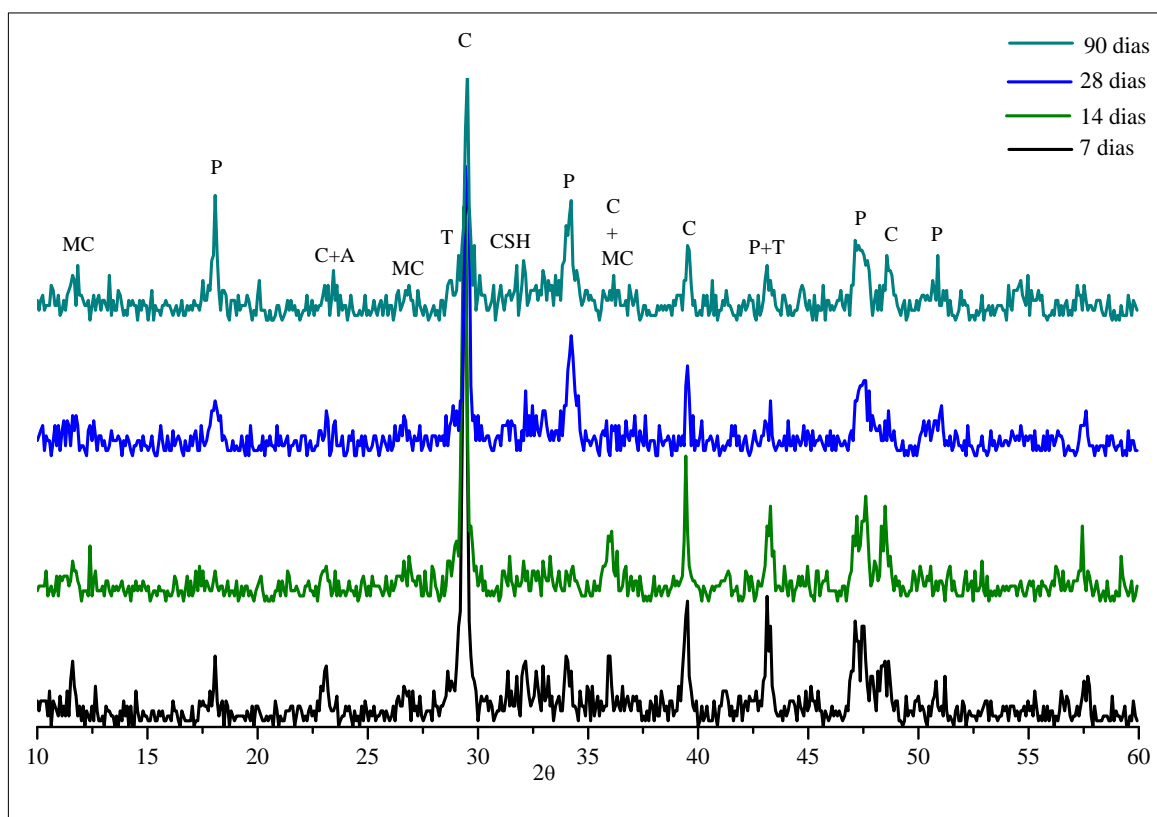


Figura 4.21 - Espectros de XRD da calda de NHL3,5 com 5% de Mk e 0,5A/L em todas as idades

Analisando as Figura 4.19 a Figura 4.21 é possível observar uma evolução na estrutura cristalina das caldas ao longo do tempo. A calcite (C) tende a diminuir com o tempo enquanto a portlandite (P) aumenta, sendo este aspecto mais visível na calda com maior teor de substituição de cal por metacaulino (Figura 4.21). Este resultado não segue o que foi constatado Bakolas *et al.* (2006) que verificou que tanto a portlandite como a calcite diminuían com o tempo. Tal pode estar associado ao facto da carbonatação se situar em fase mais avançada que a reacção pozolânica, consumindo menos hidróxido de cálcio e consequentemente libertando menos carbonato de cálcio para o sistema.

A tobermorite (T) e os silicatos de cálcio hidratados (CSH) parecem não acompanhar uma evolução crescente com a idade, ao contrário do que era espectável, uma vez que são responsáveis pela resistência mecânica obtida nos ensaios de Rc. O monocarboaluminato é instável ao longo do tempo, podendo o seu desaparecimento estar associado à formação de calcite, não deixando assim de contribuir para o aumento da resistência (Gameiro *et al.*, 2012c).

As Figura 4.22 a Figura 4.24 apresentam os espectros de XRD de cada amostra aos 90 dias para razão água/ligante de 0,5 e 0,6.

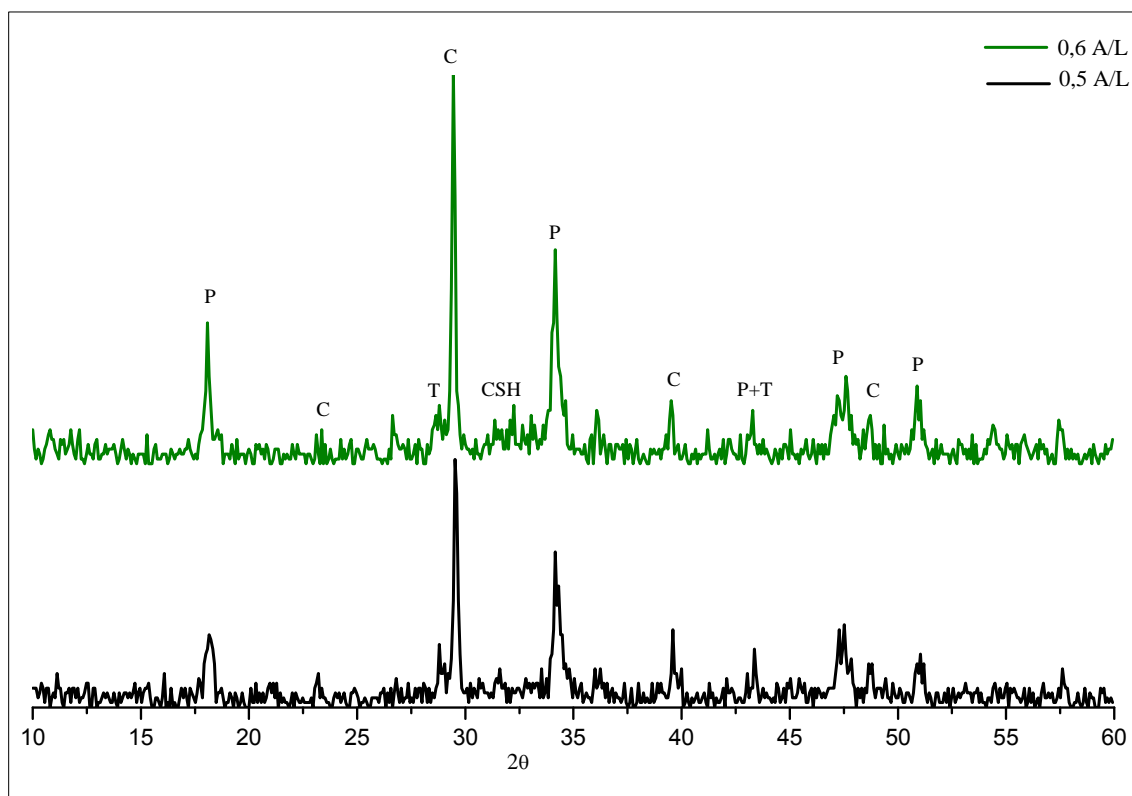


Figura 4.22 – Espectros de XRD da amostra de NHL3,5 com 0,5 e 0,6 A/L aos 90 dias de cura

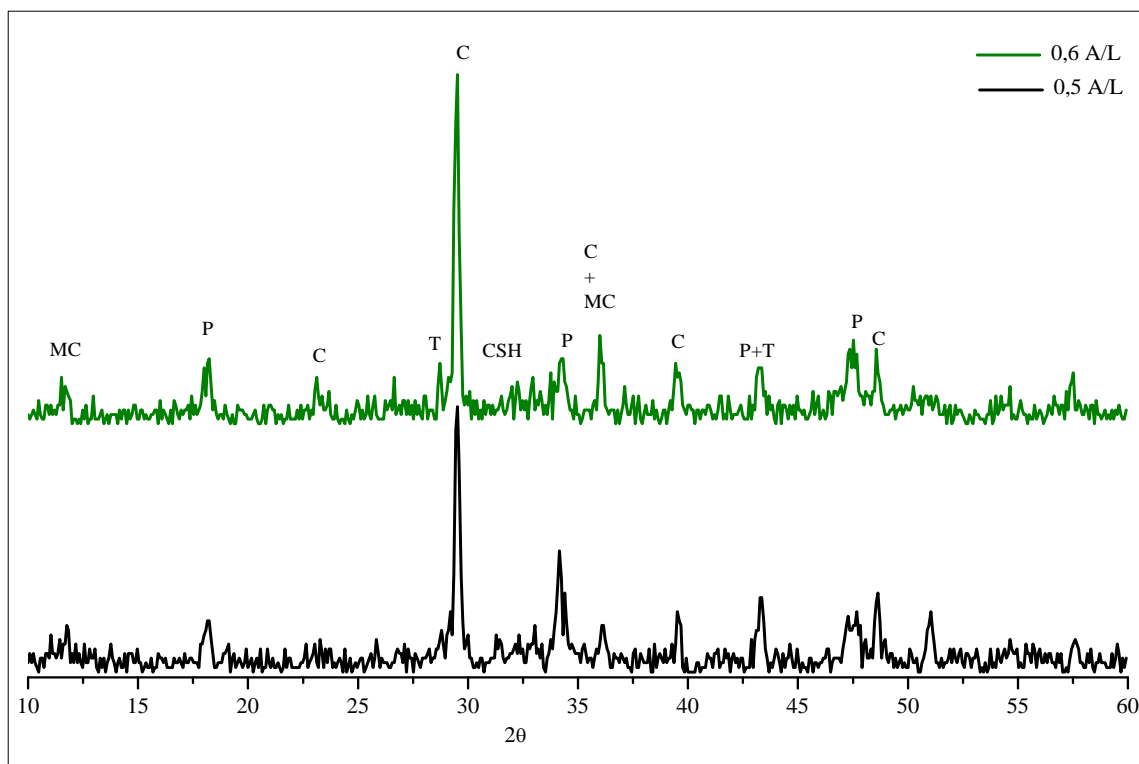


Figura 4.23 - Espectro de XRD da amostra de NHL3,5 com 2,5%Mk com 0,5 e 0,6 A/L aos 90 dias de cura

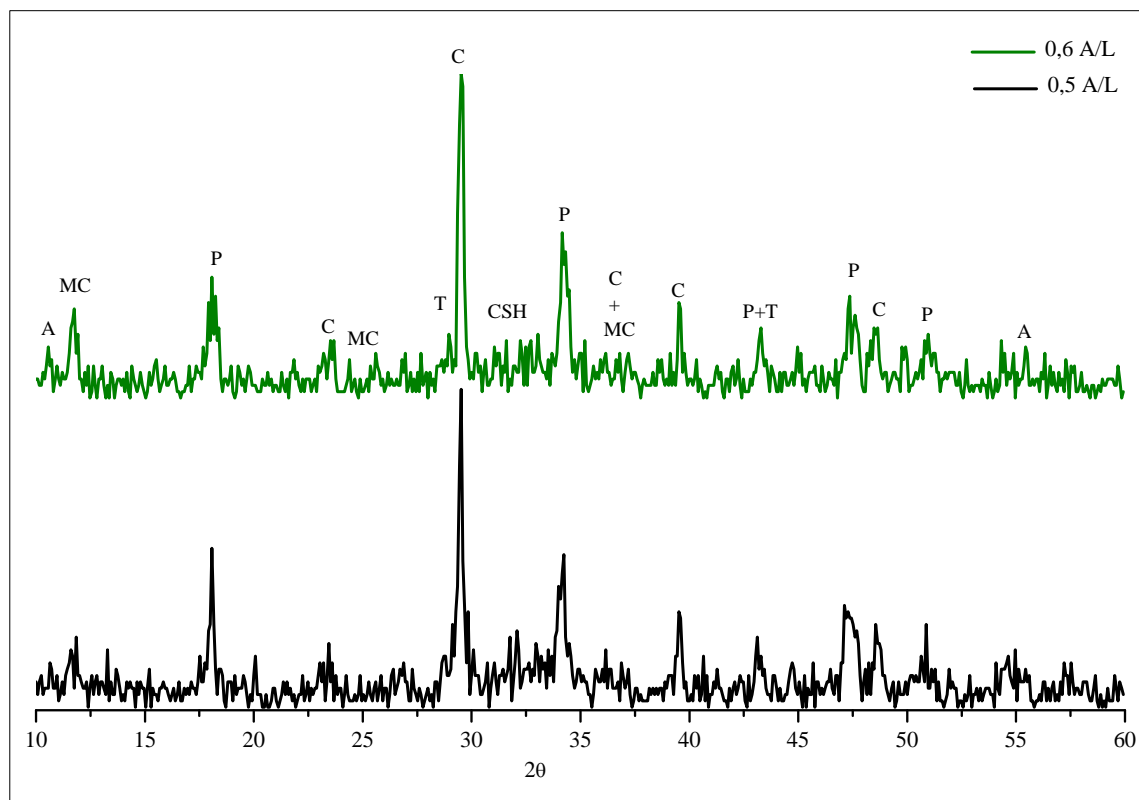


Figura 4.24 - Espectro de XRD da amostra de NHL3,5 com 5%Mk com 0,5 e 0,6 A/L aos 90 dias de cura

Observando a Figura 4.22, Figura 4.23 e Figura 4.24 verifica-se que o aumento de água na amassadura, passando de uma razão água/ligante de 0,5 para 0,6, leva a um aumento da portlandite e a uma diminuição da tobermorite e silicatos de cálcio hidratados. O mesmo não acontece para a calcite que tende a aumentar, indicando que o hidróxido de cálcio foi consumido na reação de carbonatação formando calcite.

Uma vez que o desenvolvimento de elevadas resistências mecânicas deve-se essencialmente aos silicatos de cálcio hidratados, o decréscimo na resistência à compressão quando se aumenta a razão água/ligante (secção 4.2.2) pode ser explicada pela formação de menos silicatos de cálcio hidratados. No entanto, detecta-se um ligeiro aumento de MC e A, indicando a existência de maior actividade pozolânica para formação deste composto.

De seguida apresentam-se os espectros de XRD da amostra de referência e da amostra com 5% de metacaulino, aos 28 dias, para as curas húmida e imersa (Figura 4.25 e Figura 4.26). Note-se que, das amostras sujeitas a cura imersa, apenas foram analisadas por XRD as caldas 0,5/L_0,6SP, 0,5/L_5MK_0,6SP, 0,6/L_0,6SP e 0,6/L_5MK_0,6SP aos 28 dias de cura.

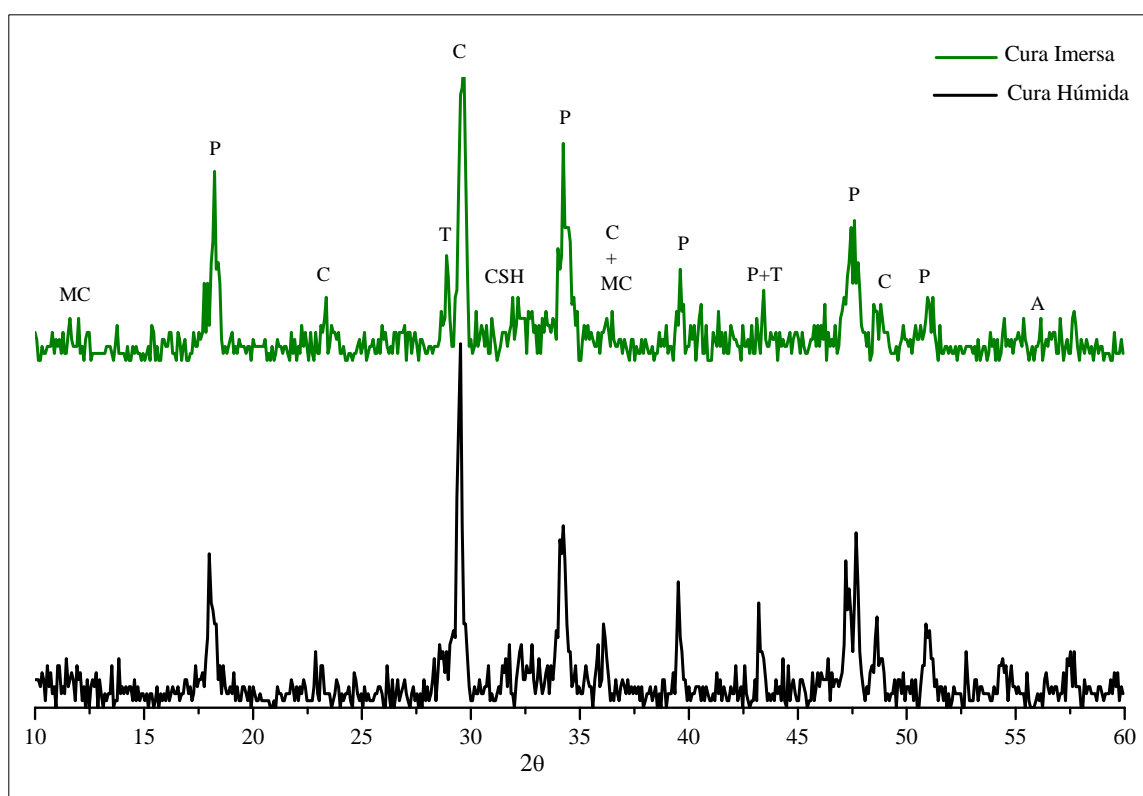


Figura 4.25- Espectro de XRD da amostra 0,5A/L_0,6SP aos 28 dias de idade em cura húmida e cura imersa

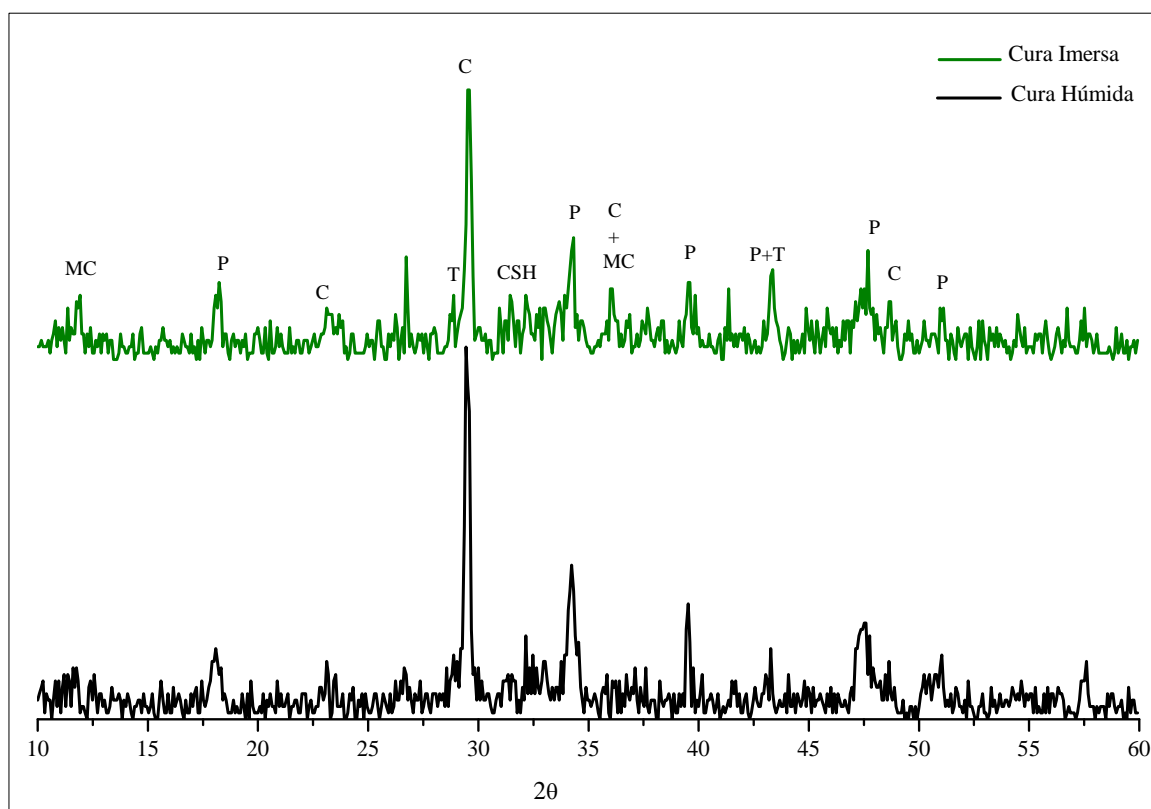


Figura 4.26 - Espectro de XRD da amostra 0,5A/L_5MK_0,6SP aos 28 dias de idade em cura húmida e cura imersa

Em ambas as amostras parece existir uma semelhança na alteração da intensidade dos picos correspondentes às principais fases cristalinas face à variação do tipo de cura.

Ao serem sujeitos a uma cura imersa os provetes perdem a capacidade de endurecer por carbonatação, endurecendo apenas devido às reacções de hidratação e pozolânica. De facto verifica-se uma diminuição da calcite e um aumento da portlandite decorrentes destas condições de cura. O hidróxido de cálcio, uma vez que não é consumido na reacção de carbonatação, permanece livre no sistema para reagir com a água e a sílica e a alumina do metacaulino.

Observa-se um ligeiro aumento da tobermorite e do monocarbaluminato mostrando que a reacção pozolânica é maior nos provetes em cura imersa. Estes factores explicam o aumento da resistência mecânica nestes provetes, principalmente nos primeiros dias de idade, como foi observado em 4.2.2 (Figura 4.9). No entanto, os valores de resistência à compressão aos 28 dias passam de 3,71 para 3,62 MPa no caso da amostra de referência, e de 7,77 para 10,08 MPa para a calda 0,5A/L_5MK_0,6SP (anexo V) indicando que existe um aumento apenas na amostra com metacaulino na sua constituição. Este factor pode ser um indício de que a actividade pozolânica aumenta em cura imersa e é a principal responsável pelo incremento na resistência mecânica.

4.2.5. Análise Mineralógica através de Análises Térmicas e Cálculo de Consumos de Portlandite

Nas Figuras 4.27 e 4.28 são apresentadas as curvas resultantes da DTA das amostras aos 7 e 90 dias de idade. Para facilitar a leitura, separou-se as caldas de acordo com a razão água/ligante. As restantes curvas podem ser consultadas no Anexo VII.

