

Raquel Ramos Pereira

**INCORPORAÇÃO DO FOSFOGESSO COMO SUBSTITUTO DO GESSO
NATURAL NO PROCESSO DE FABRICO DE CIMENTO PORTLAND**

Lisboa

2010

**INCORPORAÇÃO DO FOSFOGESSO COMO SUBSTITUTO DO GESSO
NATURAL NO PROCESSO DE FABRICO DE CIMENTO PORTLAND**

RAQUEL RAMOS PEREIRA

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa para obtenção do Grau de Mestre em

ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Orientador da faculdade: Professor Doutor João Sotomayor

Orientadores empresariais: Eng.^a Ângela Nunes, Eng.^o Pedro Gago

AGRADECIMENTOS

Este pequeno espaço é dedicado a todas aquelas pessoas que de certa forma contribuíram directa, ou indirectamente para que esta dissertação fosse realizada.

Queria agradecer ao meu orientador da Faculdade, o Professor João Sotomayor, pois sem o seu apoio e preocupação pelo meu futuro este trabalho nunca poderia ter sido realizado.

Em segundo lugar, mas igualmente importante ao meu orientador empresarial, o Engenheiro Pedro Gago, pela paciência, amizade, motivação, orientação e dedicação que me transmitiu ao longo destes meses de trabalho conjunto.

Queria também deixar um grande obrigado à engenheira Ângela Nunes, da Empresa Secil – Outão que sempre acreditou em mim e que sempre teve tempo para me ouvir, orientar e ensinar.

Também gostava de agradecer ao engenheiro Francisco Cortez e ao engenheiro Vítor Vermelhudo da Empresa Secil – Outão pela forma que me acolheram e por sempre me fazerem sentir como parte da equipa.

Gostaria de agradecer aos meus amigos, nomeadamente à Ana Lúcia, à Patrícia e à Sónia pela paciência, carinho e amizade que sempre transmitiram nos bons e maus momentos, durante estes longos meses e que sempre estiveram lá para receber os meus desabafos e me darem um ombro quando mais precisava.

Ao Nuno, que me apoiou nos altos e baixos dos últimos meses e que sempre me ajudou, incentivou, acreditou em mim e que nunca saiu do meu lado por mais difícil que as situações fossem.

Finalmente aos meus pais, que me deram todo o amor, pela paciência, apoio e educação que me deram durante toda a minha vida e ao meu irmão pelo seu carinho e amizade.

A todas essas pessoas deixo aqui o meu sincero agradecimento.

RESUMO

A necessidade de encontrar uma alternativa ao depósito em aterro do crescente volume de resíduos da indústria química produzidos anualmente, associada à insustentabilidade de contínuo consumo de recursos naturais, tornam imperativo o reaproveitamento destes resíduos. Uma das hipóteses com grande potencial de reaproveitamento é a utilização dos resíduos da indústria química no processo de produção de cimento.

Contudo, a utilização destes resíduos na produção de cimento enfrenta os problemas associados às diferenças de características entre estes resíduos e a matéria-prima natural, com consequência no desempenho do cimento.

Na investigação que terminou nesta dissertação, pretendeu-se otimizar a incorporação de fosfogesso em substituição do gesso natural, sem afectar as características do cimento.

A estes cimentos foram realizados diversos ensaios, a partir dos quais foi possível avaliar os efeitos do fosfogesso nas propriedades do cimento, bem como avaliar qual a melhor taxa de substituição do mesmo.

Palavras-Chave: Fosfogesso, Resíduos de Indústria Química, Gesso Natural, Cimento.

ABSTRACT

Recycling chemical industry waste through cement production can be quite an effective alternative to the ongoing growth of waste landfills and the current need to bring to an end the consumption of nature's raw materials.

However, the use of recycled waste materials in cement production can lead to a variety of cement characteristics and performances. That range of performances can be explained by the difference between waste materials and raw materials.

In this investigation various replacement rates of phosphogypsum and natural gypsum were used to optimize the substitution ratio which does not affect cement characteristics. This optimization was determined by conducting several tests with the produced cements and analyzing its effects on their performance.

Keywords: Phosphogypsum, Chemical Waste, Natural Gypsum, Cement.

ÍNDICE DE TEXTO

Agradecimentos	III
Resumo.....	V
Abstract	VII

CAPÍTULO 1 - Introdução

1.1. Justificação	1
1.2. Campo de aplicação	2
1.3. Objectivos	2
1.4. Metodologia	3
1.5. Organização da Dissertação	5

CAPÍTULO 2 - Contextualização da Empresa

2.1. História do Cimento	7
2.2. Secil	8
2.2.1. Secil – Empresa	8
2.2.2. Secil – Outão	9
2.2.2.1. Processo Produtivo	10

CAPÍTULO 3 - Estado da Arte

3.1. Introdução.....	17
3.2. Matérias-Primas do Cimento Portland	18
3.3. Composição e Características da Farinha	19
3.4. Constituintes do Cimento	20
3.4.1. Clínquer do cimento Portland.....	20
3.4.1.1. Compostos do Clínquer Portland	24
3.4.1.2. Influência dos Principais Compostos do Cimento Portland nas Resistências	28
3.4.2. Sulfato de Cálcio	29
3.4.2.1. Gesso Natural.....	29

3.4.2.2. Fosfogesso	30
3.4.3. Outros Constituintes de Cimento Portland	34
3.4.3.1. Escória Granulada de Alto-Forno	34
3.4.3.2. Materiais pozolânicos	35
3.4.3.3. Cinzas Volantes	35
3.4.3.4. Xisto cozido	35
3.4.3.5. Calcário	36
3.4.3.6. Sílica de Fumo	36
3.4.3.7. Constituintes Minoritários	36
3.4.3.8. Aditivos	37
3.5. Cimento	37
3.5.1. Tipos de Cimento Portland	37
3.5.2. Ensaio de Caracterização do Cimento Portland	38
3.5.2.1. Características Químicas	38
3.5.2.2. Características Físicas	43
3.5.2.3. Características Mecânicas	48
 CAPÍTULO 4 - Campanha Experimental	
4.1. Introdução	52
4.2. Metodologia Utilizada na Campanha Experimental	52
4.3. Matérias-primas	53
4.3.1. Colheita e Preparação	53
4.3.2. Caracterização Química	56
4.3.3. Caracterização Física	56
4.4. Formulação dos Cimentos	57
4.4.1. Introdução	57
4.4.2. Balanço Mássico do Cimento	58
4.4.2.1. Balanço Mássico dos Cimentos Padrões	60
4.4.2.2. Balanço Mássico dos Cimentos Experimentais	61
4.5. Caracterização de Cimento	62
 CAPÍTULO 5 - Apresentação e análise de resultados	
5.1. Introdução	67

5.2. Fosfogesso	67
5.2.1. Caracterização Física.....	67
5.2.2. Caracterização Química	68
5.3. Gesso	72
5.3.1. Caracterização Física.....	72
5.3.2. Caracterização Química	72
5.4. Clínquer	72
5.4.1. Caracterização Física.....	72
5.4.2. Caracterização Química	73
5.5. Cimentos	74
5.5.1. Caracterização Física.....	74
5.5.2. Caracterização em Estado Fresco	75
5.5.2.1. Introdução.....	75
5.5.2.2. Água de Pasta, Tempo de Presa e Expansibilidade	75
5.6. Caracterização em Estado endurecido	78
5.6.1. Introdução.....	78
5.6.2. Resistências à Flexão	78
5.6.3. Resistências à Compressão.....	79
5.6.4. Variações Dimensionais e Mássicas	84
CAPÍTULO 6 - Conclusões e Propostas de Trabalhos Futuros	
6.1. Considerações Finais	89
6.2. Conclusões Gerais	89
6.3. Propostas de trabalhos futuros	90
Referências Bibliográficas	93
Anexo I.....	99
Anexo II.....	101
Anexo III.....	105
Anexo IV	101

Anexo V	107
Anexo VI	109
Anexo VII	111
Anexo VIII	113
Anexo IX	115

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 - Ensaio realizados pela Secil - Outão - Controlo da Qualidade.....	16
Quadro 3.1 - Principais óxidos presentes do cimento Portland.	22
Quadro 3.2 - Designação dos constituintes do clínquer Portland.....	24
Quadro 3.3 – Limites normativos de resíduo insolúvel para cada tipo de cimento.....	39
Quadro 3.4 – Limites normativos de perda ao fogo de cada tipo de cimento.....	40
Quadro 3.5 – Limites normativos de teor de sulfatos (expresso em SO ₃) de cada tipo de cimento ...	41
Quadro 3.6 – Limites normativos de expansibilidade os cimentos	45
Quadro 3.7 – Limites normativos de expansibilidade os cimentos	46
Quadro 3.8 - Analogia normativa.	47
Quadro 3.9 - Distribuição granulométrica.....	48
Quadro 3.10 - Classe de resistência do cimento segundo a NP EN 197-1:2001.....	50
Quadro 4.1 - Ensaio de Caracterização Química.....	56
Quadro 4.2 - Ensaio de Caracterização Física	56
Quadro 4.3 - Cimentos mais comuns de serem produzidos	57
Quadro 4.4 - Resistências dos diversos cimentos.	58
Quadro 4.5 - Limites Normativos segundo a NP EN 197-1:2001.	59
Quadro 4.6 - Grupo de controlo da campanha experimental (para diferentes percentagens de SO ₃). 61	
Quadro 4.7 - Primeiro grupo experimental desta campanha (para diferentes percentagens de SO ₃). 61	
Quadro 4.8 – Segundo grupo experimental (para diferentes percentagens de SO ₃)	62
Quadro 4.9 - Terceiro grupo experimental (para diferentes percentagens de SO ₃)	62
Quadro 5.1 – Resíduo, humidade e pH da mistura utilizada	67
Quadro 5.2 - Análise química aos elementos maiores do fosfogesso.....	69
Quadro 5.3 - Análise química clássica do fosfogesso	70
Quadro 5.4 - Resumo das fases presentes nas amostras de Fosfogesso	71