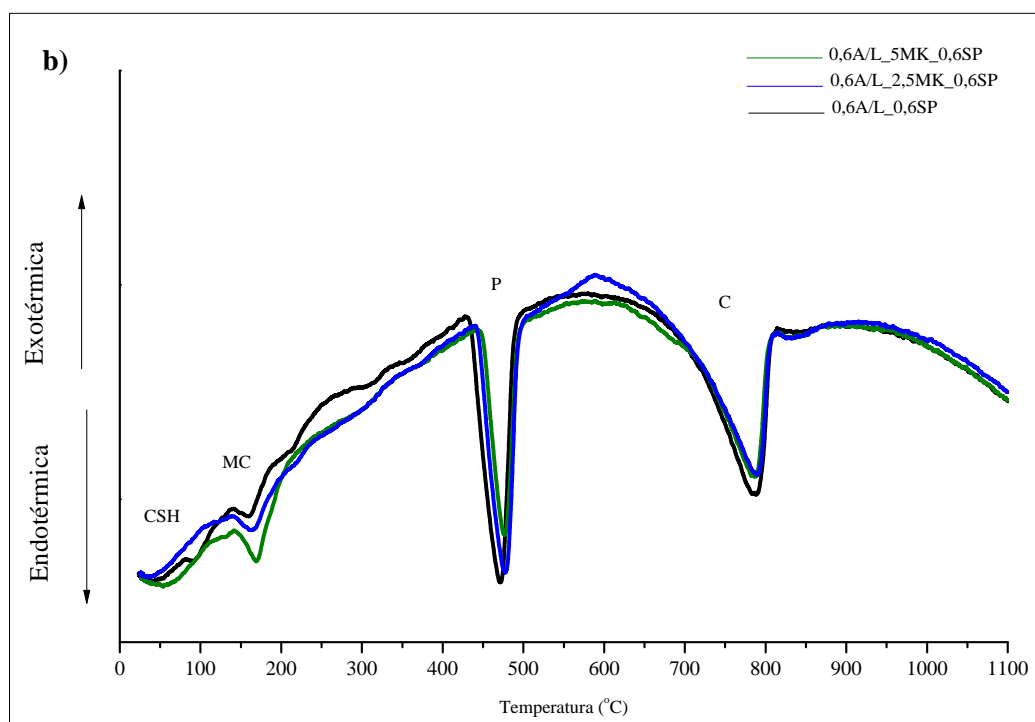
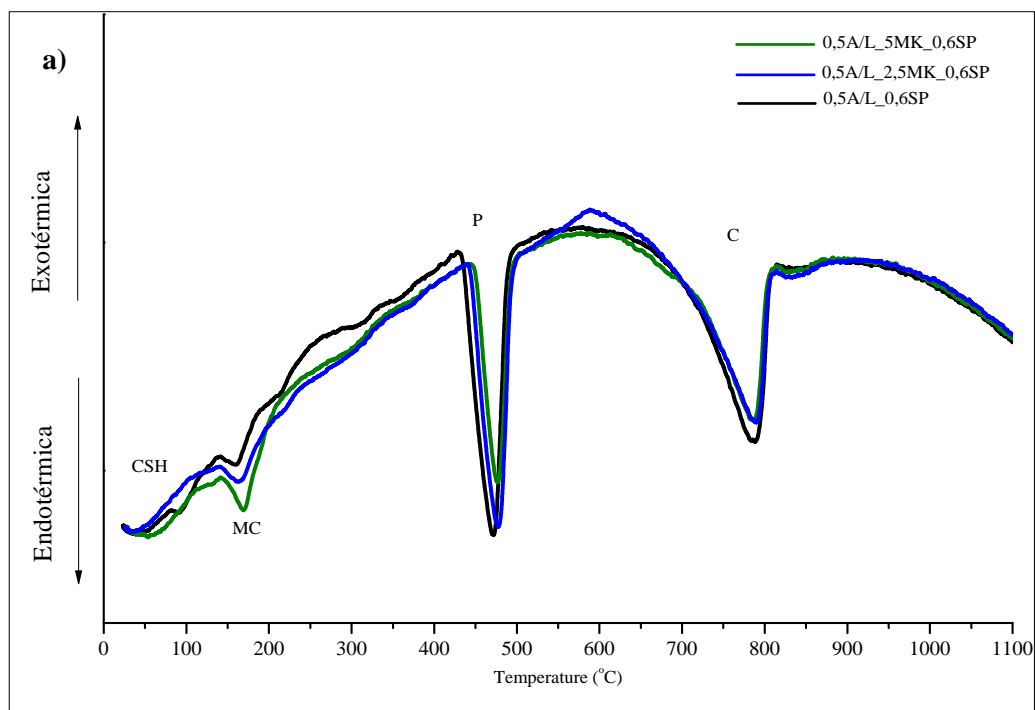


Figura 4.27 - Curvas DTA para os provetes com 7 dias: a) com 0,5A/L; b) com 0,6A/L

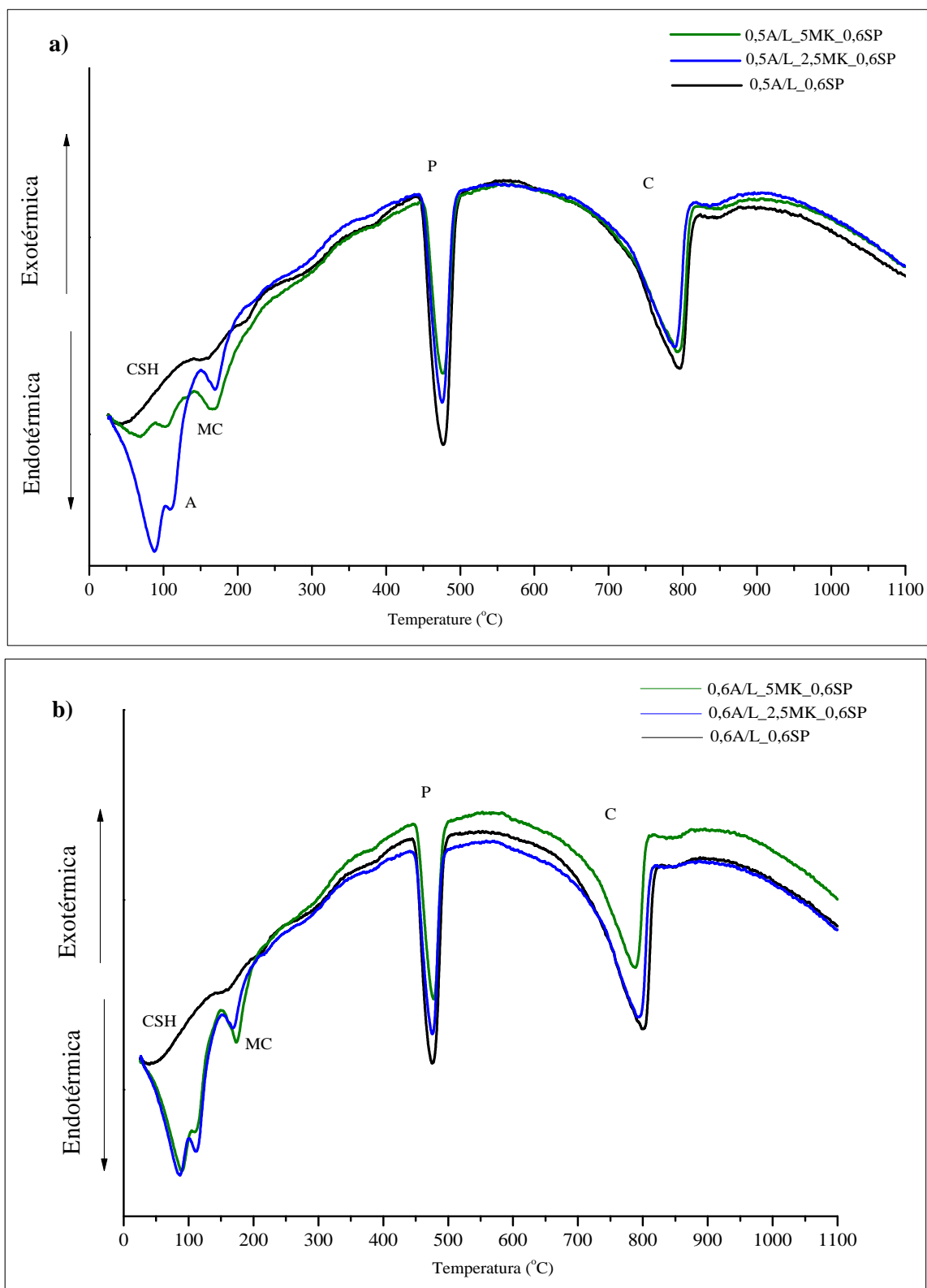


Figura 4.28 - Curvas DTA para os provetes com 90 dias: a) com 0,5A/L; b) com 0,6A/L

Nas figuras 4.27 e 4.28 identificam-se quatro intervalos de temperaturas onde as amostras sofreram reacções endotérmicas (Gameiro *et al.*, 2012a):

- **80°C – 140°C** : Desidratação dos silicatos de cálcio hidratados (CSH);
- **150°C – 200°C** : Desidratação do monocarboaluminato (MC);
- **400°C – 500°C** : Desidratação da portlandite (P);
- **600°C – 800°C** : Descarboxinação da calcite (C).

Aos 7, 14 e 28 dias de idade, as curvas DTA são muito semelhantes, sendo possível observar diferenças significativas apenas aos 90 dias de cura. Na figura 4.27 é possível observar que aos 7 dias de idade as amostras com maior teor em Mk apresentam os picos correspondentes à decomposição dos silicatos de cálcio hidratados (CSH) e do monocarboaluminato (MC) bem mais visíveis e a razão água/ligante demonstra ser irrelevante. Aos 90 dias de cura (Figura 4.28) as amostras com Mk apresentam um aumento significativo relativamente ao pico correspondente aos CSH. É também visível um decréscimo no teor de portlandite (ao contrário do que foi observado por XRD) e calcite com o aumento de Mk nas amostras. Ao contrário da análise feita em XRD, o monocarboaluminato é detectado também aos 7 e aos 90 dias de cura. É visível ainda o pico correspondente à decomposição do aluminato tetracálcio hidratado aos 90 dias de cura, não tendo sido detectado em XRD.

Nas figuras 4.29 e 4.30 apresentam-se as curvas TGA das amostras com 0,5 A/L e 0,6A/L respectivamente, aos 90 dias de idade.

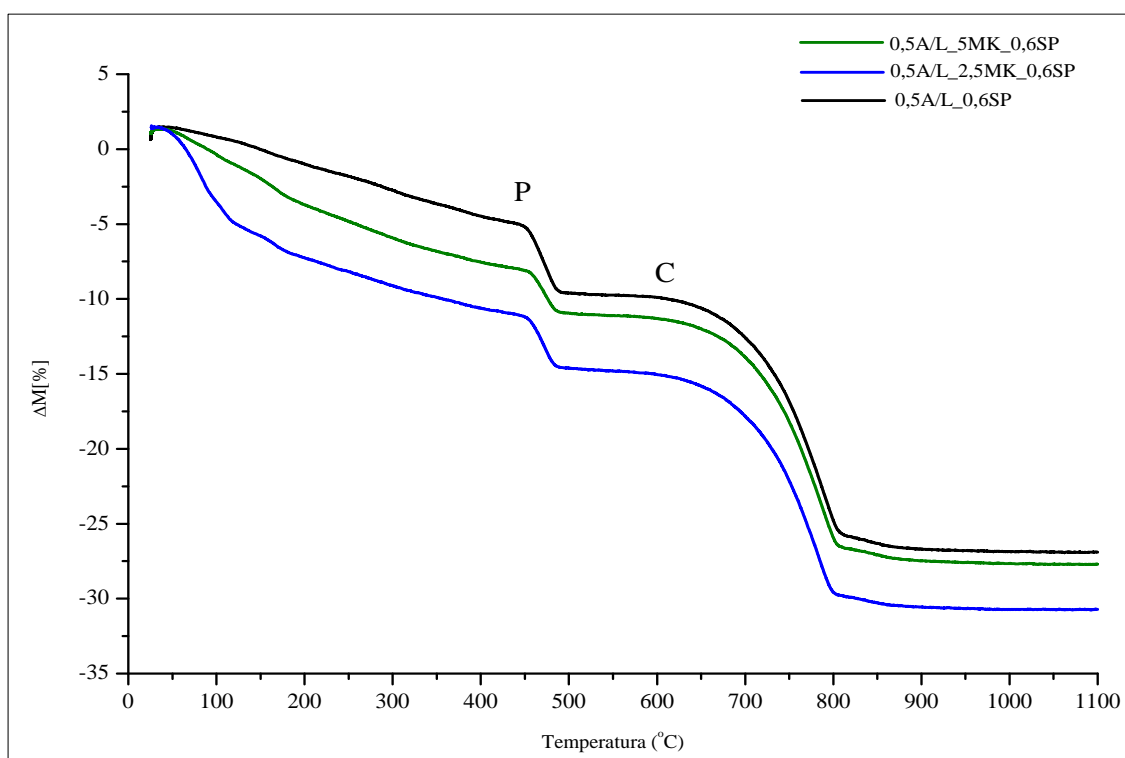


Figura 4.29 -Curvas TGA das amostras com 0,5 A/L aos 90 dias

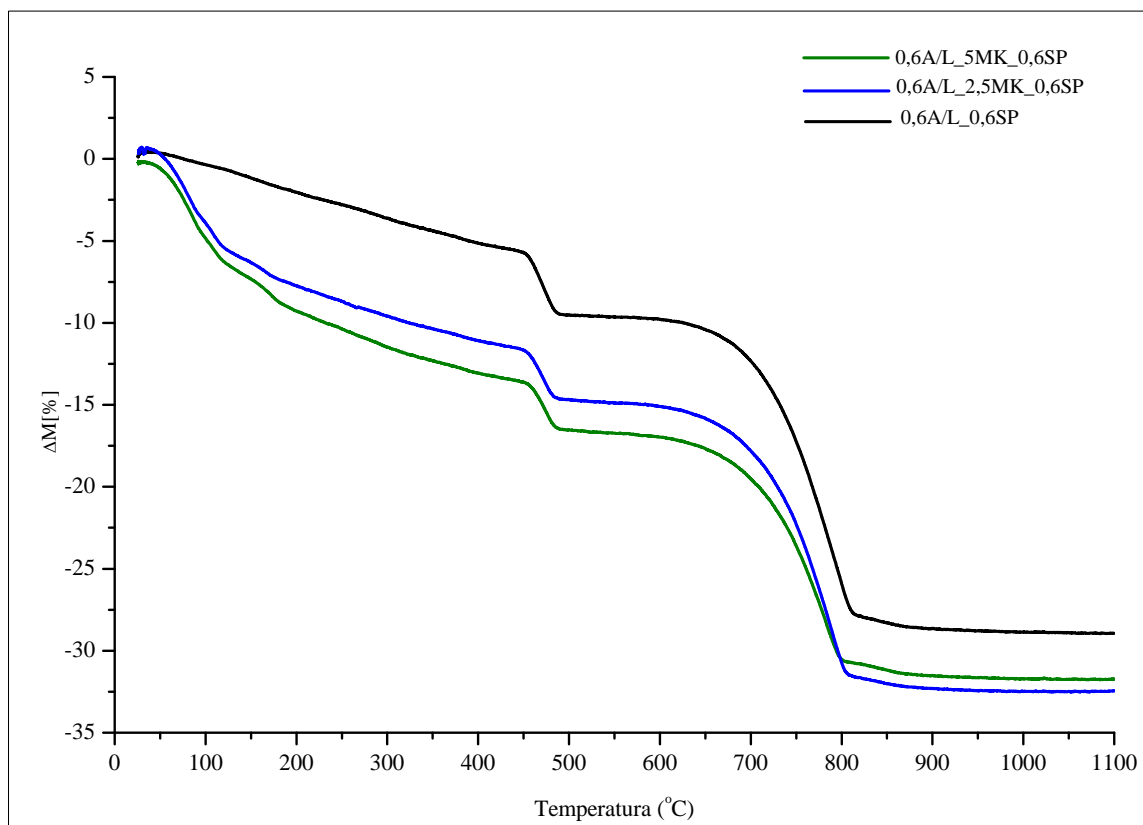


Figura 4.30 - Curvas TGA das amostras de 0,6 A/L aos 90 dias de idade

De um modo geral, as perdas de massa correspondentes à decomposição dos CSH, da portlandite e da calcite para os 90 dias de cura tendem a diminuir à medida que se aumenta o teor de substituição da cal por metacaulino. Já a quantidade de água utilizada na amassadura parece ter efeitos distintos para estes dois compostos. O aumento da razão água/ligante leva a uma diminuição da perda de massa correspondente à portlandite e a um aumento da perda de massa da calcite (excepto na calda com 5% de Mk).

Na Figura 4.31 apresentam-se as curvas TGA da amostra com 5% de metacaulino e 0,5 A/L em todas as idades. Analisando a calda com o máximo teor em metacaulino, verifica-se que a perda de massa máxima correspondente à portlandite ocorre aos 7 dias de cura, e no caso da calcite aos 14 dias de idade (Quadro 4.8).

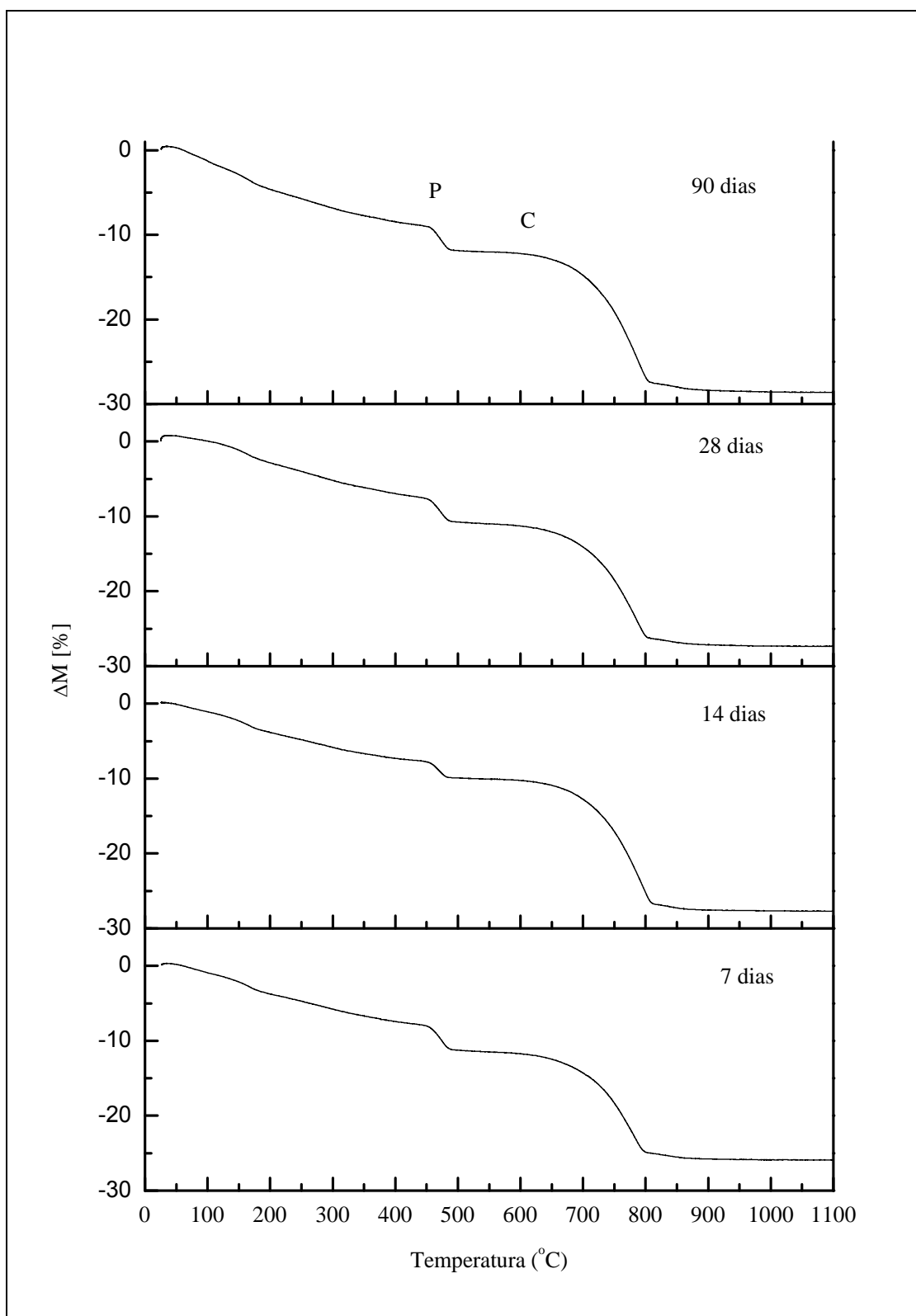


Figura 4.31 - Curvas TGA da amostra 0,5A/L_5MK_0,6SP em todas as idades

No Quadro 4.8 seguinte apresentam-se as perdas de massa de cada amostra para as várias idades. Estes valores resultam da análise das curvas TGA, onde se contabilizou a diferença de massa (em %) ocorrida nos intervalos de temperaturas correspondentes à portlandite e à calcite referidos anteriormente.

Quadro 4.8 - Perdas de massa correspondentes à desidratação da portlandite e descarbonatação da calcite

Calda	Δm [450°C-500°C] (%)				Δm [600°C-800°C](%)			
	7 d	14 d	28 d	90 d	7 d	14 d	28 d	90 d
0.5A/L_0,6SP	4,08	5,27	4,62	4,60	14,53	13,45	14,20	15,12
0.5A/L_2.5MK_0,6SP	4,27	4,24	4,11	3,51	12,94	13,43	13,37	14,47
0.5A/L_5MK_0,6SP	3,36	2,17	3,26	2,97	13,18	15,26	14,81	14,84
0.6A/L_0,6P	4,39	4,80	4,27	3,66	13,76	12,93	14,90	16,12
0.6A/L_2.5MK_0,6SP	4,31	4,31	4,03	2,86	13,22	13,84	14,18	15,65
0.6A/L_5MK_0,6SP	3,12	3,46	2,77	2,91	13,17	12,75	14,45	13,52

Uma vez conhecendo a perda de massa correspondente a cada reacção que ocorre durante o processo de aquecimento, é possível determinar o teor de Ca(OH)_2 consumido nas reacções de carbonatação e pozolânica, bem como o teor livre presente na amostra ainda disponível para reagir (Grilo, 2013).

Para a desidratação da portlandite onde $MM_{\text{Ca(OH)}_2}$ e $MM_{\text{H}_2\text{O}}$ são as massas molares [g/mol] do hidróxido de cálcio e da água respectivamente, e $\Delta m_{450-500^\circ\text{C}}$ é a perda de massa [%] correspondente à desidratação da portlandite no intervalo de temperatura 450-500°C. Segue-se a equação 4.1:

$$\text{Teor}_{\text{livre}} [\text{Ca(OH)}_2] = \Delta m_{450-500^\circ\text{C}} \times \frac{MM_{\text{Ca(OH)}_2}}{MM_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(equação 4.1)

Relativamente à descarbonatação da calcite onde MM_{CaCO_3} e MM_{CO_2} são as massas molares [g/mol] do carbonato de cálcio e do dióxido de carbono respectivamente, e $\Delta m_{600-800^\circ\text{C}}$ a perda de massa [%] que ocorre entre 600 e 800°C. Segue-se a equação 4.2:

$$\text{Teor} [\text{CaCO}_3] = \Delta m_{600-800^\circ\text{C}} \times \frac{MM_{\text{CaCO}_3}}{MM_{\text{CO}_2}}$$

(equação 4.2)

Uma vez conhecido o teor de carbonato de cálcio, pode ser calculado o teor de portlandite consumido na reacção de carbonatação utilizando a seguinte equação 4.3:

$$\text{Teor}_{\text{consumido carbonatação}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \text{Teor} [\text{CaCO}_3] \times \frac{MM_{\text{Ca}(\text{OH})_2}}{MM_{\text{CaCO}_3}}$$

(equação 4.3)

A partir da equação 4.4 é possível agora determinar o teor total de cal da amostra:

$$\text{Teor}_{\text{total}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \text{Teor}_{\text{consumido carbonatação}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] + \text{Teor}_{\text{livre}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]$$

(equação 4.4)

Estes valores permitem determinar os teores relativos de portlandite livre e consumido na reacção de carbonatação recorrendo às equações 4.5 e 4.6:

$$\text{Teor}_{\text{relativo de consumo na carbonatação}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{\text{Teor}_{\text{consumido carbonatação}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]}{\text{Teor}_{\text{total}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]}$$

(equação 4.5)

$$\text{Teor}_{\text{relativo livre}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 100 - \text{Teor}_{\text{relativo de consumo na carbonatação}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]$$

(equação 4.6)

A evolução dos consumos das diferentes reacções foi elaborado para caldas constituídas por NHL3,5. Tendo em conta que a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é consumida nas reacções pozolânicas, a presença do metacaulino deve também ser considerada neste procedimento. Para tal, considerou-se que o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente nas caldas com MK seria equivalente ao valor da calda apenas de NHL (para a mesma idade e mesma relação A/L) subtraindo o valor de MK substituído, como é mostrado na equação 4.7:

$$\text{Teor}_{\text{total teórico}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \text{Teor}_{\text{total da amostra de NHL}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] \times (1 - \% \text{MK})$$

(equação 4.7)

Desta forma é possível determinar o teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumida na reacção pozolânica, bem como o seu valor relativo, utilizando as seguintes equações 4.8 e 4.9:

$$\text{Teor}_{\text{consumido na reacção pozolânica}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \text{Teor}_{\text{total teórico}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] - \text{Teor}_{\text{total}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]$$

(equação 4.8)

$$\text{Teor}_{\text{relativo consumido na reacção pozolânica}} [\text{Ca}(\text{OH})_2] = \frac{\text{Teor}_{\text{consumido reacção pozolânica}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]}{\text{Teor}_{\text{total teórico}} [\text{Ca}(\text{OH})_2]}$$

(equação 4.9)

No Quadro 4.9 e no Quadro 4.10 apresentam-se os valores de teores de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumidos nas reacções e livres, respectivamente.

Quadro 4.9- Teores de portlandite consumidos nas reacções de carbonatação e pozolânica

Calda	Teor relativo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido por carbonatação [%]				Teor relativo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ consumido na reacção pozolânica [%]			
	7 d	14 d	28 d	90 d	7 d	14 d	28 d	90 d
0,5A/L_0,6SP	59,30	51,08	55,70	57,35	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5A/L_2,5MK_0,6SP	55,35	56,44	57,10	62,78	2,15	7,32	5,79	10,33
0,5A/L_5MK_0,6SP	61,61	74,21	65,02	67,15	8,10	17,79	5,94	11,76
0,6A/L_0,6P	56,18	52,43	58,81	64,31	0,00	0,00	0,00	0,00
0,6A/L_2,5MK_0,6SP	55,65	56,78	59,01	69,12	0,52	0,00	2,73	7,36
0,6A/L_5MK_0,6SP	63,33	60,12	68,09	65,53	10,62	9,49	11,84	13,35

Quadro 4.10 - Teores de portlandite livres

Calda	Teor relativo de Ca(OH) ₂ livre [%]			
	7 d	14 d	28 d	90 d
0,5A/L_0,6SP	58,79	55,71	57,12	55,66
0,5A/L_2,5MK_0,6SP	40,70	48,92	44,30	42,65
0,5A/L_5MK_0,6SP	42,50	36,24	37,11	26,89
0,6A/L_0,6P	58,81	58,52	57,39	57,84
0,6A/L_2,5MK_0,6SP	43,83	44,59	38,27	23,52
0.6A/L_5MK_0,6SP	26,06	30,40	20,07	21,12

Analisando os resultados verifica-se que o teor de Ca(OH)₂ consumido por carbonatação (Figura 4.32) é superior aos consumidos nas restantes reacções, indicando que a carbonatação é a reacção predominante em todas as idades e para todas as amostras, aumentando com o tempo de cura e com o teor de substituição de metacaulino. A portlandite consumida pela reacção pozolânica (Figura 4.33), em geral, tende a aumentar com a idade, sendo mais visível nas caldas com 0,6 A/L. No entanto, as caldas com 0,5 A/L sofrem um aumento significativo deste consumo aos 14 dias.

Relativamente ao teor de portlandite livre nas amostras, a Figura 4.34 demonstra que este valor diminui com a idade e também com o teor de substituição de metacaulino. Também a razão água/ligante parece ter influência neste valor, uma vez que o aumento deste parâmetro leva a uma diminuição do teor de portlandite livre em relação à mesma amostra com menos água na mistura. Contudo, tal apenas se verifica nas caldas com substituição de cal por Mk, não existindo nenhuma diminuição significativa de portlandite livre nas amostras constituídas apenas por NHL3,5. Para maiores valores de A/L existe assim, uma menor actividade pozolânica, levando à formação de menos compostos hidratados. A portlandite fica livre para reagir na carbonatação e formar mais calcite, o que vem comprovar os resultados de XRD. (Figura 4.22 a Figura 4.24).

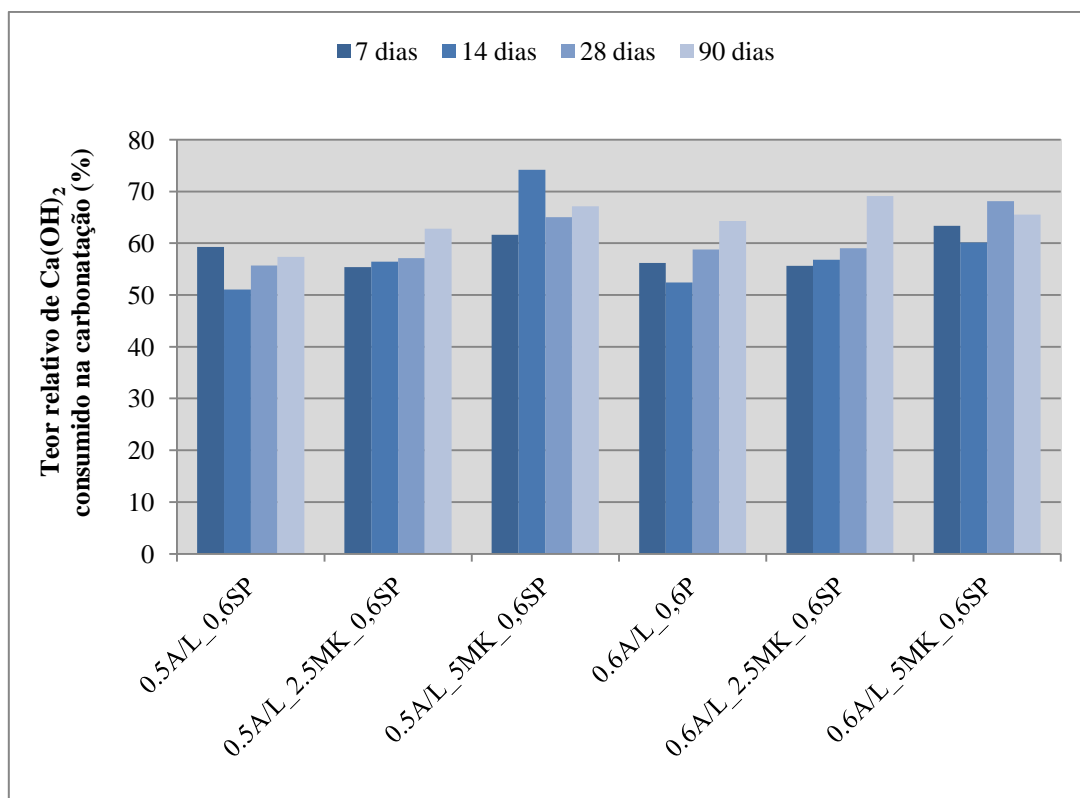


Figura 4.32 - Teor relativo de portlandite consumido na reacção de carbonatação

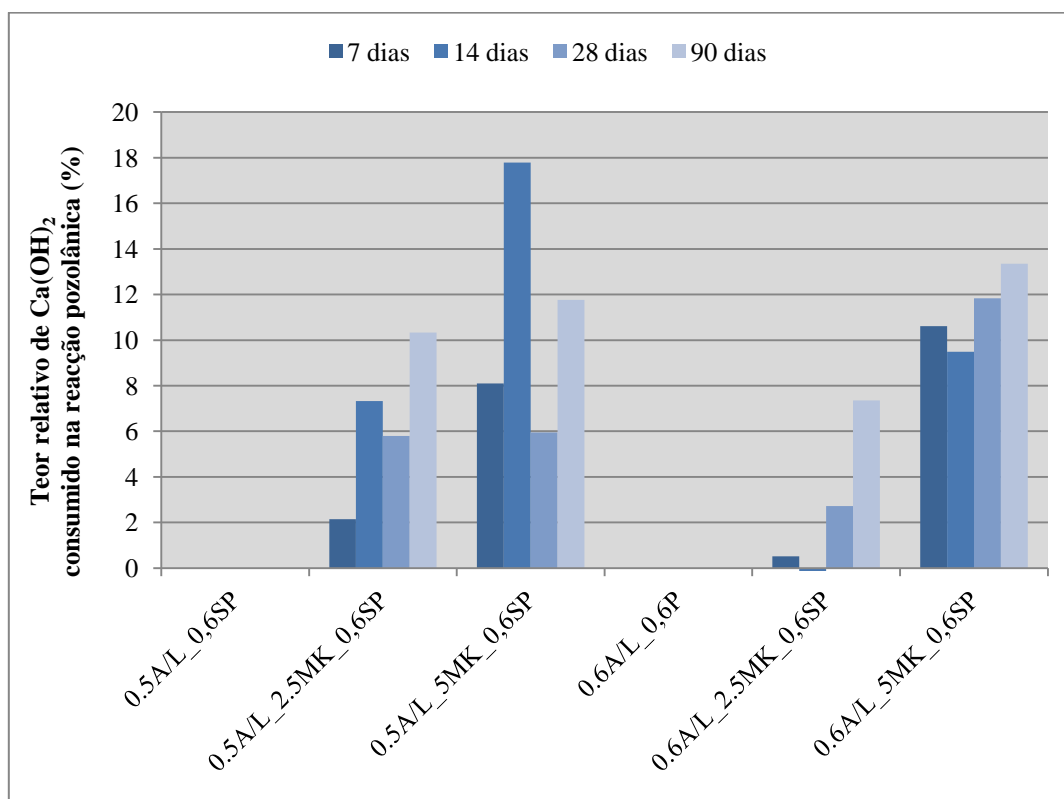


Figura 4.33 - Teor relativo de portlandite consumido na reacção pozolânica

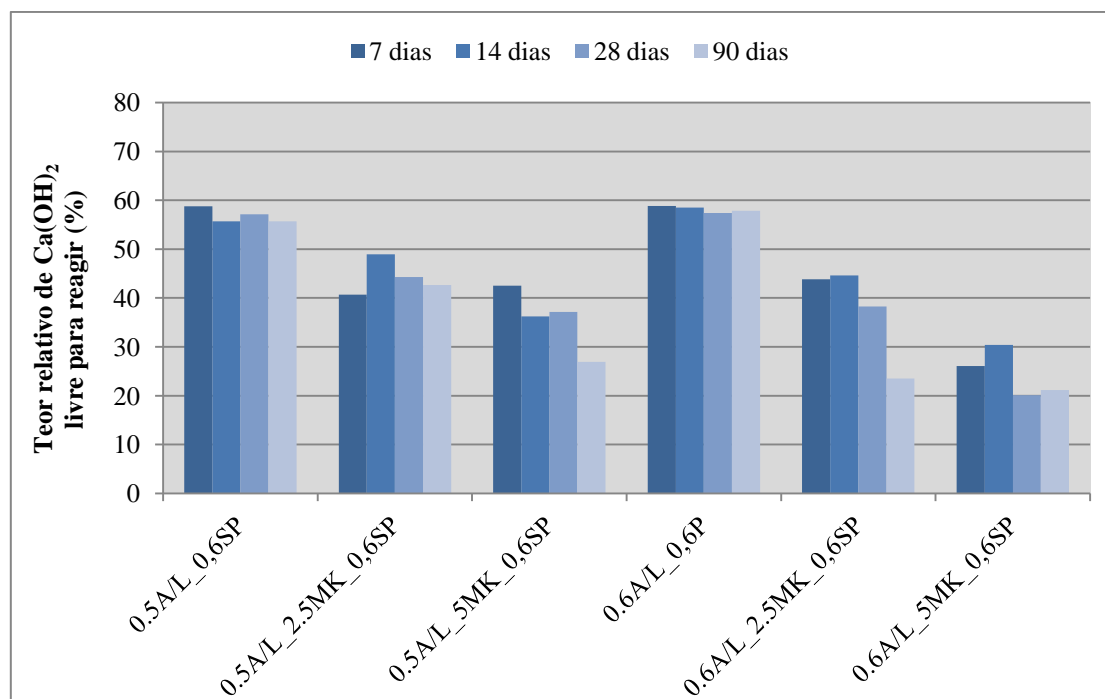


Figura 4.34 - Teor relativo de portlandite livre

4.2.6. Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varrimento

As Figura 4.35 a 4.37 apresentam as imagens de SEM das amostras aos 7 dias de cura.

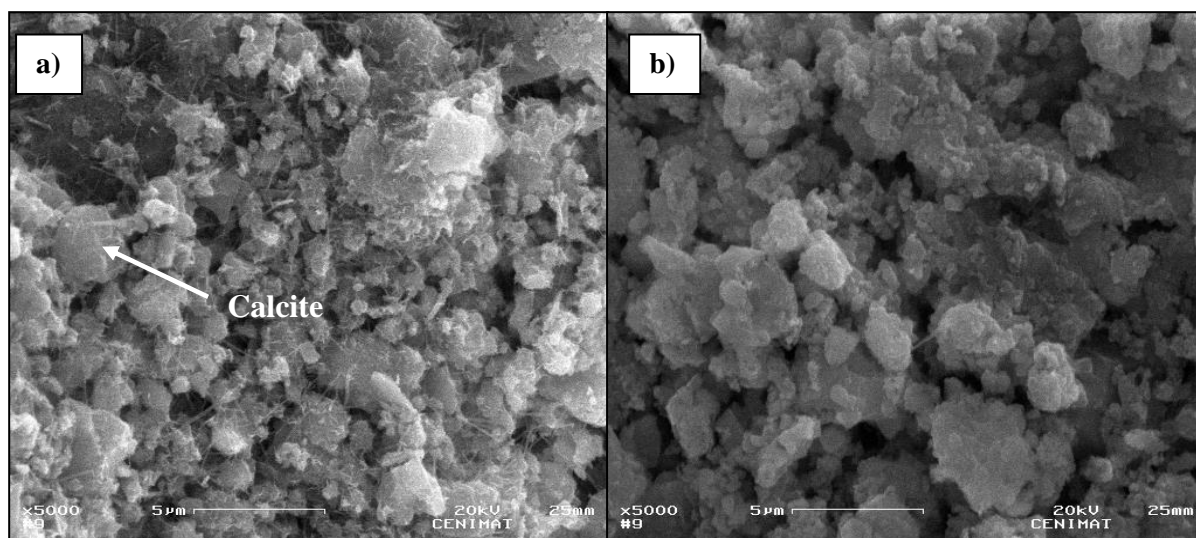


Figura 4.35 - Imagens SEM da amostra de referência sem Mk: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L

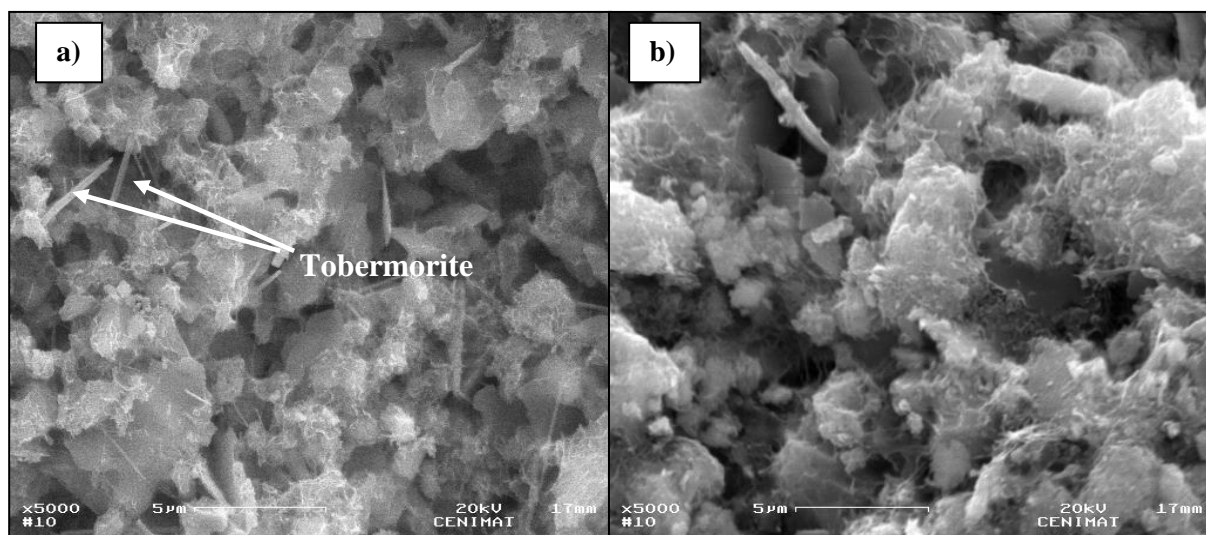


Figura 4.36 - Imagens SEM da amostra com 2,5% de Mk: a) 0,5A/L ; b) 0,6A/L

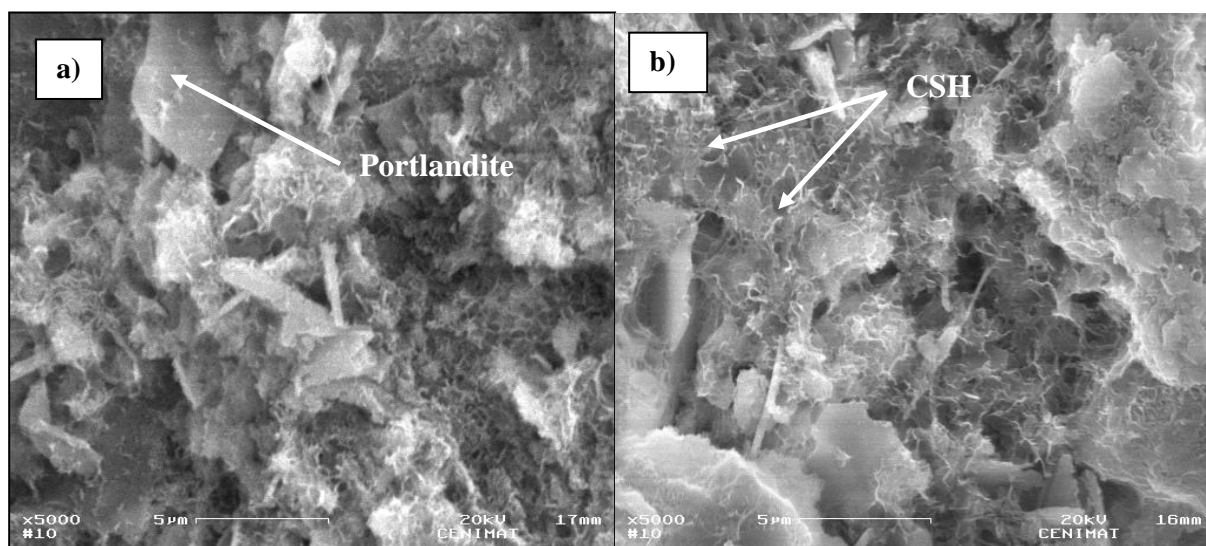


Figura 4.37 - Imagens SEM da amostra com 5% de Mk: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L

Em termos de morfologia da estrutura das amostras com 7 dias de cura, é possível observar um desenvolvimento na dimensão dos cristais de calcite à medida que se aumenta o teor de substituição de cal por metacaulino, bem como uma reorganização estrutural que diminui os espaços vazios entre os cristais. De acordo com o ensaio de porosidade aberta (capítulo 4.2.3), as amostras menos porosas são aquelas que possuem Mk na sua constituição e razão água/ligante de 0,5. É possível observar um maior número de espaços vazios nas amostras com 0,6A/L, principalmente na Figura 4.35, não sendo tão visível nos outros casos.

Na Figura 4.38 apresentam-se as imagens de SEM correspondentes às amostras com 0,5 A/L aos 14 dias de cura.

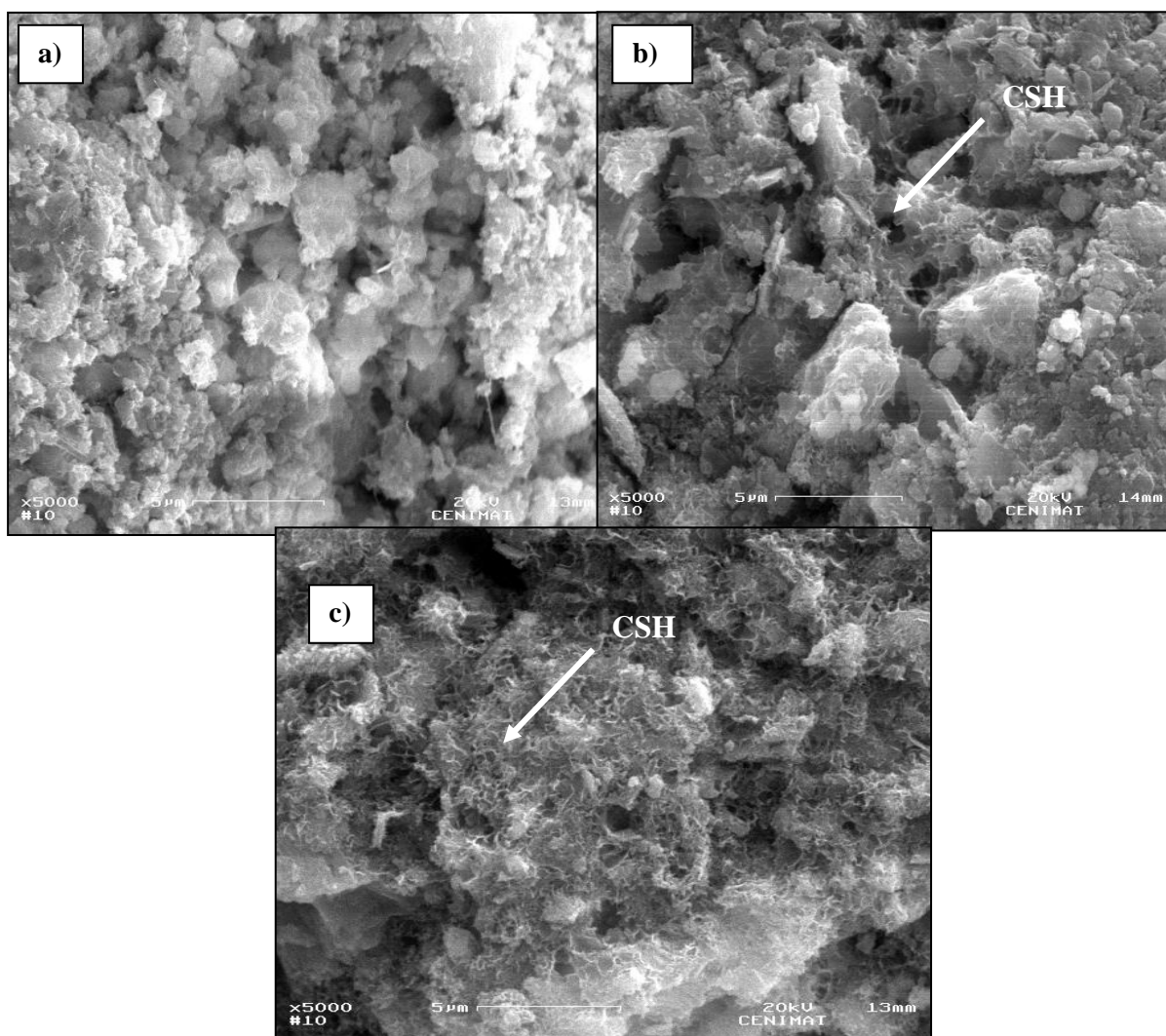


Figura 4.38 – Imagens SEM de aos 14 dias de cura

a) 0,5A/L_0,6SP; b) 0,5A/L_2,5MK_0,6SP; c) 0,5A/L_5MK_0,6SP

Observando a figura acima, verifica-se um aumento dos silicatos de cálcio hidratados (CSH) nas caldas com Mk na sua constituição, indicando que há maior actividade pozolânica, logo maior formação de compostos hidratados resultantes deste processo.

A Figura 4.39 apresenta as imagens de microscopia electrónica das caldas 0,5A/L_2,5MK_0,6SP e 0,5A/L_5MK_0,6SP aos 28 dias de cura em duas ampliações ($\times 10000$ e $\times 20000$). Ao analisar a Figura 4.39 verifica-se que a calda com maior teor de Mk em substituição da cal (Figura 4.39b e Figura 4.39d) apresenta uma maior concentração de silicatos de cálcio hidratados (CSH), o que já tinha sido também verificado para idades inferiores, explicando o aumento de resistência à compressão nas caldas com maior teor de Mk na sua composição.

Apesar dos resultados da análise de XRD demonstrarem que existe um aumento de calcite nas amostras com mais Mk, nas imagens SEM não é possível comprová-lo. Enquanto na amostra com

2,5% de Mk é possível identificar os cristais de calcite (Figura 4.39c), na amostra com 5% de Mk (Figura 4.39d) o mesmo não é possível. Tal pode acontecer devido à concentração de CSH “enraizada” nos cristais adjacentes.