Quadro 5.5 - Características do gesso de produção	72
Quadro 5.6 - Análise por XRD – Método de Rietveld ao clínquer utilizado para esta campanha experimental	73
Quadro 5.7 – Características físicas para o grupo de controlo	74
Quadro 5.8 – Características físicas para o primeiro grupo experimental	74
Quadro 5.9 – Características físicas para o segundo grupo experimental	74
Quadro 5.10 - Características físicas para o terceiro grupo experimental.....	75
Quadro 5.11 – Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o grupo de controlo (GP)	75
Quadro 5.12 – Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o primeiro grupo experimental (FG)	76
Quadro 5.13 – Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o segundo grupo experimental (25%FG + 75% GP).....	76
Quadro 5.14 - Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o terceiro grupo experimental (50%FG + 50% GP).....	76
Quadro 5.15 – Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do grupo de controlo (GP)	78
Quadro 5.16 – Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 1ºgrupo experimental (FG) .	78
Quadro 5.17 – Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 2ºgrupo experimental (25%FG+75%GP).....	78
Quadro 5.18 - Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 3ºgrupo experimental (50%FG+50%GP).....	78
Quadro 5.19 – Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do grupo de controlo (GP)	79
Quadro 5.20 – Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 1ºgrupo experimental (FG)	79
Quadro 5.21 – Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 2ºgrupo experimental (25%FG+ 75% GP).....	79
Quadro 5.22 - Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 3ºgrupo experimental (50%FG+50%GP).....	79
Quadro 5.23 - Resistências médias esperadas para o segundo dia de hidratação	84

Quadro 5.24 – Variação dimensional e mássica aos 28 dias dos cimentos do grupo de controlo (GP)	84
.....	84
Quadro 5.25 – Variação dimensional e mássica aos 28 dias dos cimentos do 1ºgrupo experimental (FG)	84
.....	84
Quadro 5.26 – Variação dimensional e mássica aos 28 dias dos cimentos do 2ºgrupo experimental (25%FG+75%GP)	84
.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fluxograma seguido na campanha experimental.....	4
Figura 1.2 - Metodologia seguida.....	5
Figura 2.1 - Diagrama do processo de fabrico de cimento	10
Figura 2.2 – Britador (Secil-Outão)	11
Figura 2.3 - Zona de alimentação do britador (Secil – Outão).....	12
Figura 2.4 - Hangar polar de marga (Secil - Outão).....	12
Figura 2.5 - Silo de Calcário (Secil - Outão).....	12
Figura 2.6 - Moagem de cru (Secil-Outão).....	13
Figura 2.7 - Forno W8 da Secil - Outão	14
Figura 2.8 - Moagem de Cimento.....	14
Figura 2.9 - Controlo de processo.....	15
Figura 3.1 - Identificação da composição ideal para um cimento Portland no diagrama ternário	20
Figura 3.2 - Reacções ocorridas no interior do forno em função da temperatura.	21
Figura 3.3 - Clínquer á saída do forno	21
Figura 3.4 - Esquema de reacções do processo produtivo.....	23
Figura 3.5 - Representação esquemática dos principais componentes do clínquer de cimento Portland,	25
Figura 3.6 - Fotomicrografia de um clínquer	25
Figura 3.7 – Esquema do processo produtivo do Ácido Fosfórico.....	31
Figura 3.8 - Processo de Produção do Ácido Fosfórico.....	31
Figura 3.9 - Pilhas de fosfogesso ao ar livre	33
Figura 3.10 - Saco de areia normalizada	49
Figura 4.1 - Figura ilustrativa de uma pilha de fosfogesso	53
Figura 4.2 - Moinho de gesso pequeno. (Laboratório LCQO).....	54

Figura 4.3 – Moinho de gesso grande. (Laboratório (LCQO)	55
Figura 4.4 - Compactação	64
Figura 4.5 – Aplicação das pancadas	64
Figura 4.6 - Medição do espalhamento (d').....	65
Figura 4.7 - Preparação dos provetes de argamassa normalizada	65

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 - Constituintes do Betão	18
Gráfico 3.2 - Representação do peso de cada componente no clínquer.....	26
Gráfico 3.3 - Variação com o tempo, da resistência à compressão de pastas dos principais componentes puros do cimento Portland.....	28
Gráfico 3.4 - Influência da adição de gesso de acordo com o seu teor de SO ₃	34
Gráfico 5.1 - Determinação quantitativa das fases mineralógicas da amostra 1 de fosfogesso	70
Gráfico 5.2 - Determinação quantitativa das fases mineralógicas da amostra 2 de fosfogesso	70
Gráfico 5.3 - Determinação quantitativa das fases mineralógicas da amostra 3 de fosfogesso	71
Gráfico 5.4 – Constituição mineralógica do clínquer utilizado nesta campanha experimental.....	73
Gráfico 5.5 - Tempo de presa para os vários valores SO ₃	77
Gráfico 5.6 - Tempo de Presa para os vários valores SO ₃	77
Gráfico 5.7 - Resistência à compressão para um teor de SO ₃ de 1,56%	80
Gráfico 5.8 - Resistência à compressão para um teor de SO ₃ de 1,73%	80
Gráfico 5.9 - Resistência à compressão para um teor de SO ₃ de 2,00%	81
Gráfico 5.10 – Resistência à compressão para os vários valores de SO ₃ para os 28 dias.....	81
Gráfico 5.11 - Comportamento mecânico do cimento de controlo com uma taxa de sulfatos de 2,00%	83
Gráfico 5.12 - Comportamento mecânico do cimento do segundo grupo com uma taxa de sulfatos de 2,00%.....	83
Gráfico 5.13 - Comportamento dimensional dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,56%	85
Gráfico 5.14 - Comportamento mássico dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,56%	85
Gráfico 5.15 - Comportamento dimensional dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,73%	86
Gráfico 5.16 - Comportamento mássico dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,73%	86
Gráfico 5.17 - Comportamento dimensional dos cimentos com um teor de sulfatos de 2,00%	87
Gráfico 5.18 – Comportamento mássico dos cimentos com um teor de sulfatos de 2,00%	87

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- Al_2O_3 – Óxido de Alumínio (Alumina)
CDAC – Centro de Desenvolvimento e Aplicações de Cimento
 $^{\circ}\text{C}$ – Graus centígrados
CaO – Óxido de Cálcio (Cal)
 C_3S – Silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
 C_2S – Silicato bicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)
 C_3A – Aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)
 $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$ - Etringite ($3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
 C_4AF – Alumino ferrato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_3$)
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Portlandite
CEM – Denotação do cimento dentro de conformidade segundo a norma NP EN 197-1:2001
DRX – Difraccção de raio-X
FRX – Fluorescência de raio-X
 Fe_2O_3 – Óxido de Ferro
FG - Fosfogesso
GP – Gesso de Processo
 K_2O – Óxido de Potássio
LCQO – Laboratório de Controlo e Qualidade do Outão
MQAS - Manual de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança
MgO – Óxido de Magnésio
 Na_2O – Óxido de Sódio
PFCQ- Programa de Formação Continuada de Quadros na Secil
 SiO_2 - Dióxido de Silício (Sílica)
 SO_3 – Trióxido de Enxofre

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. JUSTIFICAÇÃO

As actividades industriais têm como resultado a produção de vários resíduos que, não sendo devidamente acondicionados, podem provocar problemas, ambientais e de saúde pública.

Nos dias que correm, os resíduos que provêm das diversas indústrias químicas tem uma cotação muito negativa para a opinião pública e para a sociedade em geral, sociedade esta que cada vez está mais sensível para questões ambientais e para a forma de como as empresas pretendem consumir estes resíduos, questões que há uns anos atrás não estariam tanto nas preocupações diárias dos cidadãos.

Sendo assim é de responsabilidade de todos pensar nas diversas formas de resolver essa questão sem prejudicar o meio ambiente e de maneira rentável com, se possível, o melhor aproveitamento dos possíveis potenciais desses mesmos resíduos, como é o caso dos combustíveis alternativos, já com um grande papel no reaproveitamento energético e com provas dadas a nível industrial.

Nessa linha de ideias e perante o panorama actual de eliminação dos resíduos, surgiu a necessidade de se estudar soluções para o fosfogesso, resíduo que surge do processo produção do ácido fosfórico, principal componente de fertilizantes fosfatados, que se encontra depositado em grandes áreas a céu aberto próximas das fábricas.

O manuseio e a disposição inadequadas do fosfogesso podem provocar sérios riscos ao meio ambiente, tais como: contaminações de lençóis de água, do solo superficial e do subsolo, ocasionadas pela lixiviação dos metais pesados e de substâncias ácidas proveniente do material.

Para se ter noção dos números que toda esta operação envolve, para cada tonelada de ácido fosfórico produzido, resultam cerca de 4,5 toneladas de fosfogesso, que hoje em dia não têm qualquer tipo de aproveitamento industrial, ou mesmo qualquer tipo de reciclagem.

1.2. CAMPO DE APLICAÇÃO

Esta dissertação e as conclusões dela resultantes podem ser aplicadas a qualquer empresa cimenteira que pretenda uma solução para o problema que os resíduos possam causar. Convém notar que a aplicabilidade do processo industrial terá sempre de ser ajustado ao controlo operacional de cada realidade.