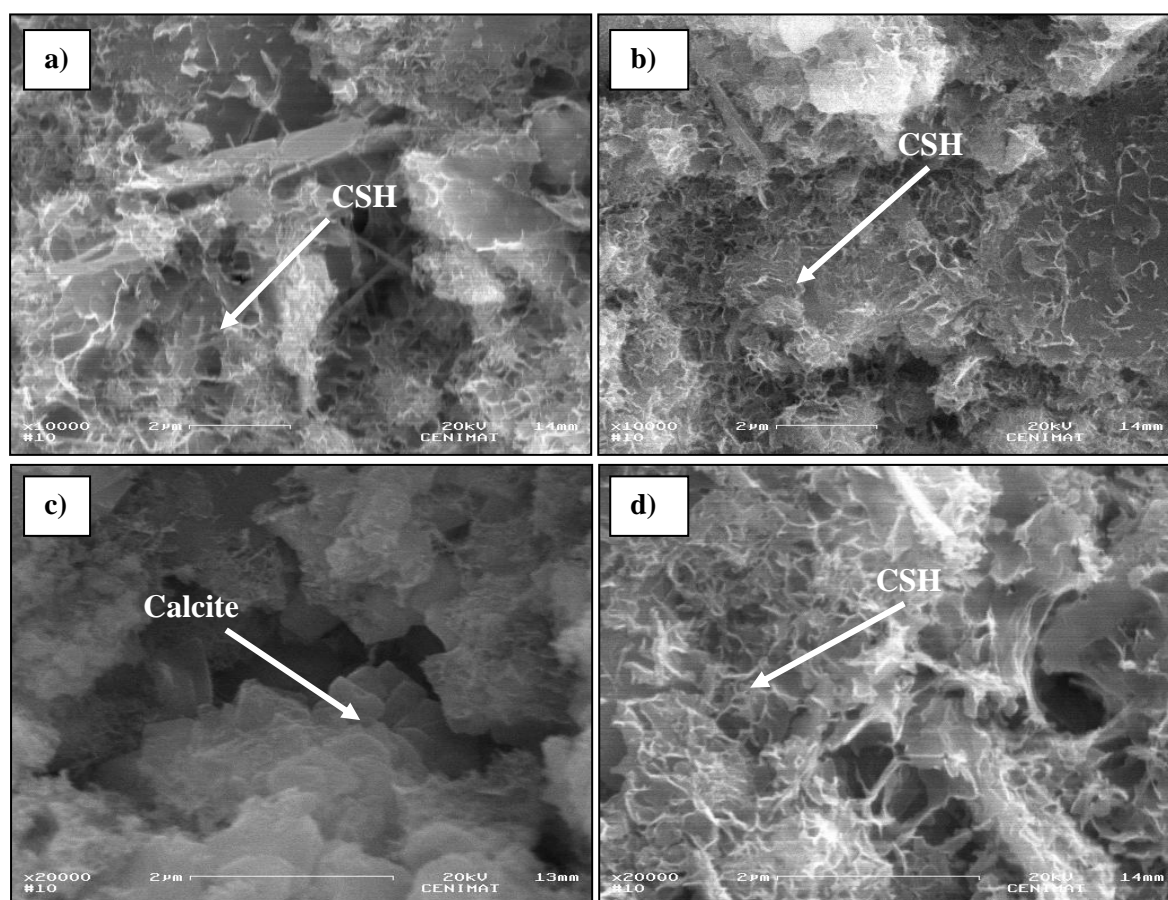


Figura 4.39 – Imagens SEM da amostra de aos 28 dias de idade

a) e c) 0,5A/L_2,5MK_0,6SP ; b) e d) 0,5A/L_5MK_0,6SP

Aos 90 dias de cura é possível identificar as principais características de cada calda. As figuras 4.40 a 4.42 representam as imagens obtidas por SEM das amostras com 90 dias de idade.

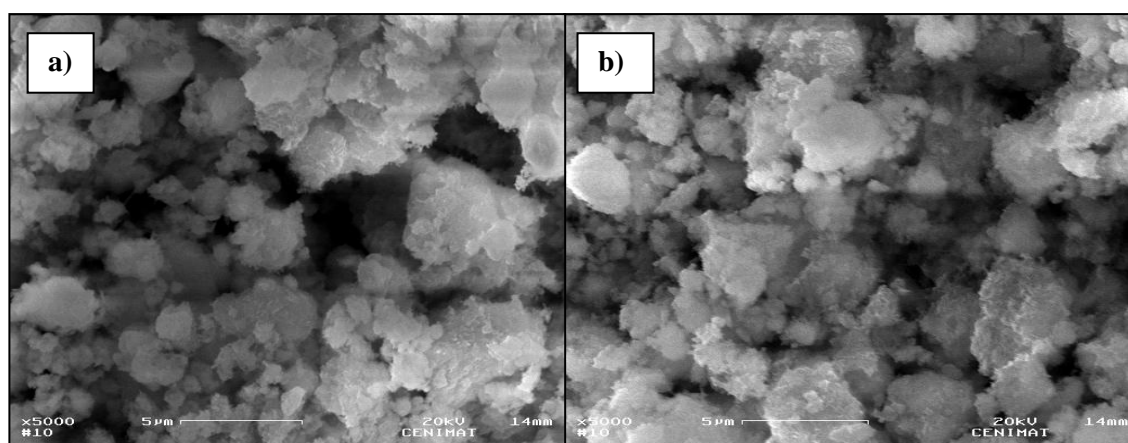


Figura 4.40 - Imagens SEM da calda de referência aos 90 dias de cura: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L

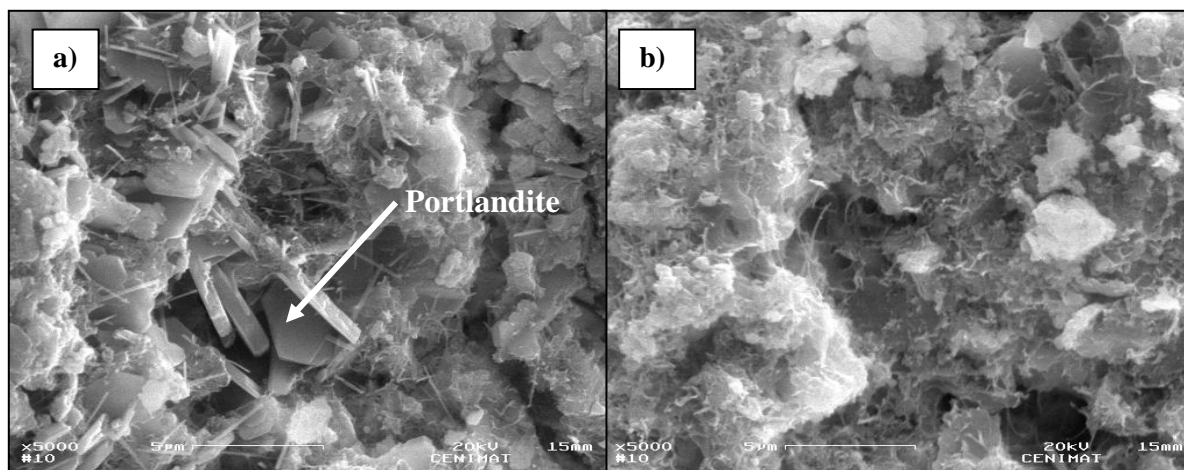


Figura 4.41 - Imagens SEM da calda com 2,5% de Mk aos 90 dias de cura: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L

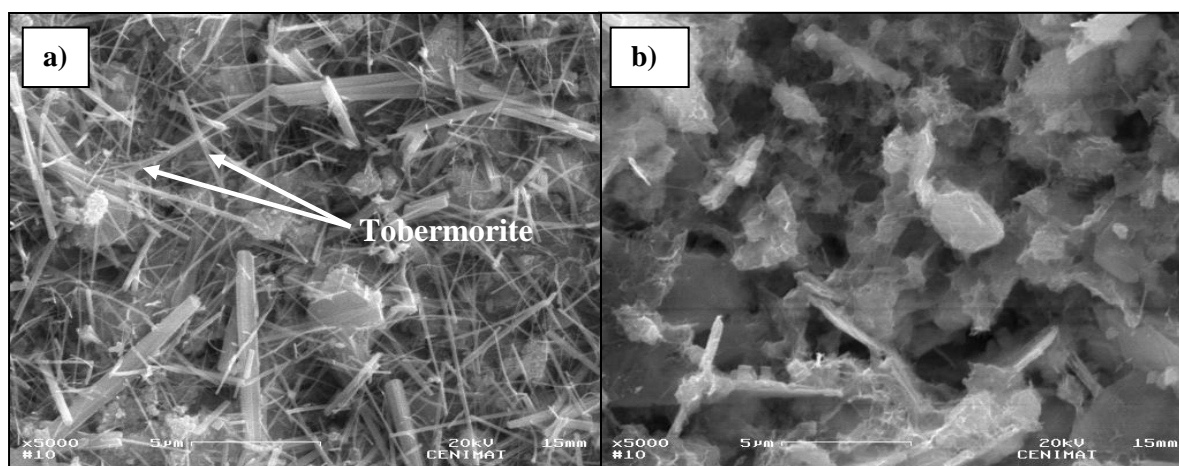


Figura 4.42 - Imagens SEM da calda com 5% de Mk aos 90 dias de cura: a) 0,5A/L; b) 0,6A/L

Relativamente à quantidade de água utilizada na amassadura, as caldas com razão água/ligante de 0,6 apresentam uma diminuição da tobermorite, sendo mais visível na amostra com 5% de Mk (Figura 4.42).

Verifica-se que o teor de substituição da cal por metacaulino tem grande influência na morfologia das caldas, uma vez que são evidentes as diferenças relativamente à formação de cristais, principalmente comparando as amostras com metacaulino com a amostra de referência. Verifica-se que na calda em que não foi incorporada pozolana, não ocorreu desenvolvimento de cristais-agulha (tobermorite), sendo estes abundantes nas restantes caldas, e com maior incidência naquela em que existe maior teor de metacaulino (figura 4.42). A tobermorite tem um papel muito importante na organização estrutural das caldas endurecidas, fornecendo-lhes resistência mecânica através das ligações entre os vários cristais à semelhança do que acontece com o cimento (Torraca, 2009).

4.3. Síntese das Características das Caldas

O Quadro 4.11 apresenta a síntese dos valores de resistência mecânica à compressão, porosidade aberta, quantidade de CSH e teor de Ca(OH)_2 consumido por carbonatação das caldas analisadas em cura húmida.

Quadro 4.11 – Quadro comparativo das características principais das caldas analisadas

Idade	Calda	Rc (MPa)	Quantidade de CSH (XRD)	Ca(OH) ₂ consumido na reacção pozolânica (%)
7 dias	0,5A/L_0,6SP	1,25	x	0,00
	0,5A/L_2,5MK_0,6SP	5,12	xx	2,15
	0,5A/L_5MK_0,6SP	7,42	xx	8,10
	0,6A/L_0,6SP	0,65	x	0,00
	0,6A/L_2,5MK_0,6SP	2,42	x	0,52
	0,6A/L_5MK_0,6SP	3,93	x	10,62
14 dias	0,5A/L_0,6SP	2,44	x	0,00
	0,5A/L_2,5MK_0,6SP	6,13	x	7,32
	0,5A/L_5MK_0,6SP	9,61	x	17,79
	0,6A/L_0,6SP	1,98	x	0,00
	0,6A/L_2,5MK_0,6SP	3,89	x	-1,37
	0,6A/L_5MK_0,6SP	5,09	xx	9,49
28 dias	0,5A/L_0,6SP	3,71	x	0,00
	0,5A/L_2,5MK_0,6SP	8,38	x	5,79
	0,5A/L_5MK_0,6SP	7,77	xx	5,94
	0,6A/L_0,6SP	2,59	x	0,00
	0,6A/L_2,5MK_0,6SP	4,4	x	2,73
	0,6A/L_5MK_0,6SP	4,86	xx	11,84
90 dias	0,5A/L_0,6SP	8,58	x	0,00
	0,5A/L_2,5MK_0,6SP	9,91	x	10,33
	0,5A/L_5MK_0,6SP	12,83	xx	11,76
	0,6A/L_0,6SP	6,22	vtg	0,00
	0,6A/L_2,5MK_0,6SP	6,78	x	7,36
	0,6A/L_5MK_0,6SP	7,98	xx	13,35

xxx: composto predominante, xxx: proporção elevada, xx: proporção média, x: fraca proporção e vtg: vestígios

No quadro síntese é possível observar que existe uma relação entre a resistência mecânica (Rc) e a quantidade de CSH na amostra à medida que se aumenta o teor de Mk em substituição da cal. Da mesma forma, o consumo de hidróxido de cálcio na reacção pozolânica acompanha os valores de Rc,

indicando que se formou maior quantidade de produtos hidratados, incluindo os CSH, nas caldas com maior teor em Mk.

O facto de existir grande quantidade de CSH nos primeiros dias de idade pode estar relacionado com a rápida hidratação dos silicatos de cálcio. A diminuição da quantidade de CSH em algumas idades (como é no caso dos 14 dias de cura) pode estar relacionada com a decomposição dos produtos hidratados. O aumento da água utilizada na amassadura leva a uma queda dos valores de Rc, explicada essencialmente pelo aumento da porosidade, uma vez que as diferenças na quantidade de CSH não são significativas.

No Quadro 4.12 comparam-se os valores de Rc e quantidades de CSH e tobermorite das amostras sujeitas a cura imersa e a cura húmida.

Quadro 4.12 – Resistência à compressão e intensidade dos picos de CSH e tobermorite (XRD) das amostras aos 28 dias em diferentes curas

Idade	Calda	Rc (MPa)		Quantidade de CSH (XRD)		Quantidade de Tobermorite (XRD)	
		Cura Húmida	Cura Imersa	Cura Húmida	Cura Imersa	Cura Húmida	Cura Imersa
28 dias	0,5A/L_0,6SP	3,71	3,62	x	x	xx	x
	0,5A/L_5MK_0,6SP	7,77	10,08	xx	x	x	x
	0,6A/L_0,6SP	2,59	1,81	x	x	xx	x
	0,6A/L_5MK_0,6SP	4,86	7,17	xx	x	x	x

xx: proporção média, x: fraca proporção

Como se verificou em 4.2.2, as condições de cura alteram a resistência mecânica das caldas principalmente em idades mais jovens. Quando sujeitos a uma cura imersa, os provetes com Mk na sua constituição sofrem um aumento de resistência. O mesmo não se verifica, para 28 dias de idade, nos provetes constituídos apenas por cal, que sofrem apenas uma ligeira diminuição. Uma vez que em cura imersa não ocorre carbonatação e a calcite diminui, o endurecimento das caldas tem origem apenas nas reacções de hidratação e pozolânica. No entanto, não se verifica um aumento significativo na quantidade de CSH e tobermorite, o que pode indicar que a actividade pozolânica não aumenta significativamente.

Na figura 4.43 são apresentados os valores de resistências mecânicas (Rc) e massa volúmica aparente (MVA) das caldas com 90 dias de cura. É possível observar que as caldas com Mk na sua constituição possuem maior MVA; no entanto o valor máximo é atingido para a calda com resistências mecânicas de valores intermédios – com 2,5% de metacaulino. Com o aumento da água de amassadura, a

estrutura das caldas torna-se mais porosa e isso comprova-se pela descida da MVA em relação às caldas com menos água, acompanhada pela descida da resistência.

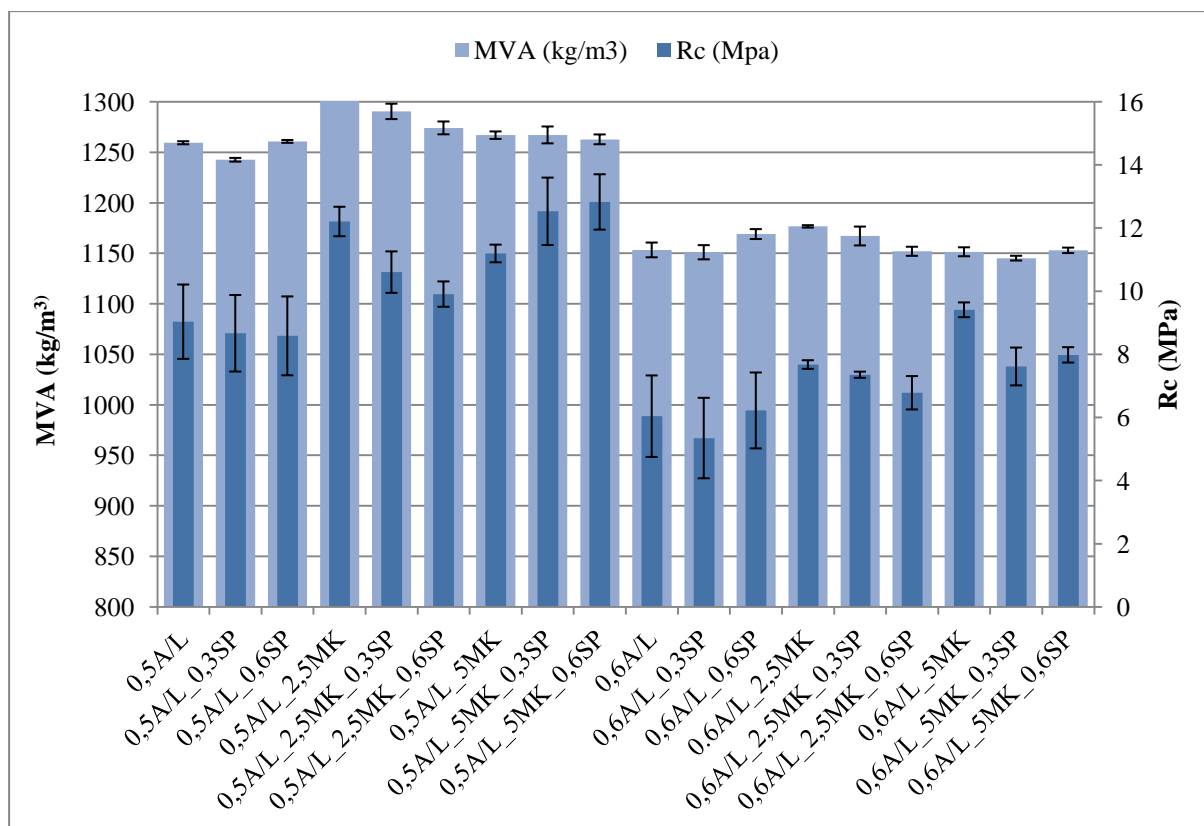


Figura 4.43 - Comparação da resistência à compressão e massa volúmica aparente das caldas com 90 dias de cura

5. CONCLUSÕES

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

- Motivação e objectivos do trabalho

O cimento tem sido um material muito utilizado no que toca a caldas para injeção, possuindo por vezes resistências mecânicas demasiado elevadas relativamente ao suporte. Na consolidação de alvenarias antigas, o cimento não apresenta as condições ideais em termos de compatibilidade com o suporte, o que pode levar à degradação acelerada deste. Quando se pretende fazer uma intervenção, seja de manutenção preventiva ou para reaver condições anteriormente existentes em alvenarias antigas cujos materiais originais são maioritariamente pedra e argamassa de cal, é necessário produzir uma argamassa ou calda cujas características químicas, físicas e mecânicas sejam compatíveis com esses materiais.

A cal aérea, e posteriormente a cal hidráulica, são materiais utilizadas na construção desde os tempos mais antigos, tendo sido acompanhadas de melhoramentos à medida que surgiam novas necessidades (Alvarez *et al.*, 2005). Contudo, com o aparecimento do cimento Portland, dotado de elevadas resistências mecânicas, as cals foram caindo em desuso.

Actualmente, face à preocupação em tornar a construção mais sustentável em termos de durabilidade e energéticos, a utilização de materiais cuja produção resulte em menores consumos de energia deve ser tida em conta. Também desse ponto de vista, a cal hidráulica natural é uma alternativa ao cimento, uma vez que é produzida através da cozedura de calcários argilosos utilizando temperaturas inferiores às utilizadas na produção do cimento portland. Além do factor ambiental, a cal hidráulica natural pode trazer vantagens a nível económico devido à existência de matéria-prima para o seu fabrico em Portugal, afastando a necessidade de importação e ainda possibilitando a exportação (Faria, 2004).

A revisão da norma NP 459-1:2001, que entrou em vigor em 2012, propõe novas constituições para as cals com propriedades hidráulicas, sendo do interesse científico caracterizá-las. Na optimização do desempenho de argamassas com base em cal hidráulica natural têm sido utilizadas pozolanas, nomeadamente o metacaulino, que demonstram melhorar as características das argamassas (Faria *et al.*, 2012). Caldas apenas de cal aérea apresentam dificuldade de endurecimento quando injetadas, uma vez que a carbonatação ocorre muito lentamente.

A presente dissertação visa caracterizar caldas à base de cal hidráulica natural NHL3,5, classificada segundo a norma EN 459-1:2011 (IPQ, 2011) e produzida em Portugal em Janeiro de 2012, e contribuir para um maior conhecimento das características das caldas. Tal como referido anteriormente, o estudo teve como base a determinação da influência da substituição parcial da cal por

metacaulino (2,5% e 5%), da adição de um superplastificante (0,3% e 0,6%), da variação da relação água/ligante (0,5 e 0,6) e ainda do tipo de condições de cura.

- Procedimentos experimentais

Para a realização deste estudo foram produzidas no DEC-FCT/UNL 18 caldas diferentes de NHL3,5, fazendo variar o teor de substituição parcial de cal por metacaulino, a quantidade de superplastificante adicionado e a quantidade de água na amassadura. Após a desmoldagem dos provetes, estes foram submetidos a dois tipos de cura: cura húmida ($HR=95\pm 5\%$ e $T=21\pm 3^{\circ}C$) e cura imersa: (provetes imersos em água à temperatura ambiente de laboratório). Em duas das caldas, adoptou-se ainda uma diferente cura: a cura standard ($HR d=65\pm 5\%$ e $T= 20\pm 3^{\circ}C$).

Os ensaios realizados nos diferentes provetes aos 7, 14, 28 e 90 dias de idade, foram conduzidos nas mesmas condições e foram baseados nos documentos normativos em vigor.

- Resultados Experimentais das Caldas

O primeiro ensaio realizado foi a determinação da viscosidade pelo método do cone de Marsh, tendo no entanto sido apenas possível executar este procedimento para algumas caldas, uma vez que são necessárias duas pessoas para que se consiga realizar este ensaio, o que nem sempre foi possível. Os resultados mostraram que mesmo com a utilização de uma razão água/ligante de 0,6, a viscosidade é elevada nas caldas em que não foi incorporado o superplastificante. A substituição da cal por metacaulino leva a uma menor fluidez da calda, sendo necessário adicionar maior quantidade do superplastificante quanto maior for a quantidade de M_k na mistura.

Os resultados obtidos após a determinação das resistências mecânicas das caldas demonstram que, de uma forma geral, estes valores tendem a aumentar com a quantidade de metacaulino parcialmente substituindo a cal. A razão água/ligante influencia este parâmetro na medida em que, quando se aumenta 0,5 para 0,6 a razão água/ligante (A/L), os valores de R_c diminuem significativamente. As condições de cura influenciam a resistência à compressão, nomeadamente em idades precoces (7 dias); mostram que na cura húmida (95% de humidade relativa) predomina a reacção de carbonatação, que é um processo lento, face às reacções de hidratação e pozolânica que predomina na cura imersa, onde as resistências apresentam valores superiores. Já as caldas em cura standard (65% de humidade relativa) apresentam valores, de um modo geral, superiores às restantes curas até aos 28 dias de idade, sendo que aos 90 dias as resistências destas caldas são ultrapassadas tanto pelas que tiveram cura húmida como pelas de cura imersa. Face ao domínio da carbonatação nas amostras em cura standard, seria espectável que as resistências mecânicas fossem inferiores às restantes curas devido à formação de

menor quantidade de produtos hidratados, consequência das restrições à ocorrência de reações de hidratação e pozolânica. No entanto, a cura standard pode potencializar a carbonatação mesmo em idades jovens, o que explica as resistências superiores.

O ensaio de porosidade aberta permitiu avaliar a relação entre a constituição das caldas e a quantidade de poros, concluindo que a porosidade tende a diminuir com a substituição parcial da cal por metacaulino e a aumentar com a água da amassadura, acompanhado por uma evolução inversa no que diz respeito à MVA. No entanto, pode concluir-se que nem sempre maiores quantidades de Mk conduzem a maiores valores de MVA, pois os valores óptimos ocorrem nas caldas com 2,5% de metacaulino.

As análises mineralógicas demonstraram que a portlandite diminui com o tempo e com o incremento de Mk na calda. Paralelamente, a calcite, a tobermorite, os CSH e o monocarboaluminato aumentam em caldas com maior quantidade de pozolana, o que explica as elevadas resistências mecânicas (R_c) decorrentes então da reação pozolânica. No entanto, os resultados de XRD que dizem respeito à evolução dos produtos hidratados ao longo do tempo não permitem justificar com clareza o aumento das resistências mecânicas. Contudo, nas curvas de DTA observa-se claramente o aumento do pico correspondente à decomposição de CSH aos 90 dias, explicando assim esse incremento de resistência pela presença destes compostos. Verificou-se que a utilização de maior quantidade de água na amassadura leva à formação de menos produtos hidratados e mais calcite devido ao consumo de portlandite na reação de carbonatação, que é dominante. A cura imersa apresentou menos calcite, como era previsto devido à ausência de carbonatação, e mais compostos hidratados comparativamente à cura húmida, o que justifica o aumento dos valores de R_c . O desenvolvimento das elevadas resistências iniciais em cura imersa deve-se às reações pozolânicas, e aos 90 dias de idade as caldas em cura húmida já carbonataram, atingindo valores semelhantes aos valores atingidos em cura imersa.

Com as curvas TGA determinou-se que o consumo de portlandite aumenta com a idade e também com a quantidade de Mk a substituir a cal. Por oposição, o teor livre de portlandite no sistema diminui. Quando se estudaram os teores de consumo de portlandite por carbonatação e por reação pozolânica verificou-se que a carbonatação é a reação dominante em todas as caldas em todas as idades: concluiu-se que grande parte do hidróxido de cálcio é consumido na carbonatação, apesar desta ser, como é do conhecimento geral, um processo lento.

Em complemento às análises mineralógicas, realizaram-se ensaios microestruturais a fim de acompanhar a evolução da microestrutura das caldas. Foi possível detectar os cristais de calcite em todas as caldas, pois é a principal fase cristalina. As caldas mostraram uma evolução a nível da microestrutura ao longo do tempo, bem como ao nível da sua constituição. É possível identificar em a incidência de cristais de silicatos de cálcio hidratados (CSH) nomeadamente a partir dos 28 dias de

cura e em caldas com maior teor em Mk. O aumento da razão água/ligante levou a uma diminuição visível na incidência de CSH, como foi observado também em XRD.

No âmbito do desenvolvimento deste trabalho foi realizado e apresentado, no Congresso *Materiais 2013*, um poster intitulado *Hydraulic Lime Based Grouts for Old Masonry Consolidation* que se encontra no Anexo X (Patrício *et al.*, 2013). Está também a ser preparado um artigo a submeter em revista internacional com os resultados deste trabalho e ainda aspectos reológicos relativos às caldas, analisados com base no trabalho de Teixeira (2013), que foi realizado em paralelo à presente dissertação.

5.2. DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

Na possibilidade de desenvolvimentos futuros decorrentes da presente investigação, considera-se importante aprofundar pontos como:

- Estudar as caldas sujeitas a cura imersa através dos mesmos ensaios realizados para a cura húmida (XRD, DTA/TGA e SEM);
- Avaliar as características das caldas com um valor intermédio de razão água/ligante ($A/L=0,55$) e com percentagens mais elevadas de superplastificante;
- Aprofundar o estudo do acompanhamento das reacções ao longo do tempo, avaliando as caldas em tempos de cura mais avançados (180 dias ou mais);
- Avaliar alguns parâmetros físicos tais como a porosimetria, a absorção de água por capilaridade e a retenção de água;
- Estudar o comportamento das caldas face à aplicação em suportes porosos;
- Comparar as características destas caldas com outros constituintes a substituir parcialmente a cal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGELAKOPOULOU, E.; BAKOLAS, A. & MOROPOULOU, A. (2011). *Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries*. Applied Clay Science, volume 53, págs 15-19.
- ALMEIDA, N., PINTO, A. & GOMES, A. (2012). *Caldas de cal hidráulica para consolidação de alvenarias antigas – influência da relação a/l e do tipo de cura*. 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS, APFAC, Coimbra.
- ALVAREZ, J.; SEQUEIRA, C. & COSTA, M. (2005). *Ensinaamentos a retirar do passado histórico das argamassas*. In 1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa (CD).
- BAKOLAS, A., AGGELAKOPOULOU, E., MOROPOULOU, A. & ANAGNOSTOPOULOU, S. (2006). *Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin-lime pastes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, volume 84, págs. 157-163.
- BALTAZAR, L., HENRIQUES, F. & JORNE, F. (2012a). *Estudo do comportamento reológico e da estabilidade de grouts de cal hidráulica com superplastificantes para consolidação de alvenarias*. 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS, APFAC, Coimbra (CD).
- BALTAZAR, L., HENRIQUES, F. & JORNE, F. (2012b). *Optimization of flow behaviour and stability of superplasticizer grouts through design of experiments*. Construction and Building Materials, volume 35, págs. 838-845.
- BALTAZAR, L., HENRIQUES, F., JORNE, F. & CIDADE, T. (2013). *The use of rheology in the study of the composition effects on the fresh behaviour of hydraulic lime grouts for injection of masonry walls*. Rheologica Acta 52(2), págs.127-138.
- BONAVETTI, V., RAHAL, V. & IRASSAR, E. (2001). *Studies on carboaluminate formation in limestone filler-blended cements*. Cement and Concrete Research, volume 31, págs. 853,859.
- BRÁS, A. & HENRIQUES, F. (2009). *The influence of the mixing procedures on the optimization of fresh grout properties*. Materials and Structures, volume 42, págs. 1423-1432.
- BRÁS, A. & HENRIQUES, F. (2012). *Natural hydraulic lime based grouts – the selection of grout injection parameters for masonry consolidation*. Construction and Building Materials, volume 26, págs. 135-144.
- BRÁS, A., HENRIQUES, F. & CIDADE, T. (2010). *Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime grout behaviour*. Construction and Building Materials, volume 24, págs.1511-1517.
- BRUNAUER, S. (1962). *Tobermorite gel – the heart of concrete*. American Scientist, volume 50, págs. 210-229.
- BULENS, M. & DELMON, B. (1977). *The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers: influence of crystallinity*. Clays and Clay Minerals, volume 25, págs. 271-277.
- CABRERA, J. & FRÍAS, M. (2001). *Mechanism of hydration of the metakaolin±lime±water system*. Cement and Concrete Research, volume 31, págs. 177-182.
- CEN (1999/2006). EN 1015-11:1999/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels, CEN.

- CEN (2007). EN 445 – *Grout for prestressing tendons – test methods*. Brussels, CEN
- CEN (2010). EN 459-1 - *Building lime. Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria*. Brussels, CEN.
- CHARTER OF VENICE (1964). *International charter for the conservation and restoration of monuments and sites*. Venice, May 1964.
- CIZER, O., BALEN, K., ELSEN, J. & GEMERT, D. (2006). *Carbonation and hydration of Calcium hydroxide and Calcium silicate binders with rice husk ash*. 2nd International Symposium on Advances in Concrete through Science and Engineering, Quebec City, Canada.
- COUTINHO, J. (2006). *Materiais de Construção 2: 1ª Parte - Ligantes e Caldas*. Faculdade de Engenharia - Universidade do Porto
- DIAS, C. (1999). *Física do Estado Sólido 1998/99*. Departamento de Ciências dos Materiais, FCT-UNL.
- FARIA, P.; SILVA, V.; GRILO, J.; CARNEIRO, J.; BRANCO, T.; MERGULHÃO, D. & ANTUNES, R. (2012a). *Argamassas compatíveis com alvenarias históricas com base em cal hidráulica natural*. In CIREa - Conferência Internacional sobre Reabilitação de Estruturas de Antigas de Alvenaria, pág. 31-40, UNL, Lisboa.
- FARIA-RODRIGUES, P. (2004). *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas – contributo para o estudo da influência dos ligantes*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Lisboa, FCT-UNL.
- FERNÁNDEZ-ALTABLE, V. & CASANOVA, I. (2006). *Influence of mixing sequence and superplasticiser dosage on the Rheological response of cement pastes at different temperatures*. Cement and Concrete Research, volume 36, pags. 1222-1230.
- FERRAZ, E., SLÁVKA, A., SILVA, A., ROCHA, F. & VELOSA, A. (2012). *Utilização do ensaio de Chapalle modificado para avaliação da reactividade pozolânica de metacaolinos*. 4º Congresso Português de Argamassas e ETICS, APFAC, Coimbra (CD).
- FILHO, V. (1999). *Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF)*. Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA.
- FRÍAS, M. & 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, volume 32, pags. 133-138.
- GAMEIRO, A., SILVA, A., VEIGA, M. & VELOSA, A. (2012c). *Lime-metakaolin hydration products: a Microscopy analysis*. Materials and Technology, volume 46, pags. 145-148.
- GAMEIRO, A., SILVA, A., VEIGA, M., VELOSA, A. & FARIA, P. (2012b). *Evolução das reacções em argamassas de cal aérea e metacaolino – projecto METACAL*. LNEC, Lisboa.
- GAMEIRO, A.; SANTOS-SILVA, A.; VEIGA, R. & VELOSA, A. (2012a). *Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing*. Thermochemica Acta, volume 535, págs. 36-41.
- GRILO, J. (2013) - *Caracterização de argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 de fabrico nacional*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, FCT-UNL.
- IPQ (2008). NP EN 1936 – *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta*. Almada, IPQ.
- JCPDS1 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº 00-005-0585

- JCPDS2 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº 01-072-0156
- JCPDS3 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº 00-006-0010
- JCPDS4 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº 00-036-0377
- JCPDS5 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº00-011-0203
- JCPDS6 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº00-031-0298
- JCPDS7 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº00-049-0442
- JCPDS8 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº01-072-1907
- JCPDS9 – International center for diffraction data PCPDFWIN V.2.2 (2001), file nº00-046-1045
- JORNE, F., HENRIQUES, F. & BALTAZAR, L. (2012). *Grout injection in porous media with different internal structures*. 14^o Internacional Conference, Structural Faults & Repair. Edinburgh, Scotland, 2012 (CD).
- KALAGRI, A., MILTIADOU-FEZANS, A. & VINTZILEOU, E. (2010). *Design and evaluation of hydraulic lime grouts for strengthening of stone masonry historic structures*. Materials and Structures, volume 43, pages 1135-1146.
- KETZER, J., IGLESIAS, R., EINLOFT, D., LIGABUE, R. & LIMA, V. (2009). *Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil*. Applied Geochemistry, volume 24, pages 760-767.
- LANAS, J., PÉREZ-BERNAL, J. L., BELLO, M. A. & ALVAREZ-GALINDO, J. I. (2004). *Mechanical properties of natural hydraulic lime-based*. Cement and Concrete Research, volume 37, pages 2191-2201.
- LYRA, J. (2010). *Estudo da influência de polícarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento*. Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil.
- MARCHETTO, G. (2005). *Análises Térmicas – Caracterização de Materiais III*. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Santa Catarina, Brasil.
- MICROLAB, Laboratório de Microscopia. *Microscópio eletrônico de varredura*. Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil [URL: http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm](http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm)
- MOURA, M. & FIGUEIREDO, M. (2002). *Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de E. globulus*. Silva Lusitana, volume 10, pages 207-216.
- PATRÍCIO C., LIMA M. & FARIA P. (2013) – *Natural hydraulic lime based grouts for old masonry consolidation*. In CD, Materiais 2013 – Book of Abstracts Symposium A, pag.67, 25-27 Março, Coimbra, Portugal.
- PINTO, A. (2004). *Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaolino*. Tese de Doutoramento, Escola de Engenharia - Universidade do Minho
- RICKSTAL VAN, F. (2000). *Grout injection of masonry, scientific approach and modeling*. Doctoral Theses in Civil Engineering, Louven University, Belgium.
- SABIR, B. & BAI, S. (2001). *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and Concrete Composites, volume 23, pages 441-454.

SHANNAG, M. (2002). *High-performance cementitious grouts for structural repair*. Cement and Concrete Research, volume 32, pags. 803–808.

TEIXEIRA M. (2013) – *Estudo reológico de caldas hidráulicas para utilização na reabilitação do edificado*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, FCT-UNL.

TORRACA, G. (2009). *Lectures on materials science for architectural conservation*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles.

TOUMBAKARI, E., GEMERT, D., TASSIOS, T. & TENOUTASSE, N. (1999). *Effect of mixing procedure on injectability of cementitious grouts*. Cement and Concrete Research, volume 29, pags. 867-872.

VINTZILEOU, E. & MILTIADOU-FEZANS, A. (2008). *Mechanical properties of three-leaf stone masonry grouted with ternary or hydraulic lime-based grouts*. Engineering Structures, volume 30, pags. 2265–2276.

WEBB, P. & ORR, C. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation.

WIGAND, M., KASZUBA, J., CAREY, J. & HOLLIS W. (2009). *Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface*. Chemical Geology, volume 265, pags 122-133.

ANEXOS

Anexo I – Ficha Técnica da Cal Hidráulica Natural NHL3,5

Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 - NATURAL HYDRAULIC LIME

T.C.E.085.0

1. DESCRIPTION

Secil NATURAL LIME NHL 3,5 is a hydraulic binder composed in its majority by calcium silicates and aluminates, and calcium hydroxide. It is obtained by the burning of marlstone, followed by grinding.

Secil NATURAL LIME NHL 3,5 is classified as NHL 3,5 according to the NPEN 459-1:2010.

Secil NATURAL LIME NHL 3,5 is a unique binder. In addition to featuring hydraulic properties, it also suffers a setting process by carbonation.

2. FIELD OF APPLICATION

In the production of mortars, as the only binder or mixed with other hydraulic or non-hydraulic binders, giving them workability and flexibility, significantly reducing retraction in hydraulic mortars (for ex. masonry, rendering and finishing mortars).

In the production of rehabilitation mortars, as only binder, for the execution of internal and external renders, over ancient substrates.

3. PRODUCT CHARACTERISTICS

Physical Characteristics	Value	Standard
Color	Beige	-
Specific Mass (kg/dm ³)	0,65 ± 0,05	EN 459-1
Density (g/cm ³)	2,7	-
Fineness (%)	90 µm ≤ 15,0 200 µm ≤ 2,0	EN 459-1
Blaine (cm ² /g)	9000	-
Expandability - alternative method (mm)	≤ 20	EN 459-1
Free Water (%)	≤ 2,0	EN 459-1
Air content (%)	≤ 5	EN 459-1
Penetration (mm)	<10 e >50	EN 459-1
Setting time (h)	initial final > 1,0 ≤ 30,0	EN 459-1

Mechanical Characteristics	Value	Standard
Mechanical compressive strength 28 dias (MPa)	≥ 3,5 e ≤ 10	EN 459-1

Chemical Characteristics	Value	Standard
Sulphates (SO ₄) (%)	≤ 2,0	EN 459-1
Free Lime Ca(OH) (%)	≥ 25,0	EN 459-1

4. PRODUCTION OF MORTARS

The dosage of Secil NATURAL LIME NHL 3,5 in a mortar must be adequate for the intended final use. In rendering and bedding mortars Secil NATURAL LIME NHL 3,5, has an important role as only binder or mixed with others.

Previously mix the Secil NATURAL LIME NHL 3,5 with the aggregate and afterwards add water in the necessary amount in order to obtain a good workability. As an indicative value, please use a water/binder ratio of 0,6 expressed by volume.

Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.
Customer Support: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal
Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilmartinganca.pt

www.secilmartinganca.pt

Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 - NATURAL HYDRAULIC LIME



Stone Quarry



Lime Kilns



Burnt limestone

Complementary Advice

- ▶ Excess of water in the mixture is prejudicial to the physical properties of the render;
- ▶ Always use the minimum amount of water necessary to ensure a good workability;
- ▶ The mixing water must be free of any impurities (clay, organic material), whenever possible, tap water must be used;
- ▶ Once the mortar ratio is determined, keep the dosage and mixing times constant.

Restrictions

Do not apply mortars to temperatures below 5°C and over 30°C, avoiding application in strong winds or high solar exposure.

Do not use softened mortars or that have initiated their setting time.

Avoid rapid drying of the mortars, spraying the substrate 1 or 2 hours before application, and spraying again as soon as the mortars show sufficient resistance. Repeat this procedure 1, 2 and 7 days after.

5. HYGIENE AND SAFETY

(DOES NOT DISMISS CONSULTATION OF THE PRODUCT SAFETY FILE)

- ▶ May cause skin irritation;
- ▶ May cause severe eye damage;
- ▶ May cause respiratory irritation;
- ▶ Keep away from children;
- ▶ Use protective gloves/ garments /eye protection /facial protection;
- ▶ If in contact with eyes: wash carefully with water for several minutes. Seek immediate medical advice;
- ▶ If in contact with skin: wash thoroughly with water and soap;
- ▶ Do not breathe dust / vapours;
- ▶ Remove patient to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing;
- ▶ Dispose of content / packaging according to legislation in force.

6. PACKAGING AND VALIDITY

Packaging

- ▶ 25 kg bags on plastified pallets
- ▶ In bulk, for use in silo systems

Validity

Secil Natural Hydraulic Lime must be transported, handled and stored in its original packaging (should only be opened for immediate use), away from humidity and exposure to heat.

In these conditions are respected, it can be stored for a **12 month** limit.

Once the application conditions of our products are beyond our reach, we will not be held responsible for its incorrect usage. It is the client's duty to verify the suitability of the product for the predicted use. In any case, our responsibility is limited to the value of goods supplied. The information shown on this file may be changed without previous notice. In case of doubt, and if you should need any additional information, please contact our technical services.

Draft Version October 2011
TC.E.085.0

Secil Argamassas

Secil Martingança, S.A.
Customer Support: Apartado 2 | 2406 – 909 – Maceira – LRA – Portugal
Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilmartinganca.pt



www.secilmartinganca.pt

Secil NATURAL LIME NHL 3,5

NHL 3,5 - NATURAL HYDRAULIC LIME



DESIGNATION: Secil NATURAL LIME NHL 3,5
REFERENCE STANDARD: EN 459-1:2010

PREDICTED USE: Preparation of binder for mortars, production of other construction products and civil engineering uses.

Produced by Secil Martingança, S.A., whose Quality Management System is certified by APCER with the nº 2003/CEP.2132

Secil Argamassas


Secil Martingança, S.A.
Apoio ao Cliente: Apartado 2 | 2406 - 909 - Maceira - LRA - Portugal
Tel: +351 244 770 220 | Fax: +351 244 777 997 | E-mail: comercial@secilmartinganca.pt



www.secilmartinganca.pt

Anexo II – Ficha Técnica do Metacaulino ARGICAL M 1200 S

ARGICAL-M 1200S



PRODUCT SPECIFICATION
Caractéristiques produit

ARGICAL-M 1200S is an artificial pozzolana (metakaolin). It is obtained by micronizing and calcining a kaolinitic clay from the Charentes basin.
 ARGICAL-M 1200S is a dehydroxylated aluminium silicate. Its general formula is $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. It is an amorphous non-crystallised material, constituted of lamellar particles.
ARGICAL-M 1200S est une pouzzolane artificielle (métakaolin), obtenue par broyage et calcination d'une argile kaolinique du bassin des Charentes.
ARGICAL-M 1200S est un silicate d'alumine déshydroxylé, de composition générale $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. C'est un matériau amorphe, non cristallisé, dont les particules présentent une forme lamellaire

The technical details contained in this data sheet are given in all good faith for indicative purpose only, and do not constitute a guarantee by AGS Minéraux.

Sales are in accordance with our "Conditions of Sale", copies of which will be supplied on request.

Les informations contenues dans ce document sont données à titre purement indicatif. Les valeurs indiquées n'impliquent pas obligation pour le fournisseur. Elles ne constituent en aucun cas une garantie sur le produit et sur ses spécifications.

Seule la fiche de Spécification Contractuelle dans le cadre de nos Conditions Générales de Vente engage notre société auprès des clients.

PRODUCT USE
Additive for concretes, mortars and coatings, made from Portland cement or lime
Domaine d'utilisation
Additif pour bétons, mortiers, revêtements à base de ciment Portland ou de chaux

CHEMICAL ANALYSIS
Analyse chimique

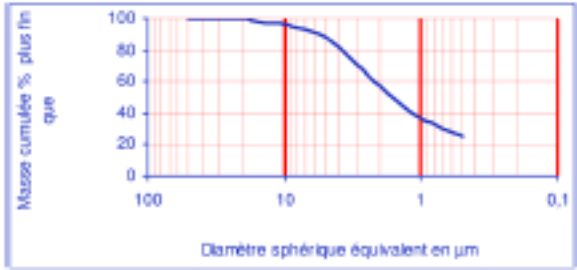
SiO ₂	55 %
Al ₂ O ₃	39 %
K ₂ O + Na ₂ O	1,0 %
Fe ₂ O ₃	1,8 %
TiO ₂	1,5 %
CaO + MgO	0,6 %
	1 %

LOSS ON IGNITION
Perte au feu

TYPICAL PHYSICAL CHARACTERISTICS
Caractéristiques physiques moyennes

pH	6
Pozzolanic index (Chapelle test) / Indice pouzzolanique	1400 mg Ca(OH) ₂ /g
Brightness photovolt blue filter / Blancueur photovolt filtre bleu	74 %
Specific area (BET) / Surface spécifique (BET)	19 m ² /g
Water demand (Marsh cone) / Demande en eau (Cône de Marsh)	1650 g/kg
Specific gravity / Masse spécifique	2,2 g/cm ³
Bulk density / Densité apparente	
Loose / Non tassé	250 kg/m ³
Tamped / Tassé	400 kg/m ³

SIEVE ANALYSIS
Distribution granulométrique – Inférieur à 2 µm : 55%





r3c
05 46 04 17 11
Fax : +33 (0)5 46 04 21 05
www.ags-mineraux.com
commercial@ags-mineraux.com

Revision 4 – 2008/07/24



Anexo III – Ficha Técnica do Superplastificante GLENIUM SKY 617



The Chemical Company

GLENIUM[®] SKY 617

Adjuvante superplastificante, à base de éter policarboxílico. Indicado para a produção de betão pronto, com elevada manutenção da trabalhabilidade e durabilidade

Descrição

GLENIUM[®] SKY 617 é um adjuvante superplastificante de nova geração, com base numa cadeia de éter policarboxílico modificado, indicado para a indústria do betão, com elevada manutenção da trabalhabilidade e durabilidade.

Mecanismo de ação de GLENIUM SKY 617

GLENIUM SKY 617 é um superplastificante com elevada manutenção de trabalhabilidade, com um mecanismo de ação, em que os grânulos de cimento são dispersos, tanto pelo efeito electrostático como, pelo efeito estérico das cadeias laterais hidrofílicas presentes na cadeia polimérica de base. Desta forma, obtém-se uma capacidade de separação e dispersão mais elevadas, em comparação com outros superplastificantes, e ainda uma evidente capacidade de reduzir o conteúdo de água.

O GLENIUM SKY 617 liberta cadeias adicionais de polímeros que evitam a floculação dos grânulos de cimento, sem inibirem a hidratação num determinado período de tempo, em consequência da alcalinidade criada pela pasta de cimento.

Este mecanismo permite:

- Manter um maior tempo de trabalhabilidade;
- Obter maiores resistências mecânicas às primeiras idades, relativamente aos superplastificantes retardadores tradicionais.
- Reduzir o conteúdo de água comparativamente aos superplastificantes tradicionais.

O elevado e constante poder dispersante de GLENIUM SKY 617, permite realizar betões autocompactáveis, betões pós-esforçados, ou até betão préfabricado (em que o requisito manutenção de trabalhabilidade seja uma exigência), sendo a sua principal aplicação a indústria do betão pronto.



Vantagens

- Permite a produção de betão com elevada classe de trabalhabilidade (sem segregação), de baixíssima relação A/C, e fluido, durante o tempo necessário ao transporte e colocação em obra.
- Melhora o acabamento superficial.
- A elevada compactidade obtida no betão produzido, permite entre outros, a obtenção de um material particularmente coeso e com uma performance melhorada, tendo em conta a impermeabilidade aos agentes agressivos externos (cloretos, sulfatos e anidrido carbónico), e uma maior resistência à ação agressiva dos ciclos de gelo-degelo.
- Comparativamente a um superplastificante tradicional retardador (de anteriores gerações), permite aumentar a durabilidade da obra e melhorar sensivelmente os valores de resistências iniciais e finais, retração, aderência às armaduras e impermeabilidade a água.
- O mecanismo de ação único, permite obter uma redução de água superior, relativamente aos superplastificantes tradicionais sulfonados.

Glenium Sky 617 Página 1 de 3

Adding Value to Concrete



The Chemical Company

GLENIUM[®] SKY 617

Rendimento / Dosagem

A dosagem normalmente recomendada é aproximadamente 1,3 Kg por 100 Kg de cimento (ligante). São possíveis dosagens superiores ou inferiores (1 a 1,7 Kg por 100 Kg de cimento (ligante) às indicadas, mediante a realização de ensaios prévios, em função da relação a/c, do tipo de cimento (ligante), da granulometria utilizada, etc.