1.3. OBJECTIVOS

Em sentido mais lato, o primeiro objectivo passa pela utilização e valorização de um resíduo de uma indústria química noutra indústria ou seja, pretende-se criar uma consciencialização para uma filosofia de reciclagem nos vários compostos que resultam da actividade que a nossa sociedade inevitavelmente produz.

Particularmente, a indústria cimenteira ao utilizar estes compostos, incorporando-os no processo de fabrico, faz com que não seja necessário o gasto financeiro de produtos primários e consequentemente, aumenta a competitividade das empresas portuguesas no mercado nacional e internacional.

Um dos objectivos inerentes nesta dissertação é a recuperação ambiental dos terrenos afectados pela exposição do fosfogesso e consciencialização ambiental.

Tendo em conta os objectivos o trabalho resume-se as seguintes etapas:

- Elaboração de uma pesquisa e análise bibliográfica das potencialidades do fosfogesso utilizadas no mercado nacional;
- Avaliação das condições do fosfogesso escolhido para este trabalho académico;
- Caracterização química (DRX, FRX e análise clássica);
- Caracterização mineralógica;
- Preparação de misturas com diferentes teores de sulfatos (expresso em percentagem de SO_3);
- Optimização a nível de resistências e tempos de presa dos cimentos produzidos;
- Avaliação das resistências as idades requeridas em norma NP EN 197-1:2001;
- Validação do trabalho académico por comparação com o cimento resultante do processo de fabrico.

1.4. METODOLOGIA

Tratando-se de uma dissertação intimamente ligada a um ambiente fabril, surgiu a oportunidade de se conduzir o estudo numa cimenteira portuguesa de renome internacional, que em Portugal está representada por três empresas de fabrico de cimento (Secil – Outão, empresa na qual se realizou este trabalho universitário, Maceira - LIZ, e Cibra – Pataias).

A metodologia seguida para a realização deste trabalho de investigação e que levou à escrita da presente dissertação teve como primeira etapa a recolha de informação através de uma pesquisa bibliográfica. Pretendeu-se obter uma perspectiva global do estado do conhecimento, adquirir conhecimentos necessários para a planificação e correcta execução da campanha experimental e ganhar sensibilidade para a análise dos resultados dos ensaios.

A segunda etapa consistiu na preparação de um plano de ensaios a partir dos elementos bibliográficos referentes a normas e ensaios normalizados de cimentos. No plano de ensaios, foram definidos em detalhe os ensaios a realizar e as normas a seguir. Constaram ainda, no plano de ensaios, as quantidades de materiais necessárias para a realização da campanha experimental, assim como a planificação da execução dos ensaios e monitorização dos resultados.

Preparado o plano de ensaios, na terceira etapa procedeu-se à realização da campanha experimental com uma primeira fase de realização de ensaios de caracterização do fosfogesso e do gesso utilizado no processo cimenteiro que serviram de ponto de partida para a segunda fase com a produção dos diferentes cimentos e realização de ensaios sobre a argamassa normalizada no estado fresco e no estado endurecido, tendo em vista a optimização dos respectivos cimentos nas propriedades de tempos de presa e das resistências mecânicas conforme esquematizado no fluxograma na Figura 1.1. A campanha experimental decorreu no laboratório do Centro de Desenvolvimento e Aplicações de Cimento (CDAC), da empresa Secil S.A..

FLUXOGRAMA

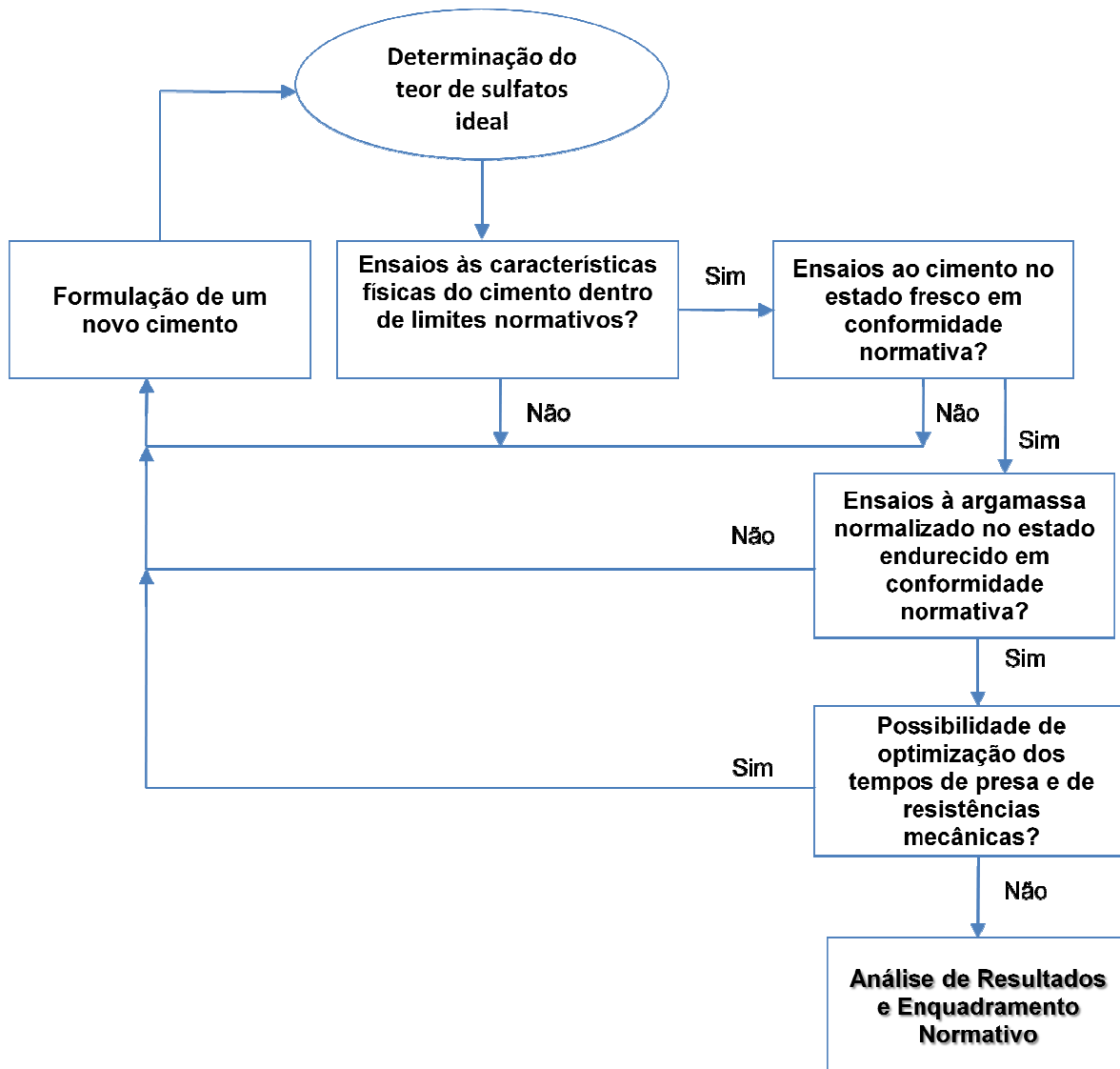


Figura 1.1 - Fluxograma seguido na campanha experimental

Numa quarta etapa, procedeu-se ao tratamento e análise conjunta dos resultados. Compararam-se e estudaram-se os resultados obtidos para as diferentes argamassas realizadas, comparando-se as diferenças de desempenho que se obteve cada uma delas.

Por fim, a última etapa deste trabalho de investigação consistiu na redacção do presente texto pretendendo-se compilar e organizar todas as informações, análises, discussões e conclusões.

Esquemáticamente o caminho traçado para este trabalho pode ser analisado na Figura 1.2:

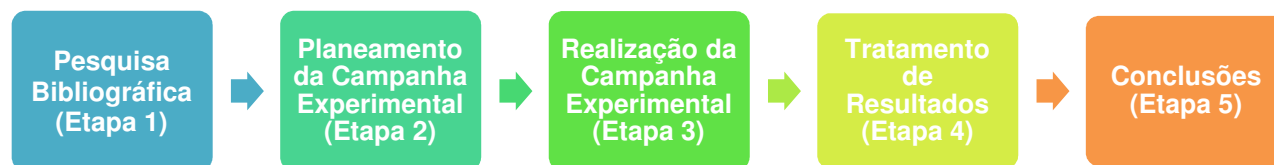


Figura 1.2 - Metodologia seguida

1.5. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A presente dissertação encontra-se organizada segundo capítulos. Para além deste capítulo de apresentação, onde se expõem os seus objectivos científicos ao mesmo tempo que se pretende enquadrar a investigação realizada com o, cada vez mais importante conceito de desenvolvimento sustentável, este trabalho encontra-se organizado da seguinte forma:

Capítulo 2 – faz-se uma breve contextualização da empresa onde o presente trabalho académico foi realizado, assim como uma ligeira apresentação do processo produtivo do cimento e também uma breve referência à história e importância do cimento na economia mundial.

Capítulo 3 – faz-se um levantamento do estado da arte com a descrição da composição do cimento e diversos termos úteis para a inteira compreensão da presente dissertação, fazendo ainda referência às adições utilizadas no cimento e também ao fosfogesso, produto que se pretende ser substituto ao regularizador de presa do gesso.

Capítulo 4 – é apresentado toda a campanha experimental com a descrição e ilustração dos ensaios realizados sobre as adições ao clínquer, cimento no estado fresco e no estado endurecido; é também apresentado o cálculo da composição dos vários cimentos realizados com o fosfogesso e com gesso natural;

Capítulo 5 – é dedicado à apresentação, na forma de tabelas e gráficos, dos resultados finais dos ensaios descritos no capítulo 4 e à sua análise e discussão, pretendendo-se tirar conclusões sobre a influência da substituição do fosfogesso pelo gesso natural nas características do cimento Portland.

Capítulo 6 – é avaliado o cumprimento dos objectivos inicialmente estipulados e é finalizado com a apresentação de propostas de futuro desenvolvimento em trabalhos de investigação, tendo em vista o esclarecimento de dúvidas pendentes e o aprofundamento do conhecimento na área da utilização de resíduos da indústria química no processo produtivo de cimento.

Para finalizar este trabalho acadêmico ainda se inclui a bibliografia que serviu de referência e os anexos referenciados ao longo do mesmo.

CAPÍTULO 2

CONTEXTUALIZAÇÃO DA EMPRESA

2.1. HISTÓRIA DO CIMENTO

A palavra cimento, deriva do latim CAEMENTUM e significa “material com propriedades hidráulicas que lhe confere propriedades de um ligante, que misturado com a água endurece, tanto ao ar como na água” (Sousa Coutinho, 1997).

A História do cimento remonta ao antigo Egipto, onde era utilizado um material feito de gesso calcinado como aglomerante. Entre os gregos e romanos, eram usados solos vulcânicos das proximidades de Pozzuoli ou da ilha de Santorini, que endureciam depois de misturadas com água.

Em 1756, o inglês *John Smeaton* criou uma mistura resistente através da calcinação de calcários argilosos e moles. Esse é o marco da criação do cimento artificial.

Em 1824, o construtor, *Joseph Aspdin*, patenteia o processo de fabrico de um ligante hidráulico à base de uma mistura de calcário e argila, moídos e calcinados, que depois de misturado a água e seco, produzia um material muito rígido, tanto quanto as pedras naturalmente empregadas na construção. A este produto, ele chamou de “cimento Portland”, em homenagem à ilha de Portland, local onde existiam rochas semelhantes a esse cimento. Desde então, esse é o principal tipo de cimento utilizado.

Em 1845, *Henry Le Chatelier*, publica a obra “*Investigações Experimentais sobre o fabrico dos Aglomerados*” e são publicadas as primeiras regras de controlo de qualidade do produto (na Alemanha).

Em 1904, são publicadas as primeiras normas para o cimento, em Inglaterra. (Programa de formação Continuada de Quadros na Secil)

De seguida, segue-se uma breve explicação do processo produtivo a fim de se poder entender melhor onde esta dissertação irá actuar.

2.2. SECIL

2.2.1. Secil – Empresa

A Secil foi constituída por escritura pública a 27 de Julho de 1918, tendo a sua constituição sofrido uma alteração em 2000.

A Secil lidera um grupo de empresarial com actividades operacionais em Portugal, Espanha, França, Tunísia, Angola, Líbano, e Cabo Verde destacando-se a produção de cimento através das suas subsidiárias, nas fábricas do Outão, Maceira, Pataias, Sibline (Líbano), Gabès (Tunísia) e Lobito (Angola), bem como a produção e comercialização de betão, agregados e exploração de pedreiras, através das suas subsidiárias, cujas participações se encontram concentradas, essencialmente, nas *sub-holding* SECIL Betões e Inertes, SGPS, S.A., constituída em 29 de Março de 2000.

Embora o núcleo central da sua actividade seja a produção e comercialização de cimento, a Secil integra também, actualmente, um conjunto de 30 empresas que operam em áreas complementares, desde a fabricação e comercialização de materiais de construção, passando pela exploração de pedreiras, pela concepção e implementação de projectos industriais, bem como pelo desenvolvimento de soluções do domínio da preservação do ambiente e da utilização de resíduos como fonte de energia.

Actualmente o grupo emprega 2 769 pessoas no conjunto de todas as áreas de actividade. A comercialização e distribuição dos produtos são realizadas pelos departamentos comerciais respectivos, um pouco por todo o mundo.

Neste momento a Secil tem o controlo de 35% do mercado nacional, produzindo cerca de 3 milhões de toneladas de cimento por ano, somando a produção anual das três fábricas.

Os principais accionistas da Secil são a SEMAPA – Sociedade de Investimentos e Gestão, SGPS,S.A. e a CRH plc, cujas participações no capital social são respectivamente de 46,97% e de 45,13%. A SEMAPA é uma holding cotada na Bolsa de Valores de Lisboa, cujo accionista maioritário é a família Queiroz Pereira, com fortes tradições nas actividades industriais e financeiras portuguesas. Com sede na Irlanda, a CRH plc é um grupo internacional de materiais de construção que se encontra representado em 23 Países. Tanto a SEMAPA como a CRH têm representantes na Comissão Executiva.

2.2.2. Secil – Outão

O complexo fabril do Outão (Setúbal) integra uma das maiores fábricas de cimento existentes em Portugal. Já na década de 70, dispunha de 6 fornos em laboração, com uma produção diária de 1.000 toneladas de cimento Portland.

Passaram já mais de 80 anos desde a criação da Secil e quase 100 anos desde a instalação no Vale da Rasca, junto à foz do rio Sado, do primeiro forno para produção de cimento.

Instalada no vale que separa as formações calcárias da serra da Arrábida das formações argilo-calcárias que se estendem até Setúbal, a Fábrica da Rasca dispunha das matérias-primas necessárias e de fáceis acessos por terra e por mar. Factores decisivos para que, no início do século, um pequeno grupo de engenheiros belgas e portugueses se tivessem lançado na construção de uma fábrica de cimento naquele local.

A fábrica de cimento no Outão teve origem em 1906 com o arranque do primeiro forno, e em 1918 é vendida e forma-se a Companhia Geral de Cal e Cimento.

Em 1925 são alugadas as suas instalações à **Sociedade de Empreendimentos Comerciais e Industriais Limitada**, criando-se assim a marca SECIL.

Em 1931 arrancou o primeiro forno rotativo do Outão e em 1976, devido à crise do petróleo, foi necessário mudar o processo produtivo de via húmida (em que toda a homogeneização e cozedura de dava em fase líquida, fazendo com que os gastos energéticos fossem enormes) para via seca. Arrancando assim com o primeiro forno de via seca (forno VIII) que ainda está em funcionamento. Em 1984 arranca o segundo forno de via seca (forno IX).

São estes dois fornos que possuem uma produção anual superior a 2.000.000 toneladas dos vários tipos de cimento cinzento. Todo o processo de fabrico no Outão é feito por via seca, o que, aliado à possibilidade das suas linhas de fabrico poderem queimar carvão, fuelóleo, gás e "pet-coke" e combustíveis alternativos, lhe dá grande flexibilidade, permitindo a optimização do consumo energético e a obtenção de excelentes índices de consumo de combustíveis por tonelada de cimento produzida.

A localização privilegiada da fábrica do Outão permite que tenha aí dois cais acostáveis, dotados de meios autónomos de carga e descarga simultâneas.

No domínio da embalagem, dispõe de modernos sistemas de ensacamento e de empacotamento plastificado (no que foi pioneira em Portugal), estando equipada para efectuar a paletização automática e o posterior carregamento para camião ou navio.

No domínio ambiental, entre outras actividades, foi desenvolvido em colaboração com as autoridades ambientais públicas e privadas um programa de recuperação paisagística e repovoamento florestal e zoológico, tendo-se já plantado mais de 900.000 plantas, criadas nas estufas existentes nesta fábrica.

No início de 1999 obteve a Certificação Ambiental pela Norma ISO 14001, sendo a quarta entre mais de 330 fábricas de cimento a laborar em toda a Europa, volta a constituir um marco na história da Secil e desta unidade fabril.

2.2.2.1. Processo Produtivo

A fábrica do Outão dedica-se à produção de clínquer e de cimento através de um conjunto de operações apresentadas no esquema abaixo apresentado:

ESQUEMA DO PROCESSO DE FABRICO

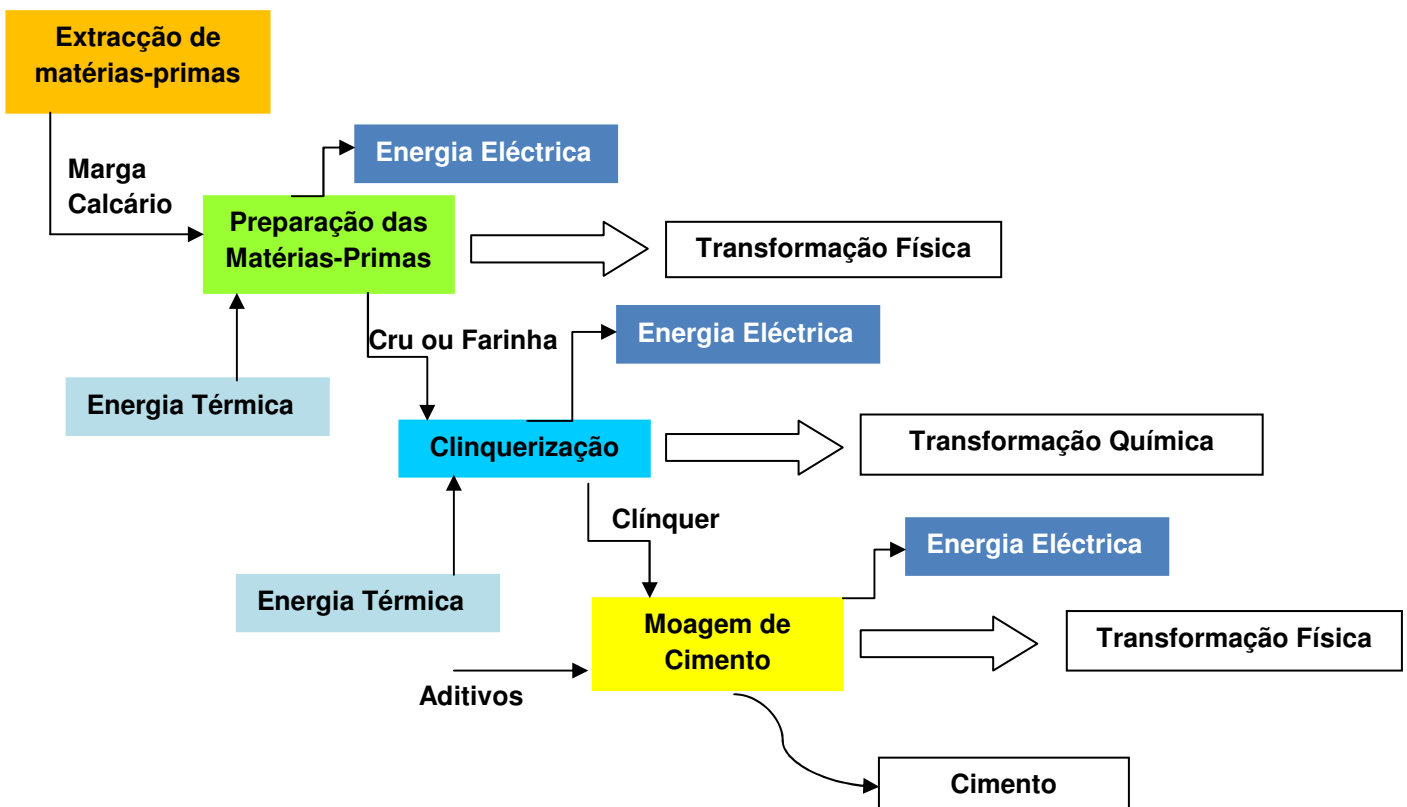


Figura 2.1 - Diagrama do processo de fabrico de cimento (vd. Anexo I)

EXTRACÇÃO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A extracção das matérias-primas é feita a céu aberto, sendo o desmonte feito por explosão. A pedreira está dividida por um vale em duas zonas distintas e denominadas: pedreira do calcário e pedreira da marga.

As duas pedreiras têm características geológicas diferentes nomeadamente:

- pedreira de calcário – é constituída principalmente por uma única camada de material de cor variável e muito dura que aparece por vezes cristalizada. O seu teor em CO_3^{2-} varia entre, 70% e 100%.
- pedreira da marga – é constituída por material menos duro do que o calcário, apresentando por vezes bolsas de argilas. O seu teor em CO_3^{2-} varia entre, 30% e 70%.

O material resultante dos rebentamentos (com um tamanho que ronda o 1m^3) é conduzido a um britador (vd. Figura 2.2 e Figura 2.3) que reduz o tamanho do material para uns centímetros. De seguida, estes são conduzidos para a armazenagem, que para o calcário é feito num silo (vd. Figura 2.5) e para a marga é feito num hangar polar (vd. Figura 2.4).



Figura 2.2 – Britador (Secil-Outão)



Figura 2.3 - Zona de alimentação do britador (Secil – Outão)



Figura 2.4 - Hangar polar de marga (Secil - Outão)



Figura 2.5 - Silo de Calcário (Secil - Outão)

As matérias-primas principais e as matérias-primas de correção (areia e óxido de ferro) são doseadas por balanças automáticas, face à qualidade do produto pretendido, e de seguida são conduzidas para um móido vertical de mós, para que se realize a moagem de cru (vd. Figura 2.6).



Figura 2.6 - Moagem de cru (Secil-Outão)

Desta operação de moagem obtém-se o cru ou farinha com composições e granulometria especificadas.

Nestes movimentos de material moído, dentro dos moinhos, utiliza-se os gases de escape dos fornos, fazendo assim o reaproveitamento do calor latente dos gases para secar o material moído.

CLINQUERIZAÇÃO

É durante o processo de cozedura, também conhecido por clinquerização, que se dão as reacções entre os diferentes elementos das matérias-primas.

A Secil – Outão possui duas linhas de produção. Cada linha possui, uma torre de ciclones (constituída por 4 andares de ciclones), onde o crú entra em contacto com os gases de combustão em contra-corrente e onde ocorrem as primeiras reacções químicas. De seguida o crú já pré-aquecido até aproximadamente 900°C entra no forno tubular rotativo, montado segundo uma inclinação de 3,5% e com uma velocidade de rotação entre 1,5 e 2,5 rpm (vd. Figura 2.7).

Nestes fornos realizam-se as últimas reacções químicas de formação do clínquer, cujas temperaturas atingem os 1450°C (temperatura de clinquerização).

Na extremidade inferior do forno, introduz-se o combustível. Neste momento a Secil tem licença ambiental para utilizar combustíveis banais, como por exemplo o carvão, fuelóleo e coque de petróleo mas também possui licença para utilizar combustíveis alternativos como por exemplo, farinhas e gorduras animais, RDF's, *chips* de pneu, *fluff* e outros tecidos vegetais. (Programa de Formação Continuada de Quadros na Secil)



Figura 2.7 - Forno W8 da Secil - Outão

ARREFECIMENTO, MOAGEM E EXPEDIÇÃO DO CIMENTO

Após terminar o processo de clínquerização no forno, o clínquer entra no arrefecedor planetário de satélites, posicionados na extremidade inferior do forno, a aproximadamente 1200/1300°C, sendo arrefecido até aos 150/200°C. Este arrefecimento tem de se realizar o mais rapidamente possível com a finalidade de não se inverter o sentido das reacções químicas de formação dos silicatos tricálcicos e bicálcicos (C_3S e C_2S), preservando assim a hidraulicidade dos materiais.

Com este processo termina a operação de arrefecimento. O clínquer é moído com gesso para lhe regular o tempo de presa e outros aditivos consoante o tipo de cimento que se pretende (p.e. pozolanas, escórias de alto-forno e cinzas volantes), num moinho de bolas (vd. Figura 2.8)



Figura 2.8 - Moagem de Cimento

Cada tipo de cimento tem um silo próprio de onde parte para ser ensacado, a granel ou em sacos de 1000Kg (*big bags*).

Na Secil – Outão são produzidos cimentos do tipo CEM I 52,5R, CEM I 42,5R, CEM II/A – L 42,5R, CEM II/B – L 32,5N e CEM IV / A (V) 32,5R e todos estes cimentos estão conforme a norma NP EN 197-1:2001.

CONTROLO DE QUALIDADE DO PROCESSO FABRIL

Todo o processo fabril desde as pedreiras até à expedição é controlado através da sala de controlo onde se pode observar todo o perímetro da fábrica e medir as emissões e o controlo das temperaturas do forno.

O controlo da qualidade do produto fabricado pela Secil – Outão está conforme as normas aplicadas à indústria cimenteira, nomeadamente a *NP EN 197-1 – “Cimento Parte I: Composição, Especificações E Critérios De Conformidade para Cimentos Correntes”*.

O controlo de processo é feito maioritariamente pelo robot, no Laboratório de Controlo de Processo e Qualidade do Outão (vd Figura 2.9).



Figura 2.9 - Controlo de processo

Para alguém da norma acima referida, os cimentos produzidos têm de cumprir uma serie de requisitos nomeadamente:

Quadro 2.1 - Ensaio realizados pela Secil - Outão - Controlo da Qualidade

Material	Características	Objectivos
Clínquer	%Perda ao fogo % Cal Livre Composição Química	Conforme especificações do cliente
Cimento Expedido	%Perda ao fogo % Resíduo insolúvel % Cal Livre Composição Química Constituintes Finura Tempos de Presa Expansibilidade Resistências mecânicas (2, 7 e 28 dias) Cr (VI) livre	NP EN 197 – 1 NP EN 197 – 10

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3.1. INTRODUÇÃO

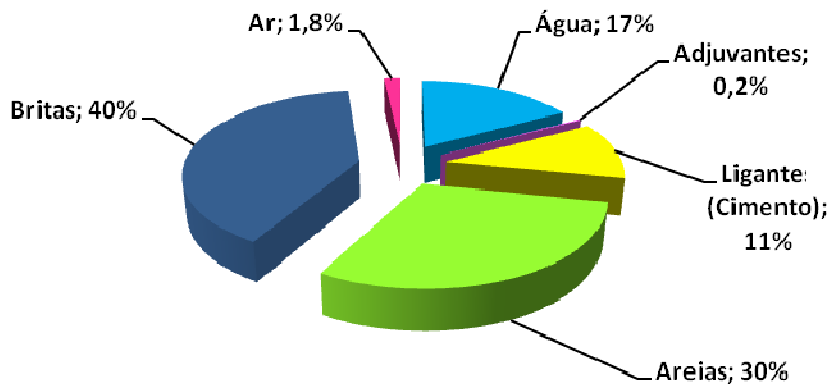
Neste capítulo, pretende-se definir e explicar todos os conceitos fundamentais para a compreensão desta dissertação. Com este capítulo pretende-se também realizar uma revisão bibliográfica do estado da arte, tanto para o gesso utilizado geralmente no processo de fabrico do cimento como para o fosfogesso com aplicações na área dos cimentos.

Em primeiro lugar é importante referir alguns conceitos, que são geralmente utilizados na indústria cimenteira, por vezes, indiscriminadamente mas que não tem o mesmo significado, a argamassa de cimento e o betão.

Entende-se por argamassas de cimento todo e qualquer material formado por uma mistura de cimento, água e agregados finos cuja dimensão máxima é inferior a 4mm.

O betão de ligante hidráulico é todo e qualquer material formado por uma mistura de cimento, agregados finos e grossos e água podendo conter adjuvantes (materiais plastificantes que reduzem a necessidade de adicionar água) adiões e ultra finos. (Materiais de Construção I, Instituto Superior Técnico).