Embalagem e armazenamento

GLENIUM SKY 617 é fornecido em bidons de 210L, depósitos de 1000L ou a granel. Armazenar em local abrigado, a temperaturas não inferiores a 5°C. No caso de congelamento, aquecer o produto a 30°C e agitar até reconstituir.

Modo de aplicação

O melhor método de utilização é: misturar o cimento, outros ligantes, areia, agregados e a água de mistura até à obtenção de uma mistura homogênea.

O efeito plastificante pode ser maximizado se o GLENIUM[®] SKY 617 for adicionado ao betão com cerca de 70% da água de amassadura já introduzida. Não deve juntar este adjuvante a areia ou agregados secos.

Compatibilidade

Por forma a otimizar situações específicas recomenda-se a utilização dos adjuvantes complementares:

- Introdutor de ar MICRO-AIR 100 para melhorar a resistência aos ciclos de gelo/degelo,
- Microsilica MEYCO MS 610 para betão de alta performance e melhoria da durabilidade em ambientes quimicamente agressivos (classes de exposição tipo 3, 4 e 5 de acordo com ENV 206),
- Agente expansivo RHEOMAC 100 (STABILMAC), para retração compensada,
- Fibras sintéticas MASTERFIBER para prevenir a fissuração por retração na fase plástica,
- Agente de cura MASTERKURE para prevenir a evaporação demasiado rápida da água de mistura.

A cinza volante e escória podem também beneficiar a produção de betão autonivelante e muito coeso. Não é compatível com os adjuvantes RHEOBUILD.

Deve ter-se em conta

- Recomenda-se sempre a realização de ensaios prévios a utilização do adjuvante para ajustar a dosagem ótima.



The Chemical Company

GLENIUM[®] SKY 617

Características técnicas	
Função principal:	Superplastificante / Forte redutor de água
Marcção CE:	Segundo NP EN 934-2 como T 11.1, T 11.2
Aspecto:	Líquido castanho
Densidade relativa (20°C):	1,05 ± 0,02 g/cm ³
pH:	7,3 ± 1,5
Teor em iões cloreto:	< 0,1%
Os dados técnicos aqui apresentados são fruto de resultados estatísticos. Caso se pretendam valores de controlo, podem ser solicitados ao nosso Departamento Técnico.	

NOTA:

A presente Ficha Técnica serve, assim como as demais recomendações e informação técnica, unicamente para a descrição das características do produto, modo de utilização e suas aplicações. Os dados e informações reproduzidos têm por base os nossos conhecimentos técnicos adquiridos através de biógrafos, ensaios de laboratório e através da prática.

Os dados de consumo e dosificação que figuram nesta ficha técnica, são baseados na nossa própria experiência, pelo que são susceptíveis de variações devido a diferentes condições de obra. Os consumos e dosificações reais deverão determinar-se através de ensaios prévios sendo esta responsabilidade do cliente.

Para um acompanhamento adicional, o nosso serviço técnico, está à sua disposição.

BASF Portuguesa, S.A. reserva o direito de modificar a composição dos produtos, sempre e quando estes continuem cumprindo as características descritas na Ficha Técnica.

Outras aplicações do produto que não se enquadrem com as indicadas, não serão de nossa responsabilidade.

Outorgamos garantia em caso de defeito na qualidade de produção dos nossos produtos, ficando excluídas as reclamações adicionais, sendo de nossa responsabilidade tão só a de compensar o valor de mercado da fornecida.

Deve ser tido em conta as eventuais reservas correspondentes a patentes ou direito de terceiros.

Data de emissão 14/02/2011

A presente ficha técnica perde a sua validade com a emissão de uma nova.



Glenium Sky 617 Página 3 de 3

BASF Portuguesa, S.A.

Sede: Rua 25 de Abril, n.º 1

2880-538 PRIOR-VELHO

Tel: 21 949 99 00 – Fax: 21 949 99 4549

Fábrica: Rua de S. Sebastião, 57 – Cabria Figa

2835-047 RIO DE MOURO

Tel: 21 915 85 50 – Fax: 21 915 85 52

Delegação Norte: Rua Manuel Pinto de Azevedo, 628

4100-320 PORTO

Tel: 22 615 98 00 – Fax: 22 617 75 10

www.basf.pt

Anexo IV – Relatório Método B.E.T.

ASAP 2010 V4.00 G Unit 1 Serial # 1006 Page 28

Sample: 000-334 NHL3.5
 Operator:
 Submitter: Prof Isabel Fonseca
 File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-334.SMP

Started: 28-03-12 10:07:42 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 28-03-12 12:34:39 Analysis Bath: 77.35 K
 Report Time: 28-03-12 12:34:39 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 0.3590 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 17.5423 cm³ Cold Freespace: 53.7771 cm³
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20048335 :	5.8428	m ² /g
BET Surface Area:	5.9818	m²/g
Langmuir Surface Area:	8.2274	m ² /g
Micropore Area:	1.2458	m ² /g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	5.9545	m ² /g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	6.9066	m ² /g

Volume

Single Point Total Pore Volume of pores less than 708.7688 A Diameter at P/Po 0.97191977:	0.020380	cm ³ /g
Micropore Volume:	0.000560	cm ³ /g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.038368	cm ³ /g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.038212	cm ³ /g

Pore Size

Average Pore Diameter (4V/A by BET):	136.2801	A
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A):	257.7400	A
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	221.3075	A

ASAP 2010 V4.00 G Unit 1 Serial # 1006 Page 28

Sample: 000-332 Metacaulino
 Operator:
 Submitter: Prof Isabel Fonseca
 File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-332.SMP

Started: 23-03-12 10:19:36 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 23-03-12 13:31:58 Analysis Bath: 77.35 K
 Report Time: 23-03-12 13:31:58 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 0.1549 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 17.1610 cm³ Cold Freespace: 52.1096 cm³
 Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: None

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20045947 :	22.3358	m ² /g
BET Surface Area:	23.1081	m²/g
Langmuir Surface Area:	32.0307	m ² /g
Micropore Area:	3.2993	m ² /g
BJH Adsorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	22.6736	m ² /g
BJH Desorption Cumulative Surface Area of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	32.3240	m ² /g

Volume

Single Point Total Pore Volume of pores less than 663.0402 A Diameter at P/Po 0.96993440:	0.074712	cm ³ /g
Micropore Volume:	0.001325	cm ³ /g
BJH Adsorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.141885	cm ³ /g
BJH Desorption Cumulative Pore Volume of pores between 17.000000 and 3000.000000 A Diameter:	0.141351	cm ³ /g

Pore Size

Average Pore Diameter (4V/A by BET):	129.3267	A
BJH Adsorption Average Pore Diameter (4V/A):	250.3096	A
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A):	174.9182	A

Anexo V – Resistências Mecânicas provenientes das leituras individuais de cada provete nos vários tipos de cura

- Cura Húmida

A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	7 dias			14 dias			28 dias			90 dias		
					Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP	
0,5	0	0	0,5A/L	1A	1,19	1,20	0,06	2,56	2,24	0,31	4,25	4,23	0,22	9,22	9,03	2,36
				1B	1,15			2,21			4,00			8,83		
				1C	1,27			1,94			4,45			9,05		
		0,3	0,5A/L_0,3SP	2A	1,40	1,37	0,03	2,16	2,40	0,21	3,84	3,31	0,54	8,95	8,66	2,42
				2B	1,34			2,49			3,32			8,63		
				2C	1,35			2,55			2,76			8,41		
		0,6	0,5A/L_0,6SP	3A	1,25	1,25	0,08	2,27	2,44	0,14	3,45	3,71	0,46	8,68	8,58	2,50
				3B	1,34			2,51			4,24			8,50		
				3C	1,17			2,53			3,43			8,56		
0,6	0	0	0,6A/L	10A	0,64	0,66	0,01	0,95	0,77	0,15	2,46	2,32	0,18	6,47	6,04	2,58
				10B	0,67			0,71			2,11			5,60		
				10C	0,66			0,66			2,39			6,04		
		0,3	0,6A/L_0,3SP	11A	0,55	0,66	0,10	1,10	1,41	0,27	2,37	2,35	0,05	5,62	5,35	2,55
				11B	0,71			1,61			2,39			5,65		
				11C	0,72			1,52			2,30			4,77		
		0,6	0,6A/L_0,6SP	12A	0,62	0,65	0,04	2,33	1,98	0,30	2,71	2,59	0,10	5,95	6,22	2,41
				12B	0,70			1,79			2,57			6,11		
				12C	0,63			1,81			2,50			6,60		

- Cura Húmida

A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	7 dias			14 dias			28 dias			90 dias		
					Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP	
0,5	2,5	0	0,5A/L_2,5MK	7A	5,59	5,86	0,23	5,37	5,81	1,53	7,36	7,93	1,05	13,22	12,21	0,93
				7B	5,95			7,51			7,29			11,39		
				7C	6,02			4,56			9,14			12,01		
		0,3	0,5A/L_2,5MK_0,3SP	8A	5,20	5,23	0,05	6,94	6,56	0,34	7,80	7,61	0,47	9,09	10,60	1,31
				8B	5,30			6,47			7,07			11,28		
				8C	5,20			6,27			7,97			11,44		
		0,6	0,5A/L_2,5MK_0,6SP	9A	4,44	5,12	0,59	5,86	6,13	0,53	8,48	8,38	0,09	10,64	9,91	0,80
				9B	5,49			5,79			8,32			10,04		
				9C	5,42			6,74			8,32			9,05		
0,6	2,5	0	0,6A/L_2,5MK	16A	2,35	2,58	0,23	3,33	3,30	0,05	3,71	4,27	0,49	7,40	7,67	0,27
				16B	2,58			3,24			4,66			7,69		
				16C	2,81			3,32			4,44			7,94		
		0,3	0,6A/L_2,5MK_0,3SP	17A	2,41	2,54	0,13	3,00	3,60	0,52	4,68	4,27	0,55	7,56	7,35	0,20
				17B	2,56			3,94			4,49			7,17		
				17C	2,67			3,87			3,64			7,32		
		0,6	0,6A/L_2,5MK_0,6SP	18A	2,56	2,42	0,47	3,93	3,89	0,07	4,59	4,40	0,23	7,93	6,78	1,06
				18B	1,90			3,80			4,15			5,86		
				18C	2,81			3,93			4,45			6,55		

- Cura Húmida

A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	7 dias		14 dias		28 dias		90 dias					
					Rc	DP	Rc	DP	Rc	DP	Rc	DP				
0,5	5	0	0,5A/L_5MK	4A	8,62	8,34	0,25	10,21	9,33	0,76	8,84	6,71	2,05	10,70	11,19	0,56
				4B	8,14			8,88			4,75			11,08		
				4C	8,26			8,89			6,55			11,80		
		0,3	0,5A/L_5MK_0,3SP	5A	7,08	7,92	0,73	5,81	7,10	2,93	8,36	7,61	1,34	10,06	12,53	2,14
				5B	8,36			10,45			8,41			13,81		
				5C	8,34			5,03			6,06			13,71		
		0,6	0,5A/L_5MK_0,6SP	6A	8,02	7,42	1,17	9,76	9,61	0,34	7,22	7,77	0,89	12,44	12,83	1,75
				6B	6,07			9,22			8,79			14,74		
				6C	8,17			9,86			7,28			11,30		
0,6	5	0	0,6A/L_5MK	13A	4,19	4,32	0,11	5,45	5,01	0,45	4,50	4,78	0,42	8,87	9,41	0,47
				13B	4,40			4,55			5,26			9,62		
				13C	4,36			5,01			4,59			9,73		
		0,3	0,6A/L_5MK_0,3SP	14A	4,35	4,37	0,15	4,84	4,51	0,34	4,99	5,80	0,72	6,70	7,61	1,20
				14B	4,52			4,54			6,02			8,97		
				14C	4,23			4,16			6,38			7,16		
		0,6	0,6A/L_5MK_0,6SP	15A	3,54	3,93	0,34	5,04	5,09	0,16	5,43	4,86	0,58	7,54	7,98	0,49
				15B	4,12			5,27			4,89			7,90		
				15C	4,14			4,96			4,28			8,50		

- Cura Imersa

					7 dias			14 dias			28 dias			90 dias		
A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	Rc		DP	Rc		DP	Rc		DP	Rc		DP
0,5	0	0	0,5A/L	1A	1,78	1,73	0,05	2,55	2,48	0,17	3,92	3,90	0,03	7,97	7,95	0,37
				1B	1,68			2,61			3,92			7,49		
				1C	1,72			2,28			3,87			8,41		
		0,3	0,5A/L_0,3SP	2A	1,54	1,52	0,04	2,30	2,36	0,08	3,56	3,52	0,28	7,97	7,91	0,30
				2B	1,47			2,34			3,22			7,51		
				2C	1,55			2,46			3,77			8,24		
		0,6	0,5A/L_0,6SP	3A	1,52	1,52	0,01	2,27	2,36	0,08	3,33	3,62	0,31	8,43	8,25	0,18
				3B	1,51			2,42			3,58			8,33		
				3C	1,53			2,39			3,95			8,00		
0,6	0	0	0,6A/L	10A	0,78	0,74	0,04	1,19	1,20	0,06	1,78	1,18	0,94	4,94	5,25	0,48
				10B	0,75			1,15			1,67			4,88		
				10C	0,70			1,27			0,10			5,93		
		0,3	0,6A/L_0,3SP	11A	0,76	0,74	0,03	1,21	1,25	0,08	1,91	1,91	0,02	6,41	6,34	0,05
				11B	0,71			1,19			1,93			6,33		
				11C	0,74			1,34			1,89			6,28		
		0,6	0,6A/L_0,6SP	12A	0,70	0,69	0,03	1,14	1,14	0,07	1,83	1,81	0,02	6,19	6,36	0,12
				12B	0,72			1,21			1,81			6,49		
				12C	0,66			1,07			1,80			6,40		

- Cura Imersa

A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	7 dias			14 dias			28 dias			90 dias		
					Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP	
0,5	2,5	0	0,5A/L_2,5MK	7A	8,70	9,30	0,64	8,85	8,12	1,17	9,26	8,50	0,66	12,87	12,53	0,82
				7B	9,96			8,74			8,13			13,12		
				7C	9,24			6,76			8,11			11,59		
		0,3	0,5A/L2,5MK_0,3SP	8A	8,29	6,89	1,23	7,46	7,37	0,24	9,00	8,86	0,12	10,52	10,63	0,24
				8B	5,97			7,55			8,78			10,46		
				8C	6,41			7,10			8,81			10,91		
		0,6	0,5A/2,5MKL_0,6SP	9A	6,64	6,85	0,21	7,14	7,07	0,10	9,16	9,23	0,11	9,66	9,96	0,32
				9B	6,88			6,95			9,17			10,29		
				9C	7,05			7,12			9,36			9,94		
0,6	2,5	0	0,6A/L2,5MK	16A	3,92	3,88	0,04	3,82	3,85	0,14	5,47	5,00	0,44	6,38	6,37	0,06
				16B	3,87			3,73			4,59			6,42		
				16C	3,84			4,00			4,95			6,30		
		0,3	0,6A/L2,5MK_0,3SP	17A	3,65	3,72	0,10	3,69	3,74	0,05	5,16	5,14	0,02	6,29	6,35	0,17
				17B	3,68			3,80			5,15			6,54		
				17C	3,84			3,73			5,13			6,22		
		0,6	0,6A/L2,5MK_0,6SP	18A	3,74	3,67	0,14	3,19	3,49	0,27	5,97	6,11	0,12	6,01	6,36	0,35
				18B	3,77			3,72			6,17			6,70		
				18C	3,52			3,58			6,19			6,36		

- Cura Imersa

A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	7 dias		14 dias		28 dias		90 dias					
					Rc	DP	Rc	DP	Rc	DP	Rc	DP				
0,5	5	0	0,5A/L_5MK	4A	7,07	6,71	2,13	10,18	9,97	0,19	10,53	10,67	0,69	12,83	12,91	0,20
				4B	4,43			9,86			11,42			12,76		
				4C	8,65			9,87			10,06			13,14		
		0,3	0,5A/L_5MK_0,3SP	5A	6,42	8,07	1,43	9,92	10,14	0,34	9,98	10,47	0,66	12,97	12,75	0,61
				5B	8,97			9,98			11,22			12,06		
				5C	8,83			10,53			10,21			13,23		
		0,6	0,5A/L_5MK_0,6SP	6A	6,86	8,24	1,27	10,26	10,39	0,17	8,75	10,08	1,17	12,95	12,35	0,85
				6B	9,36			10,58			10,92			12,72		
				6C	8,50			10,33			10,58			11,37		
0,6	5	0	0,6A/L_5MK	13A	4,84	5,02	0,16	5,87	6,09	0,22	6,01	6,20	0,65	8,24	8,07	0,22
				13B	5,15			6,32			6,92			8,14		
				13C	5,08			6,08			5,66			7,82		
		0,3	0,6A/L_5MK_0,3SP	14A	4,63	4,53	0,11	4,23	4,96	0,63	5,20	6,32	1,03	6,26	6,92	0,58
				14B	4,55			5,31			6,54			7,14		
				14C	4,41			5,33			7,23			7,35		
		0,6	0,6A/L_5MK_0,6SP	15A	5,42	5,30	0,10	6,46	5,77	0,85	6,88	7,17	0,25	7,29	7,40	0,29
				15B	5,24			4,82			7,30			7,19		
				15C	5,23			6,02			7,34			7,73		

- Cura Standard

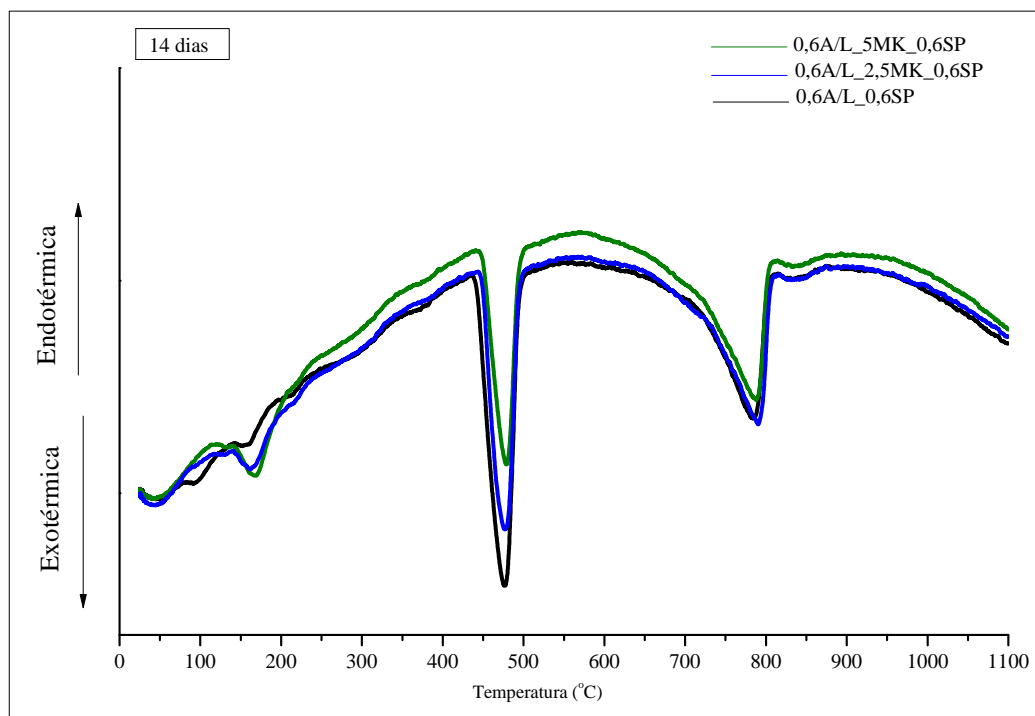
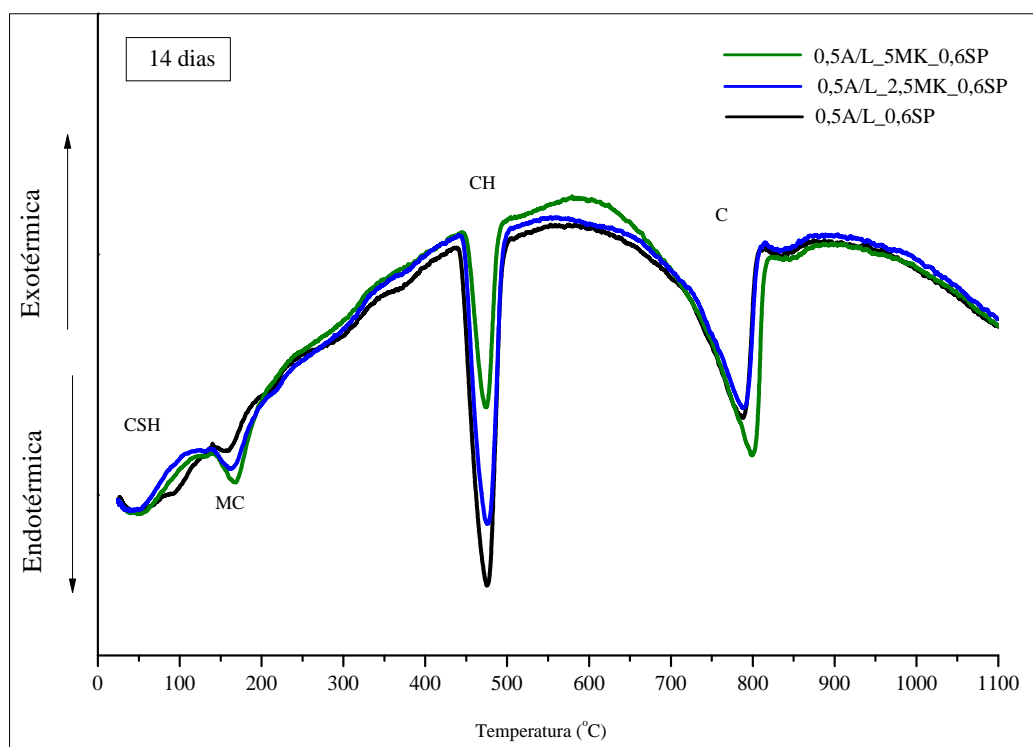
A/L	MK(%)	SP(%)	Identificação	Calda	7 dias			14 dias			28 dias		90 dias			
					Rc	DP		Rc	DP		Rc	DP	Rc	DP		
0,5	5	0,6	0,5A/L_5MK_0,6SP	6A	8,72	9,31	0,54	10,58	10,67	0,30	10,94	12,03	1,00	11,48	12,18	0,65
				6B	9,79			10,43			12,89			12,76		
				6C	9,44			11,01			12,27			12,29		
0,6		0	0,6A/L_5MK	13A	4,86	4,88	0,41	6,02	5,47	1,03	6,74	6,54	0,18	7,10	5,88	1,13
				13B	5,29			6,12			6,43			5,67		
				13C	4,48			4,28			6,44			4,86		