Para se ter uma percepção mais real da composição do betão, apresenta-se um gráfico de percentagem média em volume dos constituintes do betão (expressos em percentagens mássicas).

Gráfico 3.1 - Constituintes do Betão¹

É na produção de cimento que este trabalho académico recai, sendo necessária então a apresentação dos constituintes do cimento e a sua origem e propriedades.

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS DO CIMENTO PORTLAND

O cimento utilizado na construção, nos dias de hoje como já foi explicado, é uma mistura de clínquer com gesso e outros materiais. O clínquer é obtido por processos químicos com a ajuda de temperatura, isto é, uma rocha artificial obtida por reacções químicas entre matérias-primas principais bem doseadas, nomeadamente, marga e calcário.

As reacções químicas promovidas pela temperatura são essencialmente no estado sólido, predominantemente difusivas. Como as reacções em fase sólida são relativamente lentas a temperatura assume um papel muito importante na formação dos componentes principais do clínquer.

Por vezes é necessário utilizar outros materiais para corrigir a ausência de algum componente (materiais correctores nomeadamente óxido de ferro e sílica).

MATÉRIAS-PRIMAS PRINCIPAIS

Marga

A marga é um tipo de calcário contendo 30 a 70% de argila. A Marga é uma rocha sedimentar classificada como “Detrítica / Carbonatada” cuja aparência é uma cor desde muito clara a cinzenta escura, acastanhada, avermelhada.

¹ Programa de Formação Continuada de Quadros na Secil

Calcário

O calcário é uma rocha sedimentar que contém minerais com quantidades acima de 30% de carbonato de cálcio (aragonite ou calcite). Quando o mineral predominante é a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ou $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) a rocha calcária é denominada calcário dolomítico.

MATÉRIAS-PRIMAS DE CORRECÇÃO

Atendendo a que na natureza os materiais atrás indicados têm características químicas muito diversas é na maior parte das vezes, necessário utilizar materiais de correcção naturais ou artificiais, nomeadamente:

- Areia (adicionada quando existe carência de sílica).
- Minérios e resíduos de ferro (adicionada quando existe carência de ferro).
- Minérios e resíduos de alumina (adicionada quando existe carência de alumina).

3.3. COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA FARINHA

Depois de doseadas, as matérias-primas e as matérias correctoras são moídas em conjunto. O resultado desta moagem dá-se o nome de farinha ou crú. É fácil de entender que a qualidade do crú está intimamente ligada à qualidade das matérias-primas, tanto das principais como das de correcção. Existem inúmeros factores que se têm de ter em conta quando se trata da qualidade da farinha e da qualidade da clinquerização, nomeadamente:

- Composição química do crú;
- Finura da moagem;
- Homogeneidade das matérias-primas e grau de clinquerização;
- Presença de elementos menores;
- Proporção e composição das fases líquidas que surgem durante a cozedura.

A correcta mistura das matérias-primas (vd. Figura 3.1) faz com que a composição do cimento Portland possua as características hidráulicas necessárias para a conformidade do cimento produzido em fábrica.

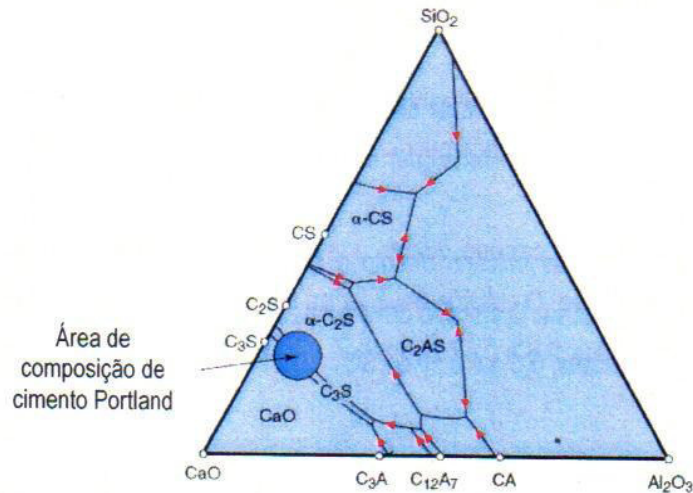


Figura 3.1 - Identificação da composição ideal para um cimento Portland no diagrama ternário (Programa de formação continuada de quadros)

A boa cozedura do crú não depende só da correcta composição do mesmo, mas também da reactividade das matérias-primas usadas, reactividade essa que depende essencialmente do tamanho do grão, da natureza mineralógica, do estado e actividade no momento em que se dá a reacção. [Programa de Formação Continuada de Quadros na Secil]

3.4. CONSTITUINTES DO CIMENTO

3.4.1. Clínquer do cimento Portland

O clínquer é um produto artificial resultante de uma série de reacções químicas promovidas pelas altas temperaturas no forno, seguidas de um arrefecimento que permite obter uma composição mineralógica adequada [Joana de Sousa Coutinho].

Os componentes das matérias-primas sujeitos a essas temperaturas reagem entre si e transformam-se em outros compostos, tal como esquematizado no diagrama da Figura 3.2.

Em virtude desses fenómenos químicos, os produtos das reacções ao arrefecerem aglomeram-se e formam nódulos, cujas dimensões podem variar entre 2 e 20 mm como representado na Figura 3.3 [CDAC].

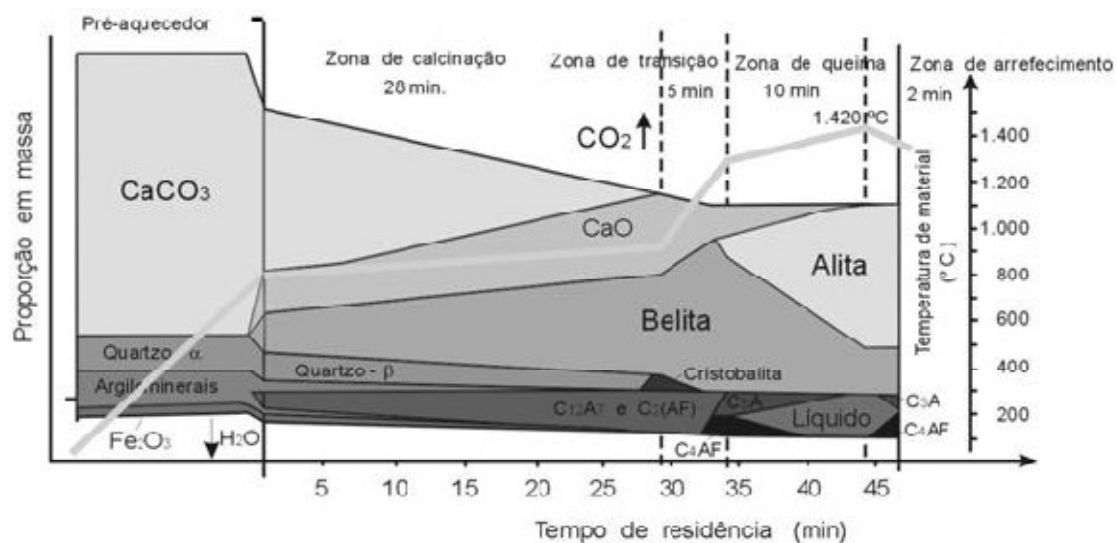


Figura 3.2 - Reações ocorridas no interior do forno em função da temperatura. (Peter C. Hewlett, 1998)



Figura 3.3 - Clínquer à saída do forno [CDAC]

A ação da temperatura sobre as matérias-primas promove reações químicas que levam à formação dos componentes principais do cimento Portland, os quais cristalizam em elementos mais ou menos individualizados.

Visto que a denominação utilizada na indústria cimenteira é muito específica, sendo somente utilizada nesta indústria, achou-se pertinente esclarecer como a denominação dos constituintes do cimento são referidos ao longo deste trabalho académico.

Quadro 3.1 - Principais óxidos presentes do cimento Portland. (Sousa Coutinho, 1997)

	Óxidos	Designação	Representação	% Ponderal
Principais	CaO	Cal	C	60 a 68%
	SiO ₂	Sílica	S	17 a 25%
Secundários	Al ₂ O ₃	Alumina	A	2 a 9%
	Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro	F	0,5 a 6%
	MgO	Magnésio	M	0,1 a 4%
	SO ₃	Trióxido de Enxofre		1 a 3%
	Na ₂ O	Alcalis	N	0,5 a 1,5%
	K ₂ O		K	

Esquemáticamente pode-se resumir assim as transformações sofridas pelas matérias-primas pela acção da temperatura até a obtenção do clínquer:

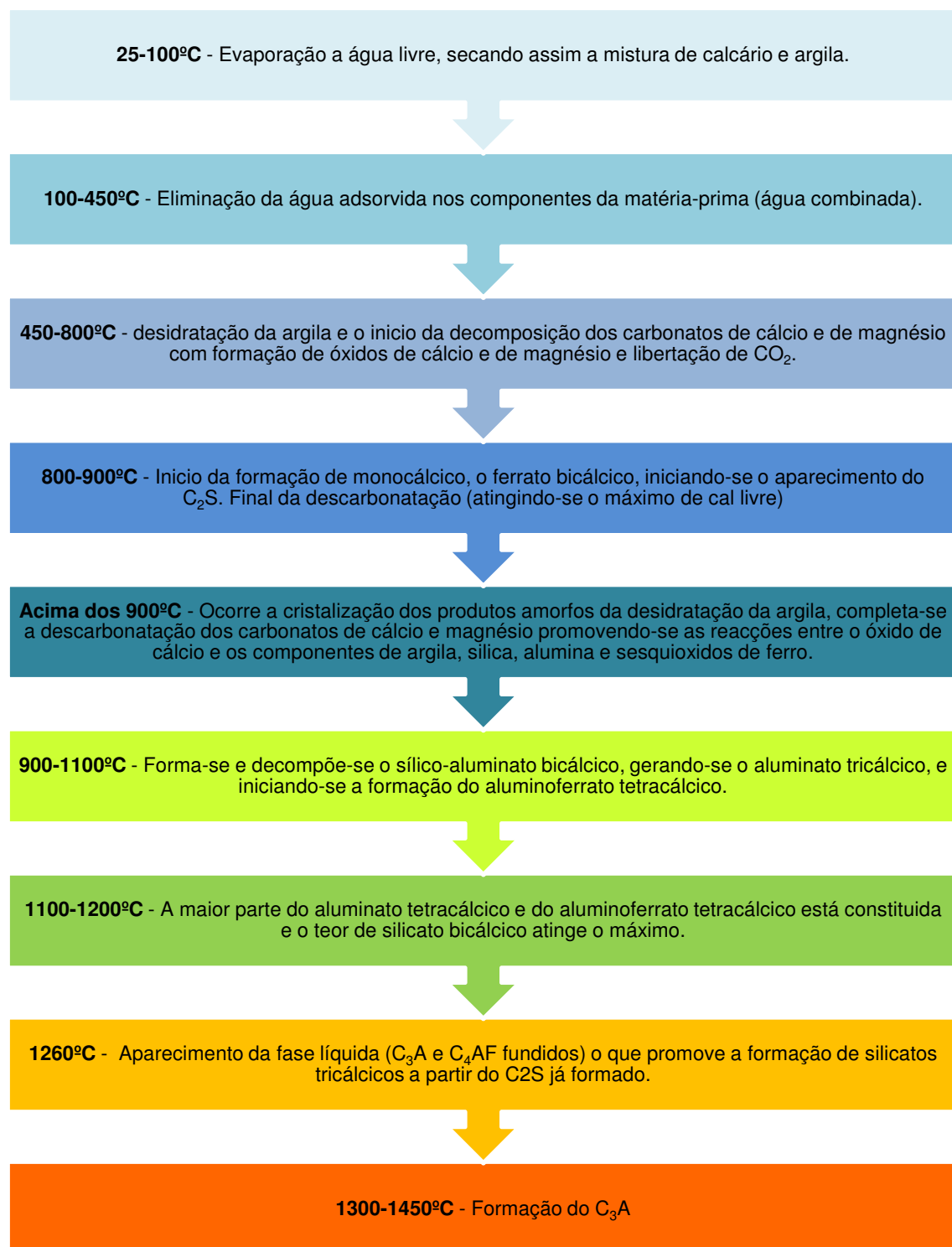


Figura 3.4 - Esquema de reacções do processo produtivo. (Programa de Formação Continuada de Quadros da Secil)

3.4.1.1. Compostos do Clínquer Portland

Após as matérias-primas serem submetidas ao processo de clínquerização, formam um produto chamado clínquer.

Os constituintes do clínquer Portland podem ser subdivididos em três grupos distintos:

- Os **silicatos cálcicos**, compostos mais abundantes, que são normalmente cristais bem formados, gerados nas últimas etapas do processo de clínquerização e que não sofrem fusão durante a sua formação;
- A **fase intersticial**, que representa a fase fundida na temperatura de clínquerização correspondente a temperatura de cristalização dos silicatos, sendo constituída por aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos;
- O terceiro grupo que se refere a alguns compostos menos frequentes como o periclase (MgO), cal livre (CaO), *langbeinite* ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), *afitalite* ($K_3Na(SO_4)_2$), *arcanite* (K_2SO_4), entre outros.

Os silicatos e os aluminatos são os constituintes principais do clínquer e são identificados, como já se disse, como representados Quadro 3.2:

Quadro 3.2 - Designação dos constituintes do clínquer Portland.

Componentes	Designação	Representação (1)
3CaO.SiO₂	Silicatos tricálcico (Alite)	C ₃ S
2CaO.SiO₂	Silicatos dicálcico (Belite)	C ₂ S
3CaO.Al₂O₃	Aluminato tricálcico	C ₃ A
4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃	Aluminoferrato tetracálcico	C ₄ AF

Nomenclatura específica da indústria cimenteira onde C = CaO; S = SiO₂; A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃

Estas abreviaturas são válidas somente para as fases puras, o que normalmente não ocorre em clínqueres industriais.

Esquemáticamente pode-se representar o clínquer pela seguinte figura, em analogia ao que pode ser observado em microscopia óptica:

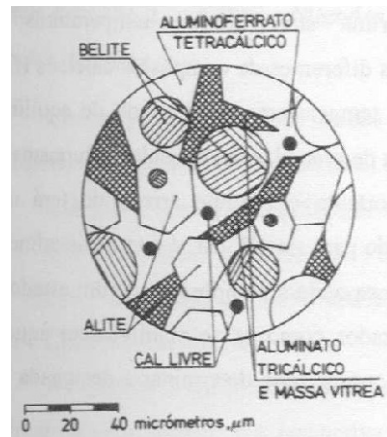


Figura 3.5 - Representação esquemática dos principais componentes do clínquer de cimento Portland, (Sousa Coutinho, 1997)

Na figura seguinte pode-se observar as alites, belites aluminato ferrato tetracálcico, e os aluminatos tricálcicos, numa amostra de um clínquer representativo da fábrica da Secil Outão:

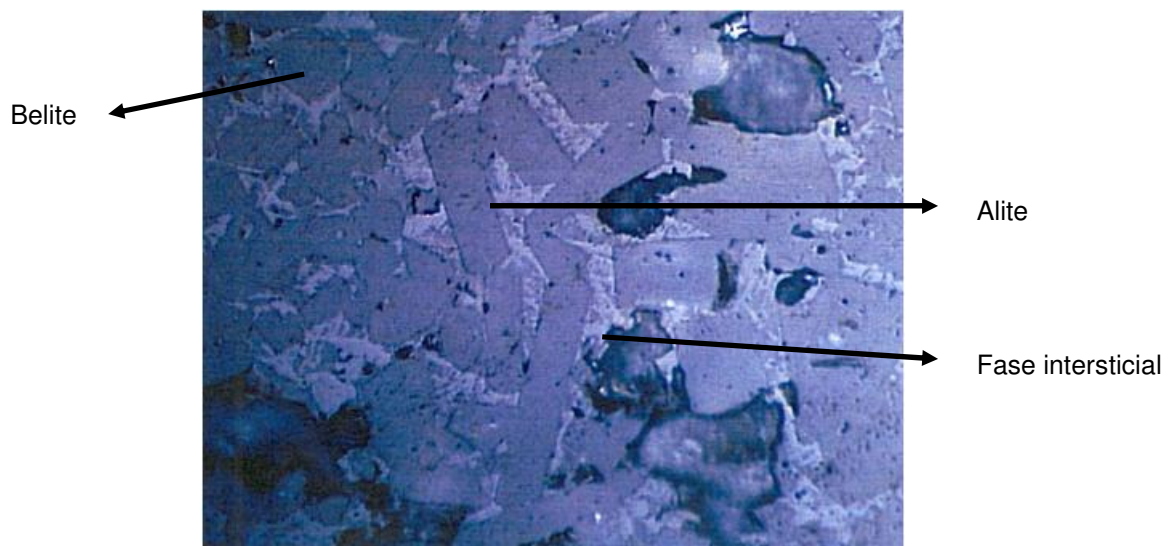


Figura 3.6 - Fotomicrografia de um clínquer (CDAC)

Graficamente os compostos podem-se representar como no gráfico seguinte:

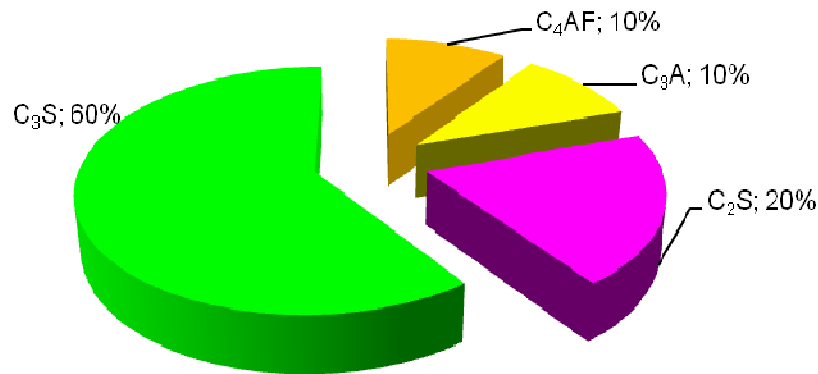


Gráfico 3.2 - Representação do peso de cada componente no clínquer. (Sousa Coutinho, 1997)

Visto que um dos principais factores de sucesso deste trabalho académico é a qualidade do clínquer, pois este irá ser a base de todo o trabalho, achou-se pertinente explicar detalhadamente os constituintes do clínquer.

SILICATO TRICÁLCICO (C_3S)

O C_3S é um composto do clínquer de cimento que se apresenta sob grande número de polimorfos, porém apresentam pouca variação da sua estrutura cristalina. É um dos constituintes essenciais do clínquer (cerca de 40 a 70%), com importante papel no endurecimento e na resistência mecânica do cimento a curto prazo.

A alite, nome genérico para polimorfos de C_3S , é um nesossilicato artificial com estrutura cristalina definida pela presença de tetraedros independentes de SiO_4 unidos por cátions intersticiais de cálcio. A alite pode apresentar até 4% de impurezas sendo que o silicato tricálcico puro contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 . Em geral os cristais são hexagonais compactos e ideomórficos. O tamanho médio dos cristais pode oscilar entre 25 e 65 μm .