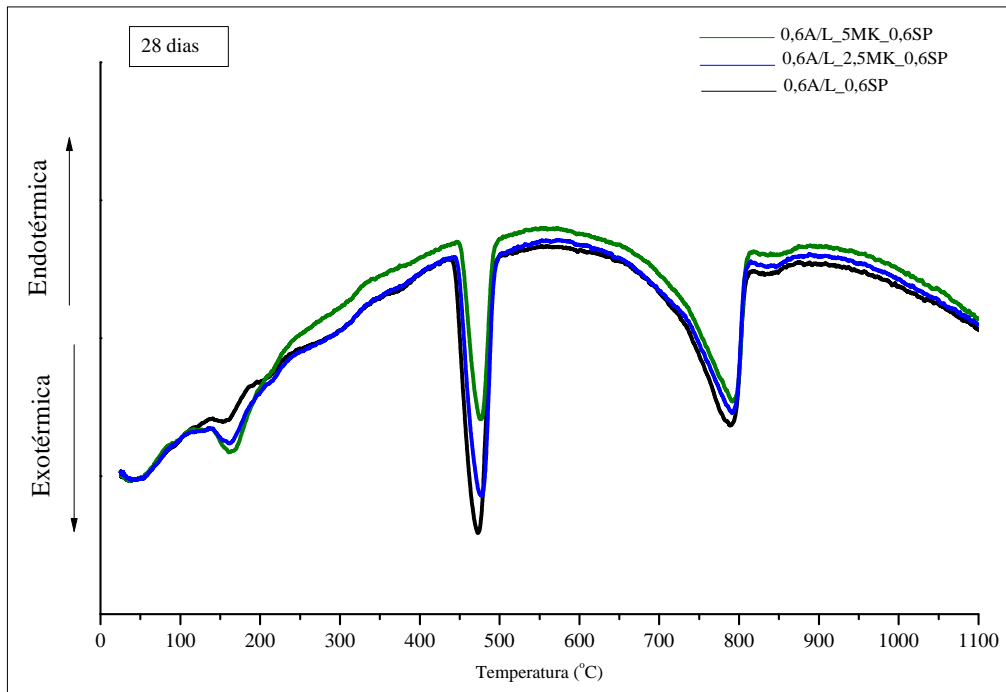
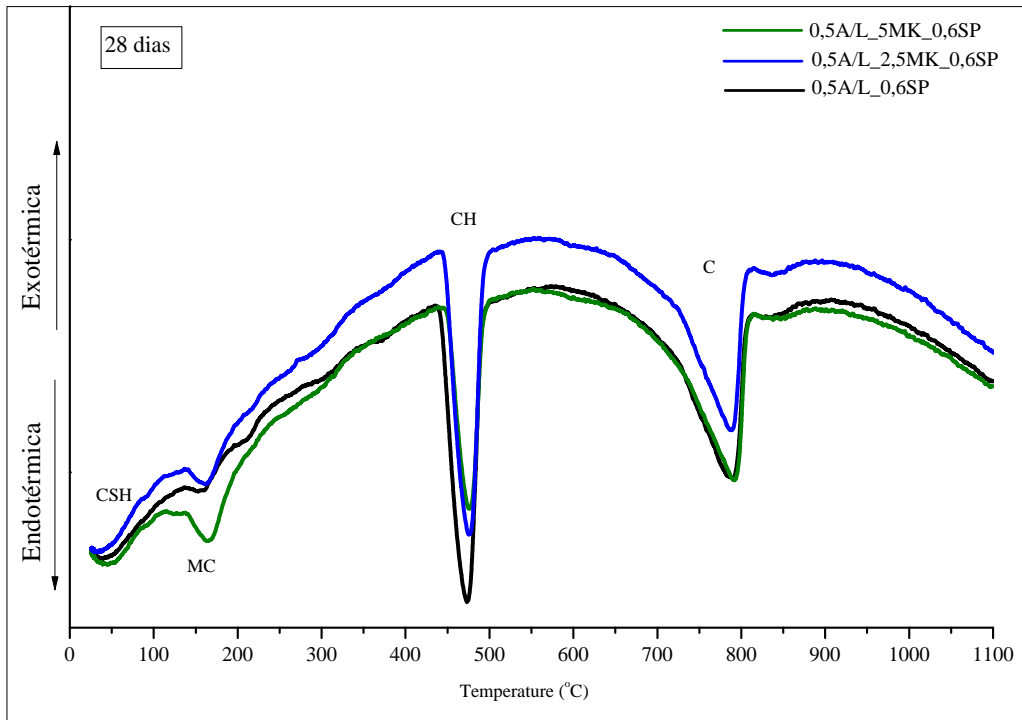
Anexo VI – Valores Individuais das Pesagens, Porosidade Aberta e Massa Volúmica Aparente de cada Provete

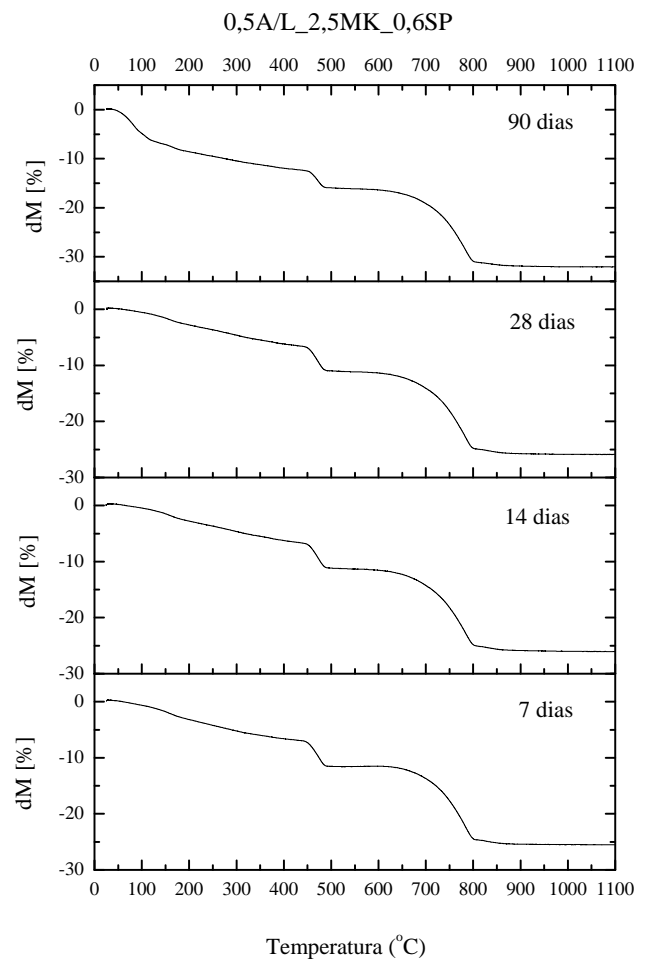
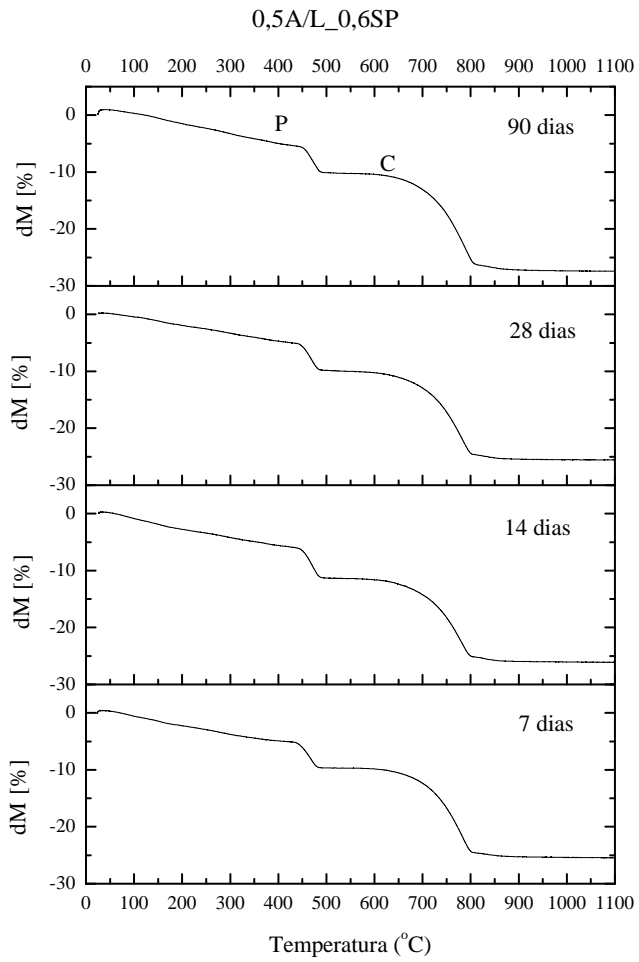
Calda	Provete	m ₀ (g)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	P _{ab} (%)			MVA (kg/m ³)		
					P _{ab}	Média	Desv. Pad.	MVA	Média	Desv. Pad.
1A	0,5A/L	41,45	25,11	57,93	50,22	50,28	0,05	1262,59	1259,38	3,02
1B		53,31	32,27	74,62	50,32			1258,94		
1C		44,33	26,80	62,08	50,31			1256,60		
2A	0,5A/L_0,3SP	41,29	24,75	57,89	50,08	50,17	0,18	1246,32	1242,56	3,68
2B		22,35	13,34	31,38	50,06			1238,97		
2C		48,78	29,30	68,56	50,38			1242,38		
3A	0,5A/L_0,6SP	53,03	31,89	74,03	49,84	49,76	0,07	1258,53	1260,71	2,80
3B		49,67	29,84	69,27	49,71			1259,72		
3C		63,45	38,22	88,43	49,74			1263,87		
7A	0,5A/L_2,5MK	36,96	22,04	50,49	47,55	44,34	3,82	1299,55	1318,08	30,54
7B		56,07	32,53	75,61	45,35			1301,35		
7C		71,13	39,66	92,22	40,11			1353,33		
8A	0,5A/L_2,5MK_0,3SP	37,11	21,30	49,71	44,36	45,67	1,18	1306,17	1290,44	15,24
8B		57,88	33,68	79,05	46,66			1275,74		
8C		34,77	20,21	47,17	45,99			1289,41		
9A	0,5A/L_2,5MK_0,6SP	35,59	20,76	48,37	46,29	46,99	0,66	1288,57	1274,10	12,71
9B		48,13	27,99	66,04	47,08			1264,74		
9C		48,07	28,22	66,10	47,60			1268,99		
4A	0,5A/L_5MK	47,15	28,01	65,33	48,71	48,14	0,79	1263,17	1266,89	7,43
4B		58,96	34,88	81,60	48,46			1262,06		
4C		80,63	47,28	110,50	47,24			1275,44		
5A	0,5A/L_5MK_0,3SP	56,44	33,47	78,50	49,00	48,01	1,27	1253,29	1267,14	16,73
5B		48,62	28,77	67,29	48,46			1262,38		
5C		41,61	24,32	56,68	46,59			1285,73		
6A	0,5A/L_5MK_0,6SP	54,03	31,84	74,67	48,20	48,36	0,22	1261,55	1262,77	9,70
6B		36,65	21,76	50,56	48,29			1273,02		
6C		46,15	27,23	64,04	48,61			1253,74		

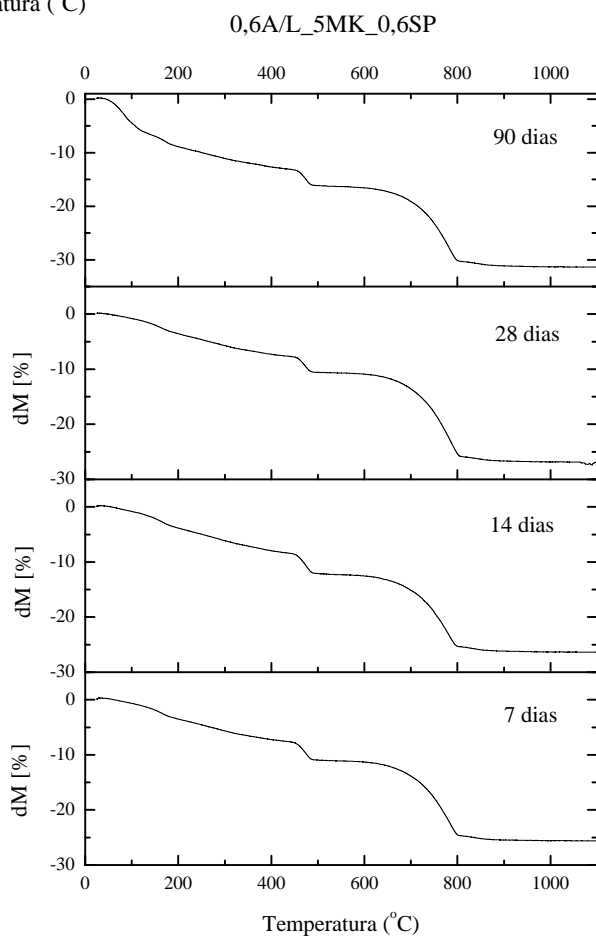
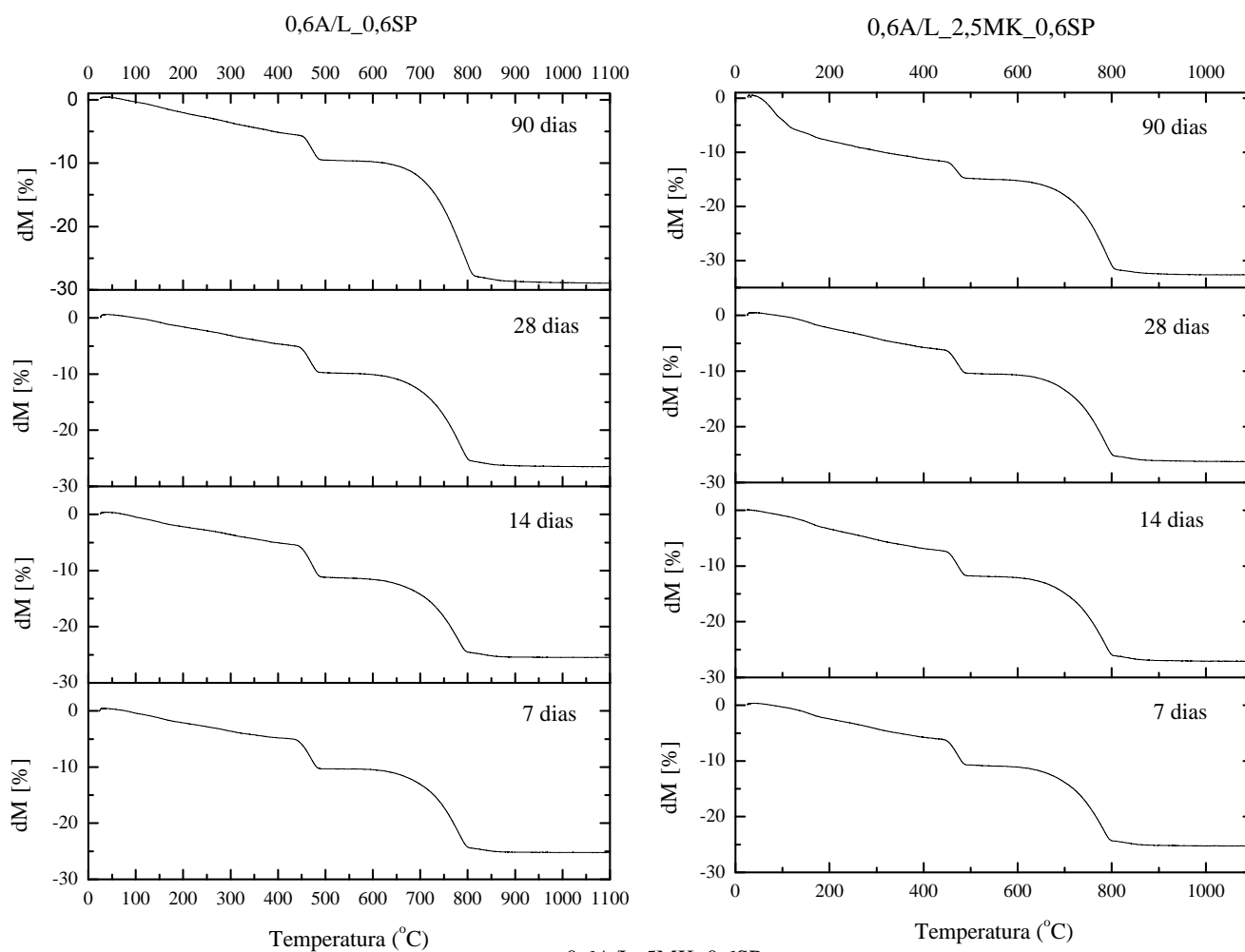
Calda	Provete	m ₀ (g)	m ₁ (g)	m ₂ (g)	P _{ab} (%)			MVA (kg/m ³)		
					P _{ab}	Média	Desv. Pad.	MVA	Média	Desv. Pad.
10A	0,6A/L	43,79	26,51	63,94	53,83	54,28	0,39	1169,90	1153,28	14,61
10B		50,29	30,27	74,28	54,52			1142,50		
10C		45,53	27,47	67,15	54,49			1147,44		
11A	0,6A/L_0,3SP	33,18	20,02	48,44	53,70	54,06	0,32	1167,22	1151,01	14,05
11B		60,48	36,24	89,13	54,17			1143,60		
11C		42,29	25,37	62,39	54,31			1142,22		
12A	0,6A/L_0,6SP	35,67	21,37	51,71	52,87	52,87	0,22	1175,65	1168,99	9,81
12B		33,61	20,05	48,68	52,65			1173,59		
12C		39,81	23,68	58,07	53,09			1157,73		
16A	0,6A/L_2,5MK	40,16	23,94	58,15	52,60	52,22	0,40	1173,84	1176,60	2,39
16B		26,14	15,54	37,73	52,26			1178,05		
16C		26,59	15,71	38,28	51,80			1177,90		
17A	0,6A/L_2,5MK_0,3SP	27,93	16,36	39,86	50,75	51,69	0,88	1188,43	1167,07	18,66
17B		59,42	34,70	85,97	51,80			1158,90		
17C		25,13	14,79	36,56	52,51			1153,89		
18A	0,6A/L_2,5MK_0,6SP	30,53	17,96	44,24	52,16	52,35	0,35	1162,16	1151,94	9,00
18B		38,23	22,30	55,59	52,15			1148,50		
18C		34,39	20,20	50,24	52,75			1145,18		
13A	0,6A/L_5MK	46,27	27,36	67,69	53,12	53,02	0,12	1146,98	1151,46	8,85
13B		53,36	31,72	77,66	52,89			1161,65		
13C		52,26	30,85	76,47	53,06			1145,74		
14A	0,6A/L_5MK_0,3SP	45,28	26,68	66,17	52,89	52,91	0,05	1146,95	1145,16	4,68
14B		52,00	30,55	76,17	52,97			1139,85		
14C		43,91	25,90	64,12	52,88			1148,66		
15A	0,6A/L_5MK_0,6SP	36,11	21,32	52,49	52,55	52,76	0,26	1158,71	1152,87	5,38
15B		35,07	20,66	51,11	52,66			1151,78		
15C		43,53	25,73	63,65	53,06			1148,11		

Anexo VII – Curvas DTA E TGA não apresentadas no texto










Anexo VIII – Análises químicas da NHL3,5 e metacaulino Argical M 1200 S

NHL3,5 (Produtor)			
Composto	(%)	Composto	(%)
CO ₂	25,660	TiO ₂	0,136
Na ₂ O	0,084	MnO	0,017
MgO	1,364	Fe ₂ O ₃	1,218
Al ₂ O ₃	1,840	NiO	-
SiO ₂	5,704	Rb ₂ O	0,003
P ₂ O ₅	0,033	SrO ₂	0,064
SO ₃	1,292	Y ₂ O ₃	0,002
K ₂ O	0,493	ZrO ₂	0,004
CaO	62,073	Cl	0,016


Metacaulino ARGICAL M 1200 S (Gameiro <i>et al.</i>, 2012)	
Composto	(%)
SiO ₂	54,39
Al ₂ O ₃	39,36
Fe ₂ O ₃	1,75
MnO	0,01
MgO	0,14
CaO	0,1
Na ₂ O	-
K ₂ O	1,03
TiO ₂	1,55
P ₂ O ₅	0,06

Anexo IX – Fichas da base de dados JCPDS

05-0586		Wavelength= 1.5405						*		
CaCO ₃	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Calcium Carbonate	3.86	12	0	1	2	.9767	3	1	2	1
	3.035	100	1	0	4	.9655	2	3	2	
	2.845	3	0	0	6	.9636	4	0	4	
Calcite, syn	2.495	14	1	1	0	.9562	<1	0	2	1
	2.285	18	1	1	3	.9429	2	4	1	
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	2.095	18	2	0	2	.9376	2	2	2	1
Cut off: Int.: Diffract. I/ICor.: 2.00	1.927	5	0	2	4					
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51 (1953)	1.913	17	0	1	8					
	1.875	17	1	1	6					
	1.626	4	2	1	1					
	1.604	8	1	2	2					
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}c$ (167)	1.587	2	1	0	10					
a: 4.989 b: c: 17.062 A: C: 3.4199	1.525	5	2	1	4					
α: β: γ: Z: 6 mp:	1.518	4	2	0	8					
Ref: Ibid.	1.510	3	1	1	9					
	1.473	2	1	2	5					
	1.440	5	3	0	0					
	1.422	3	0	0	12					
Dx: 2.711 Dm: 2.710 SS/FOM: F ₃₀ = 57(.0159, 33)	1.356	1	2	1	7					
	1.339	2	0	2	10					
ρ _{calc} : 1.487 η _{ωβ} : 1.659 ε _y : Sign: - 2V:	1.297	2	1	2	8					
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142	1.284	1	3	0	6					
	1.247	1	2	2	0					
	1.235	2	1	1	12					
	1.186	<1	3	1	2					
Color: Colorless	1.179	3	2	1	10					
Pattern taken at 26 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works.	1.172	<1	0	1	14					
CAS #: 13397-26-7. Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba;	1.153	3	1	3	4					
<0.001% Al, B, Cs, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn.	1.142	1	2	2	6					
Other form: aragonite. Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G.,	1.124	<1	1	2	11					
North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD	1.061	1	2	0	14					
Grant-in-Aid (1992). Agrees well with experimental and calculated	1.047	3	4	0	4					
patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were	1.044	4	3	1	8					
observed. Calcite SuperGroup, calcite Group. PSC: hR10. See	1.035	2	1	0	16					
ICSD 16710, 20179, 28827, 18164, 18165 and 18166 (PDF 72-1214	1.023	<1	2	1	13					
and 72-1937); ICSD 73446 (PDF 81-2027); ICSD 79673 (PDF 83-577);	1.011	2	3	0	12					
ICSD 79674 (PDF 83-578). Optical data reference: Dana's	.9895	<1	3	2	1					
System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142. Structural	.9846	1	2	3	2					
reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142.	.9782	1	[1	3	10]				
Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.78.										


 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2


72-0156		Wavelength= 1.54060						C
Ca(OH) ₂	d(A)	Int	h	k	l			
Calcium Hydroxide	4.895	766	0	0	1			
	3.1049	185	1	0	0			
	2.6219	999*	0	1	1			
Portlandite, syn	2.4475	7	0	0	2			
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	1.9221	401	0	1	2			
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.45	1.7926	253	1	1	0			
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)	1.6833	137	1	1	1			
Ref: Petch, H.E., Acta Crystallogr., 14, 950 (1961)	1.6316	12	0	0	3			
	1.5524	19	2	0	0			
	1.4798	93	2	0	1			
	1.4443	96	1	0	3			
Sys.: Hexagonal S.G.: P $\bar{3}m1$ (164)	1.3109	69	2	0	2			
a: 3.5853(7) b: c: 4.895(3) A: C: 1.3653	1.2237	12	0	0	4			
α: β: γ: Z: 1 mp:	1.2066	19	1	1	3			
Ref: Ibid.	1.1735	12	2	1	0			
	1.1412	54	1	2	1			
	1.1385	41	1	0	4			
	1.1247	29	0	2	3			
Dx: 2.258 Dm: ICSD #: 015471								
Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hp5. At least								
one TF missing. Structural reference: Petch, H.E., Acta								
Crystallogr., 14, 950 (1961). Mwt: 74.09. Volume[CD]:								
54.49.								

 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

72-1907					Wavelength= 1.54060					C									
Ca6(Si207)(SiO4)(OH)2					d(A)					d(A)									
Calcium Silicate Hydrate					12.7883	2	0	0	1	3.3942	112	1	0	3					
					6.8571	145	0	1	0	3.3504	185	2	0	1					
					6.6939	154	1	0	0	3.3504		2	0	0					
					6.3941	12	0	0	2	3.3377	187	0	2	1					
					6.2891	2	1	0	1	3.2860	125	0	2	1					
Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated					6.1232	24	0	1	1	3.2728	139	1	1	3					
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 0.52					5.9661	16	0	1	1	3.2488	251	1	2	0					
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					5.6270	127	1	0	1	3.1961	171	0	0	4					
Ref: Safronov, A.N et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 256, 1387 (1981)					4.7804	75	1	1	0	3.1961		2	1	0					
					4.7509	71	0	1	2	3.1685	16	1	1	3					
Sys.: Triclinic S.G.: P1̄ (2)					4.6719	86	1	1	1	3.1445	53	2	0	2					
a: 6.825(2) b: 6.931(1) c: 12.907(5) A: 0.9847 C: 1.8622					4.6053	175	0	1	2	3.1360	39	2	0	1					
α: 90.680(2) β: 97.570(3) γ: 98.180(2) Z: 2 mp:					4.4762	4	1	1	0	3.1222	22	1	2	1					
Ref: Ibid.					4.3785	23	1	1	1	3.0616	578	0	2	2					
					4.3406	70	1	0	2	3.0207	98	2	1	1					
					4.2627	157	0	0	3	2.9991	99	2	1	2					
					4.1942	41	1	1	2	2.9830	473	0	2	2					
					4.0864	30	1	1	1	2.9393	21	1	2	2					
Dx: 2.966 Dm: ICSD #: 020148					3.8736	112	1	1	2	2.9295	30	0	1	4					
					3.8736		1	1	2	2.9295		1	1	3					
					3.8376	37	1	0	3	2.8863	341	1	2	0					
					3.6719	9	0	1	3	2.8596	371	2	1	1					
					3.5706	36	0	1	3	2.8596		1	2	2					
					3.4902	49	1	1	2	2.8238	999*	1	1	4					
					3.4285	201	1	1	3	2.8238		* 2	0	3					
					3.4285		0	2	0	2.8135	844	2	0	2					
										2.7366	356	2	1	2					
Peak height intensity. R-factor: 0.025. C.D. Cell: a=6.931, b=12.907, c=6.825, α=97.57, β=98.18, γ=90.68, a/b=0.5370, c/b=0.5288, S.G.=P-1(2). PSC: aP48. See PDF 29-376. Structural reference: Safronov, A.N et al., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 256, 1387 (1981). Mwt: 534.74. Volume[CD]: 598.78.																			
d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
2.7366		2	1	2	2.1495	74	3	0	1	1.8982	55	2	2	5	1.7030		3	3	2
2.7133	349	0	2	3	2.1417	142	3	1	1	1.8982		2	2	3	1.6969	126	2	0	6
2.7133	349	2	1	3	2.1417		2	1	4	1.8942	51	2	1	5	1.6969		4	1	1
2.6318	373	0	2	3	2.1313	98	0	0	6	1.8942		3	2	3	1.6943	95	2	3	3
2.6318	373	1	2	3	2.1313		0	3	2	1.8874	18	0	3	4	1.6943		3	3	1
2.5902	177	2	2	0	2.1260	65	1	3	2	1.8748	36	3	1	3	1.6921	94	0	4	1
2.5795	126	2	2	1	2.1150	15	1	0	6	1.8748	36	2	1	6	1.6888	52	4	0	1
2.5576	710	0	0	5	2.0971	38	2	2	4	1.8703	62	2	3	3	1.6838	118	1	3	5
2.5512	447	1	2	2	2.0971		3	0	3	1.8703		3	1	2	1.6838		4	1	0
2.5044	14	1	0	5	2.0814	45	0	2	5	1.8616	26	3	2	2	1.6784	102	0	3	5
2.4997	12	2	2	1	2.0762	29	3	1	3	1.8616		1	3	4	1.6731	114	4	0	0
2.4852	87	2	1	2	2.0693	9	1	3	1	1.8387	134	1	2	5	1.6731		2	3	4
2.4852	87	2	0	4	2.0577	46	1	2	4	1.8325	81	0	3	4	1.6688	78	0	4	2
2.4711	140	2	2	2	2.0535	36	3	1	1	1.8269	27	0	0	7	1.6688	78	1	3	5
2.4276	117	2	1	3	2.0535		0	1	6	1.8269		1	0	7	1.6668	67	2	3	2
2.4212	69	0	1	5	2.0432	33	2	2	2	1.8219	106	2	1	6	1.6612	47	1	4	2
2.4016	59	2	1	4	2.0432	33	0	3	3	1.8063	8	3	0	5	1.6612		1	4	2
2.3722	71	0	1	5	2.0370	23	2	1	5	1.7928	35	2	1	5	1.6568	18	3	0	6
2.3722		1	1	5	2.0370		3	1	0	1.7893	36	3	1	5					
2.3346	48	2	2	2	2.0295	22	2	3	0	1.7893		1	2	6					
2.3346		1	1	5	2.0295		1	1	6	1.7848	89	0	2	6					
2.3207	25	1	2	4	2.0235	58	1	3	1	1.7848	89	2	2	5					
2.3015	101	0	2	4	2.0235		3	0	2	1.7791	60	0	1	7					
2.3015		1	2	3	2.0216	59	2	3	1	1.7791		2	3	1					
2.2857	324	1	0	5	2.0216	59	3	1	2	1.7702	85	3	2	1					
2.2857		0	3	0	2.0037	213	2	1	4	1.7702	85	1	1	7					
2.2764	211	2	1	4	1.9998	174	1	2	5	1.7609	16	1	1	7					
2.2659	172	1	3	0	1.9880	90	0	3	3	1.7570	29	3	2	0					
2.2659		0	3	1	1.9880	90	2	3	1	1.7570		2	3	4					
2.2500	116	3	0	1	1.9749	9	1	2	5	1.7508	152	2	3	2					
2.2500		2	2	1	1.9749		3	2	2	1.7508	152	2	2	5					
2.2381	213	2	2	0	1.9654	50	2	3	2	1.7451	95	2	2	4					
2.2381	213	0	3	1	1.9577	55	3	0	4	1.7299	90	0	3	5					
2.2331	186	3	1	1	1.9577		1	0	6	1.7299		3	3	1					
2.2331		3	0	0	1.9531	31	3	2	1	1.7268	59	3	3	0					
2.2232	85	1	3	1	1.9375	164	2	2	4	1.7268	59	3	0	4					
2.2232		1	1	5	1.9375	164	2	2	4	1.7218	93	1	4	0					
2.2010	46	3	0	2	1.9326	119	1	3	2	1.7151	221	2	2	6					
2.1814	120	3	1	2	1.9188	80	2	0	6	1.7151		0	4	0					
2.1814		2	0	5	1.9188	80	1	1	6	1.7056	72	1	4	1					
2.1739	80	0	3	2	1.9116	68	2	0	5	1.7056	72	1	0	7					
2.1643	10	2	2	1	1.9051	30	2	3	2	1.7030	68	2	0	7					



06-0010		Wavelength= 1.54056				
(CaO) _x .SiO ₂ .zH ₂ O	d(A)	Int	h	k	l	
Calcium Silicate Hydrate	12.50	100	0	0	2	
	5.30	10	1	0	4	
	3.07	100	2	2	0	
Tobermorite, syn	2.80	80	4	0	0	
Rad.: Cu λ: 1.54056 Filter: d-sp:	2.40	30b	3	0	8	
Cut off: Int.: I/Icor.:	2.10	30b	0	3	6	
Ref: Taylor, H.F.W., Private Communication	1.83	80	0	3	9	
	1.67	50	4	0	12	
	1.53	20	4	4	0	
	1.40	30	8	0	0	
	1.23	20	2	5	10	
Sys.: Orthorhombic S.G.:	1.17	20	3	1	20	
a: 11.2 b: 7.3 c: 25.0 A: 1.5342 C: 3.4247	1.11	30				
α: β: γ: Z: mp:	1.07	20				
Ref: Ibid.						
Dx: Dm: SS/FOM: F ₁₂ =						
C.D. Cell: a=11.200, b=25.000, c=7.300, a/b=0.4480, c/b=0.2920, S.G.=. Deleted by 19-1364 by mineral maint. Mwt: 0.00. Volume[CD]: 2044.00.						
 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.2						

49-0442		Wavelength= 1.5418					*			
Ca ₃ SiO ₅	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Calcium Silicate	5.956	5	1	1	0	1.987	8	3	3	2
	5.941	2	2	0	1	1.985	2	3	3	0
	5.514	2	1	1	1	1.975	4	6	0	1
	3.887	6	1	1	2	1.943	20	2	2	4
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: d-sp: Diff.	3.867	4	2	0	1	1.933	10	4	0	2
Cut off: 8.9 Int.: Diffract. I/Icor.:	3.548	2	0	2	0	1.838	8	3	3	3
Ref: Mumme, W., Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1995, 145 (1995)	3.531	4	3	1	1	1.829	2	4	0	5
	3.248	2	3	1	0	1.827	5	2	2	3
	3.046	74	2	2	1	1.826	4	6	0	0
	3.029	34	4	0	1	1.774	40	0	4	0
	2.968	23	4	0	2	1.765	77	6	2	2
Sys.: Monoclinic S.G.: Cm (8)	2.784	100	0	0	3	1.647	8	3	3	2
a: 12.2085(7) b: 7.0943(5) c: 9.3071(5) A: 1.7209 C: 1.3119	2.756	85	2	2	2	1.646	4	6	0	5
α: β: 116.158(5) γ: Z: mp:	2.739	44	4	0	0	1.634	40	2	2	5
Ref: Ibid.	2.701	3	3	1	3	1.627	20	4	0	3
	2.691	2	3	1	1	1.547	10	4	0	6
	2.614	68	2	2	1	1.544	20	2	2	4
	2.612	30	4	0	3	1.530	5	4	4	1
Dx: Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 85(.0060 . 59)	2.332	17	2	2	3	1.524	3	8	0	3
	2.318	10	1	1	3	1.522	2	4	4	2
	2.318	4	0	1	1	1.496	26	0	4	3
	2.190	25	4	0	4	1.493	26	6	2	5
	2.190	25	0	2	3	1.489	16	4	4	0
	2.189	25	2	2	2	1.488	25	6	2	1
	2.182	6	3	1	2	1.484	8	8	0	4
	2.176	8	1	3	1	1.467	18	4	4	3
	2.169	9	5	1	3	1.463	2	3	3	5
	2.168	8	4	2	0	1.458	10	8	0	1
	2.103	2	4	2	3	1.434	2	1	1	6
	2.089	2	0	0	4	1.409	2	4	4	1
Alite crystals were extracted from a nodule of cement clinker provided by Dr. Walter Gutteridge, British Cement Association, Wexhem Springs, UK. Cell parameters generated by least squares refinement. Reference reports: a=12.2078(10), b=7.0930(6), c=9.3062(9), β=116.115(6). C.D. Cell: a=11.640, b=7.094, c=9.307, β=109.71, a/b=1.6407, c/b=1.3119, S.G.=Im(8). Unit cell data determined by Rietveld or profile fit analysis. PSC: mC?. To replace 42-551. See ICSD 81100 (PDF 86-402). Mwt: 228.32. Volume[CD]: 723.54.										
d(A)	Int	h	k	l						
1.406	1	8	0	5						
1.396	2	2	2	6						
1.392	12	0	0	6						
1.378	6	4	4	4						
1.370	3	8	0	0						
1.328	2	2	2	5						
1.307	4	4	4	2						
 . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.2										

31-0298		Wavelength= 1.5405							*	
Ca2SiO4	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Calcium Silicate	5.57	4	0	1	1	1.973	25	2	2	2
	4.83	2	1	1	0	1.957	11	0	4	2
	4.77	6	0	2	0	1.856	2	0	3	3
	3.95	10	1	1	1	1.848	3	1	4	2
	3.92	10	0	2	1	1.837	7	0	5	1
Rad.: CuK α λ : 1.5405 Filter: Quartz Mono d-sp: Guinier	3.430	20	0	0	2	1.804	4	1	5	0
Cut off: Int.: Film I/Corr.:	3.230	8	0	1	2	1.791	20	2	3	2
Ref: Regourd et al., Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, 44 (1968)	3.210	25	1	2	1	1.741	15	2	1	3
	2.924	35	1	0	2	1.715	7	0	0	4
	2.884	20	0	3	1	1.687	4	0	1	4
	2.796	100	2	0	0	1.683	3	3	2	1
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pmcn (62)	2.784	20	0	2	2	1.667	6	0	5	2
a: 5.593 b: 9.535 c: 6.860 A: 0.5866 C: 0.7195	2.763	90	1	3	0	1.638	7	3	0	2
α : β : γ : Z: 4 mp:	2.563	4	1	3	1	1.615	14	3	1	2
Ref: Ibid.	2.499	4	2	1	1	1.609	15	3	3	0
	2.493	4	1	2	2	1.604	5	2	4	2
	2.413	20	2	2	0	1.583	11	1	4	3
	2.331	35	0	3	2					
Dx: 3.127 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 85(.0104 , 34)	2.275	30	2	2	1					
	2.251	25	0	4	1					
	2.223	55	0	1	3					
	2.167	7	2	0	2					
Pattern at 1250 C. Prepared from a stoichiometric mixture of colloidal Si O ₂ and pure Ca C O ₃ fired several hours at 1100 C.	2.114	12	2	1	2					
High temperature photograph (1250 C). Phase α 'H. C.D. Cell:	2.089	30	1	4	1					
a=6.860, b=9.535, c=5.593, a/b=0.7195, c/b=0.5866,	2.065	7	1	1	3					
S.G.=Pnam(62). Quartz used as an external stand. PSC: oP28. To	2.061	15	0	2	3					
replace 20-238 and 23-1044. Mwt: 172.24. Volume[CD]: 365.84.	2.008	18	2	3	1					

ICDD . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

46-1045		Wavelength= 1.5405981							*	
SiO2	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Oxide	4.2549	16	1	0	0	1.0149	1	2	2	3
	3.3434	100	1	0	1	.9896	<1	1	1	5
	2.4568	9	1	1	0	.9872	<1	3	1	3
Quartz, syn	2.2814	8	1	0	2	.9783	<1	3	0	4
Rad.: CuK α λ : 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff.	2.2361	4	1	1	1	.9762	<1	3	2	0
Cut off: Int.: Diffract. I/Corr.: 3.41	2.1277	6	2	0	0	.9608	<1	3	2	1
Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid, (1993)	1.9798	4	2	0	1	.9285	<1	4	1	0
	1.8179	13	1	1	2	.9181	<1	3	2	2
	1.8017	<1	0	0	3	.9161	2	4	0	3
	1.6717	4	2	0	2	.9152	2	4	1	1
	1.6591	2	1	0	3	.9089	<1	2	2	4
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154)	1.6082	<1	2	1	0	.9008	<1	0	0	6
a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001	1.5415	9	2	1	1	.8972	<1	2	1	5
α : β : γ : Z: 3 mp:	1.4528	2	1	1	3	.8889	1	3	1	4
Ref: Ibid.	1.4184	<1	3	0	0	.8813	<1	1	0	6
	1.3821	6	2	1	2	.8782	<1	4	1	2
	1.3749	7	2	0	3	.8598	<1	3	0	5
	1.3718	5	3	0	1	.8458	<1	1	1	6
Dx: 2.649 Dm: 2.660 SS/FOM: F ₃₀ = 539(.0018 , 31)	1.2879	2	1	0	4	.8407	<1	5	0	1
	1.2559	3	3	0	2	.8359	<1	4	0	4
sc: $\eta\omega\beta$: 1.544 $\sigma\gamma$: 1.553 Sign: + 2V:	1.2283	1	2	2	0	.8296	1	2	0	6
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954)	1.1998	2	2	1	3	.8254	2	4	1	3
	1.1977	<1	2	2	1	.8189	<1	3	3	0
	1.1839	2	1	1	4	.8117	3	5	0	2
	1.1801	2	3	1	0	.8097	<1	3	3	1
Color: White	1.1529	1	3	1	1					
Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low	1.1406	<1	2	0	4					
temperature quartz. 2 θ determination based on profile fit method.	1.1145	<1	3	0	3					
O2 Si type. Quartz SuperGroup, Class Member. Silicon used as	1.0815	2	3	1	2					
an internal stand. PSC: hP9. To replace 33-1161. Optical data	1.0638	<1	4	0	0					
reference: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.	1.0477	1	1	0	5					
539, 3, 24 (1954). Structural reference: Swanson, Fuyat,	1.0438	<1	4	0	1					
Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954). Mwt:	1.0346	1	2	1	4					
60.08. Volume[CD]: 113.01.										

ICDD . 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Anexo X – Abstract e poster apresentado no Congresso *Materiais 2013***SYMPOSIUM A Raw Materials, Processing and Applications** Poster Presentations**Natural Hydraulic Lime Based Grouts for old Masonry Consolidation***C. Patrício, M. M. R. A. Lima, P. Faria*

ID: OC1FBX

Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa,
Lisbon, Portugalmmal@fct.unl.pt

The developed work derives from the increasing importance that materials used in building rehabilitation have been assuming mainly with regard to masonry consolidation with grouts. The main propose is to study the mechanical and mineralogical characteristics of natural hydraulic lime based grouts, namely the influence of partial substitutions of the lime by a metakaolin (Mk), the water-binder ratio and the percentage of a water reducer. The aim is that the grout can be applied by injection, in order to fill the voids of old thick walls, and present characteristics that are compatible to the old wall materials and physical behavior – in terms of mechanical resistances and water absorption and drying. Natural hydraulic lime grouts can meet some of these requirements but its constitutions have to be optimized. The present work involves various samples of natural hydraulic lime (NHL3.5) based grouts without Mk or with 2,5% and 5% of Mk substituting the lime. The water-binder ratio was 0,5 and 0,6. The water reducer was not used or used with 0,3% and 0,6%. The samples (40mmx40mmx160mm) were subjected to curing process in an environment with 95±5% relative humidity and temperature of 20±3°C. At the ages of 7, 14, 28 and 90 days the compressive resistance of the grouts was determined, followed by several analysis. The hardening process of the grouts was evaluated by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry and termogravimetric analysis (DSC/TGA). The microstructure of each sample and the main phases formed at each age was observed by SEM. The XRD results showed calcite, portlandite and hydrated calcium silicates - tobermorite, stratlingite, tetracalcium aluminate and monocarboaluminate. From 7 to 90 days the main changes were the increase of portlandite and of hydrated calcium silicates - tobermorite, stratlingite. DSC showed portlandite peaks at 450-500°C and calcite at 700-800°C. Stratlingite (180-200°C) appeared almost only for grouts with Mk and increased with higher amount of these artificial pozzolan. For samples with 2,5% and 5% Mk the peak that corresponds to the dehydration of hydrated calcium silicates only appears at 90 days of age (80-100°C). For addition of 2,5% Mk the peak of tetracalcium aluminate is remarkably visible. The use of a lower water-binder ratio increases enormously the compressive resistance of grouts, the use of Mk also increases the compressive resistance particularly at younger ages and that the use of water reducer have no remarkable influence. The increased resistance with Mk is due to the fact that silicates contained in the Mk, reacting with calcium hydroxide and water, produce hydrate calcium silicates that are responsible for strength properties. As grouts with low water content without water reducer do not present enough fluidity in order to perform its correct injection, the use of water reducer seems indispensable.

NATURAL HYDRAULIC LIME BASED GROUTS FOR OLD MASONRY CONSOLIDATION

PATRÍCIO C., LIMA M., FARIAP.

CENIMAT, Department of Materials Science and Department of Civil Engineering, Faculty of Sciences and Technology, NOVA University of Lisbon, 2829-516 Caparica, Portugal

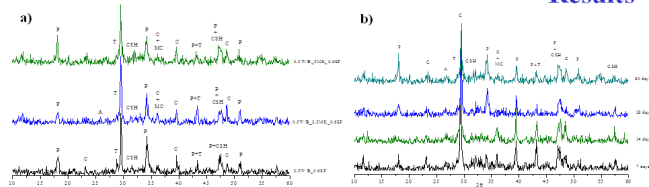
Abstract

Hydraulic grouts are needed for interior old masonry walls consolidation but need to be mechanically, physically and chemically compatible with existent materials. The use of a recently standardized portuguese EN 459-1 NHL3.5 for natural hydraulic lime based grouts may be a possibility. The present work involves the characterization of various grouts with a NHL3.5 for masonry consolidation. Grouts are prepared without or with a metakaolin (2.5% or 5% of Mk) partially substituting the lime, using a water-binder ratio (W/B) of 0.5 or 0.6 and without or with (0.3% or 0.6%) of a water reducer (SP). The grout samples (40mmx40mmx160mm) were subjected to curing process in an environment with 95±5% relative humidity and temperature of 20±3°C. At the ages of 7, 14, 28 and 90 days the compressive resistance and the open porosity were determined followed by several analysis (XRD, DTA/TGA and SEM). Since the grouts need fluidity for its proper application, by injection, the samples with W/B=0.5 without or low % of SP had problems of applicability. It was chosen to realize XRD, DTA/TGA and SEM analysis only for the samples with 0.6% of water reducer.

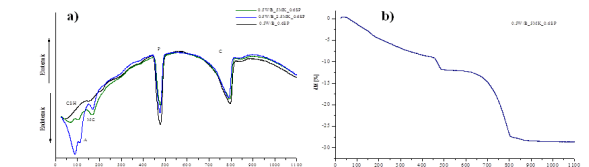
Experimental Procedure



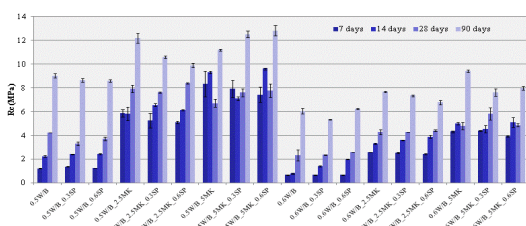
Results



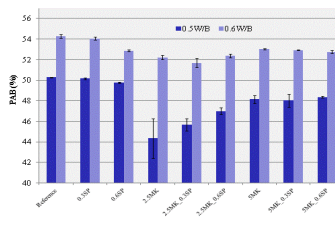
XRD spectra for a) all samples at 90 days of curing; b) 0.5W/B_5MK_0.6SP at all ages



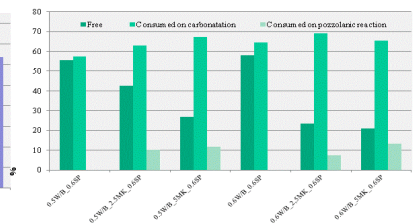
a) DTA curves for all samples at 90 days; b) TGA curve for 0.5W/B_5MK_0.6SP at 90 days



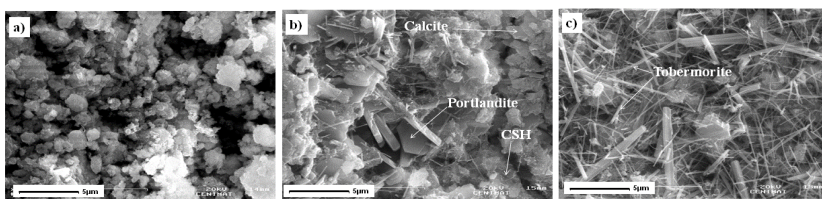
Compressive Strength for all samples at all ages



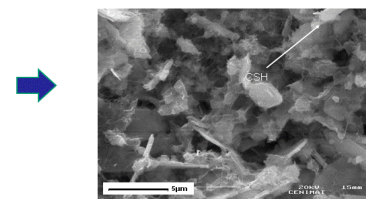
Porosity for samples with 0.5 and 0.6 W/B at 90 days of curing



Content of free and consumed portlandite at 90 days of curing determined by relations between molar mass and mass loss of portlandite and calcite at the respective decomposition T intervals



SEM images of NHL3.5 samples with a) 0%Mk; b) 2.5%Mk; c) 5% Mk and 0.5 w/b at 90 days of curing



SEM image of NHL3.5 sample with 5% Mk and 0.6 w/b at 90 days

Conclusions

The XRD results showed calcite (C), portlandite (P or CH) and calcium silicates hydrated (CSH) - tobermorite (T), tetracalcium aluminate (A) and monocarboaluminate (MC) as the main hydrated phases formed during hardening process. CSH increases with ageing and the content of Mk; tobermorite appears with more intensity in higher Mk grouts and tends to decrease at longer ages. DTA showed portlandite peaks at 450-500°C and calcite at 700-800°C. Lower Mk grouts have a more intense peak corresponding to portlandite decomposition and less intense peak relative to monocarboaluminate. For samples with Mk the peak that corresponds to the dehydration of hydrated calcium silicates only appears at 90 days of age (80-100°C). For addition of 2.5% Mk the peak of tetracalcium aluminate is remarkably visible. As it can be observed in DTA curves, free portlandite content decreases in higher Mk and W/B samples. The same is not visible regarding to portlandite consume in carbonation and pozzolanic reaction, which is higher in grouts without Mk. The use of a lower water-binder ratio increases enormously the compressive resistance of the grouts; the use of Mk also increases the compressive resistance particularly at younger ages; the use of water reducer have no remarkable influence. Contrary to what happens with compressive resistance, porosity is higher in lower Mk grouts and water-binder ratio seems to have no influence on porosity except for 2.5%Mk samples, where it can be observed the lowest values. The increased resistance with Mk is due to the fact that silicates contained in the Mk, reacting with calcium hydroxide and water, produce hydrate calcium silicates that are responsible for strength properties. In grouts without Mk those calcium hydroxide will take time to carbonate.



Acknowledgments:

The authors wish to acknowledge the Strategic Project Pest - C/CTMLA0025/2013 and FCT METACAL Project - PTDC/ECM/10043/2008