Todos os constituintes do cimento Portland contribuem de diferentes formas para a evolução das resistências mas esse tema irá ser aprofundado mais adiante, no decorrer deste capítulo. [Sousa Coutinho, 1997]

SILICATO BICÁLCICO (C_2S)

O C_2S apresenta cinco polimorfos bem definidos, sendo que, ao contrário do C_3S , os polimorfos apresentam estruturas cristalinas nitidamente diferentes. A denominação comum do C_2S é belite, e

esta denominação é dada à solução sólida envolvendo o silicato bicálcico em suas diferentes fases que são estabilizadas a depender das condições de resfriamento e da presença de óxidos menores (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outros) na sua estrutura cristalina. Embora ocorra em proporções menos expressivas que a alite, é um dos constituintes principais do clínquer Portland, com contribuições significativas nas resistências mecânicas em idades mais longas como se explica posteriormente neste trabalho acadêmico. A sua dimensão pode variar entre os 30 μm e os 60 μm .

Os grãos não tem uma forma cristalina bem definida, são arredondados, amarelados, mais ou menos escuros, com birrefringência mais elevada do que a alite, mostrando cores brilhantes de interferência. [Sousa Coutinho, 1997]

ALUMINATO TRICÁLCICO (C_3A)

O C_3A é um dos compostos do clínquer Portland formados a partir da cristalização do material que se funde durante o processo de clinquerização. O conteúdo deste composto é variável (normalmente entre 0 a 10%).

Clínqueres industriais normalmente contêm formas de aluminato cúbico e ortorrômbico, isoladas e combinadas, mas normalmente tem estrutura cristalina cúbica.

As suas propriedades no cimento são na maior parte indesejáveis visto que este composto reage muito rapidamente com a água podendo originar o fenómeno de falsa presa. Não possui qualquer propriedade hidráulica significativa, elevando a resistência inicial do cimento, em combinação com os silicatos. [Sousa Coutinho, 1997]

FERROALUMINATO TETRACÁLCICO (C_4AF)

Também conhecido por celite ou por fase férrica, representa a dissolução sólida de uma série de cristais extremos de C_2F e de C_2A .

O C_4AF ao reagir com a água liberta aluminato tricálcico e ferrato monocálcico. Este ao reagir com o hidróxido de cálcio libertado nas reacções anteriores transforma-se em ferrato tricálcico, que forma soluções sólidas com o aluminato tricálcico e fica protegido da acção do ião sulfato.

O C_4AF é o componente mais escuro do clínquer e é ele que confere a cor cinza ao cimento devido à presença de ferro na sua constituição, pelo que no clínquer em termos médios ocorre em proporções variáveis, com teores médios entre 10 a 20%.

Por exemplo, os clínques de cimento branco, praticamente não apresentam C_4AF na sua formação, daí o fabrico de clínquer branco necessitar de temperaturas mais elevadas no interior do forno para a promoção da cozedura total do cru. [Sousa Coutinho, 1997]

3.4.1.2. Influência dos Principais Compostos do Cimento Portland nas Resistências

Estes componentes contribuem individualmente para a evolução das resistências mecânicas ao longo da maturidade do cimento conforme o gráfico seguinte:

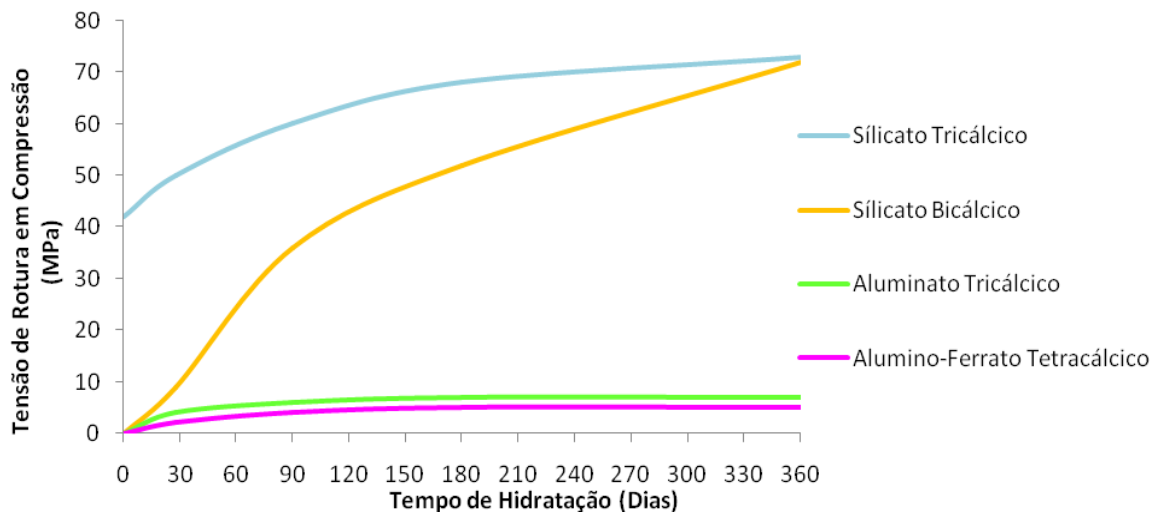


Gráfico 3.3 - Variação com o tempo, da resistência à compressão de pastas dos principais componentes puros do cimento Portland. (Sousa Coutinho 1997)

Neste gráfico pode-se observar que o C_3S , contribui para uma elevada resistência mecânica, e é também responsável pelo desenvolvimento rápido de resistências mecânicas às idades jovens. Contribui também para a resistência química do cimento. Durante a hidratação do mesmo existe também uma moderada libertação de calor.

Em relação ao C_2S , contribui para uma moderada resistência mecânica, e é também responsável pelo desenvolvimento mais lento de resistências mecânicas às idades jovens, desenvolvimento mais lento mas que acaba por evoluir e contribuir para as resistências finais. Contribui também para uma

elevada resistência química do cimento. Durante a hidratação do mesmo existe também uma baixa liberação de calor.

Em relação ao C_3A , têm uma contribuição muito baixa para as resistências mecânicas. Contribui também para uma baixa resistência química do cimento. Durante a hidratação do mesmo existe também uma grande liberação de calor. No entanto este constituinte é introduzido no cimento visto que este contribui como fundente, facilitando a coesura.

Em relação ao C_4AF , têm uma contribuição muito baixa para as resistências mecânicas. Contribui também para uma elevada resistência química do cimento. Durante a hidratação do mesmo existe também uma alguma liberação de calor. No entanto este constituinte é introduzido no cimento visto que este contribui como fundente, facilitando a coesura e conferindo a cor cinzenta ao cimento. [Nunes, Ângela, 2006]

3.4.2. Sulfato de Cálcio

O sulfato de cálcio é adicionado ao clínquer durante o seu fabrico para controlar a presa.

O sulfato de cálcio pode ser gesso (Sulfato de cálcio di-hidratado, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ou hemi-hidratado, $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) ou anidrite (sulfato de cálcio anidro, $CaSO_4$) ou qualquer mistura dos mesmos. O gesso e a anidrite encontram-se em estado natural. O sulfato de cálcio pode também ser um sub-produto de determinados processos industriais.

Habitualmente o gesso utilizado na indústria cimenteira é o chamado gesso natural que se obtém por exploração de uma pedreira.

3.4.2.1. Gesso Natural

Devido aos componentes do clínquer hidratarem muito rapidamente na presença de água, é necessário adicionar um material que retarde o tempo de presa do material e que possa manter a trabalhabilidade do material (pasta de cimento, argamassa ou betão) fazendo com que este possa ser utilizado durante um intervalo de tempo sem endurecer (perda de trabalhabilidade).

A matéria-prima geralmente utilizada para este fim é o gesso natural.

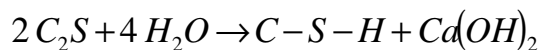
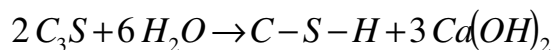
O gesso é um termo genérico de uma família de aglomerantes simples. Encontra-se muito abundantemente na natureza, nos terrenos sedimentares, apresentando-se sob duas formas:

- Cristalizado anidro, chamada anidrite (CaSO_4);
- Sulfato de cálcio hidratado com duas moléculas de água ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominado de pedra de gesso.

O gesso retarda o tempo de presa ao atrasar a hidratação dos aluminatos tricálcicos, ou seja exerce uma acção reguladora devido à formação dos compostos complexos denominados sulfo-aluminato de cálcio, que precipitam na forma de finas agulhas que se depositam sobre a superfície dos restantes aluminatos e silicatos, formando uma membrana à volta destes, retardando a sua hidrólise e por conseguinte o endurecimento, pelo que os silicatos se hidratam pelo menos ao fim de 2 horas, segundo as seguintes reacções:

REACÇÕES DE HIDRATAÇÃO:

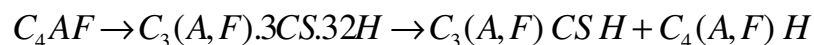
Silicatos de cálcio (C_3S , C_2S):



Principal componente formado:



Aluminatos de cálcio (C_3A , C_4AF):



Sendo que a etringite tem como símbolo químico $3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$.

3.4.2.2. Fosfogesso

Neste ponto pretende-se fazer uma pesquisa bibliográfica, que abranja nomeadamente o processo produtivo do qual o fosfogesso resulta como resíduo, as consequências do seu indevido acondicionamento e os requisitos importantes para que a substituição do gesso natural pelo fosfogesso seja possível, sem afectar as características do cimento Portland normal.

PROCESSO DE PRODUÇÃO

O fosfogesso é um resíduo proveniente da produção de ácido fosfórico, elemento predominante nos fertilizantes fosfatados, segundo o seguinte diagrama:

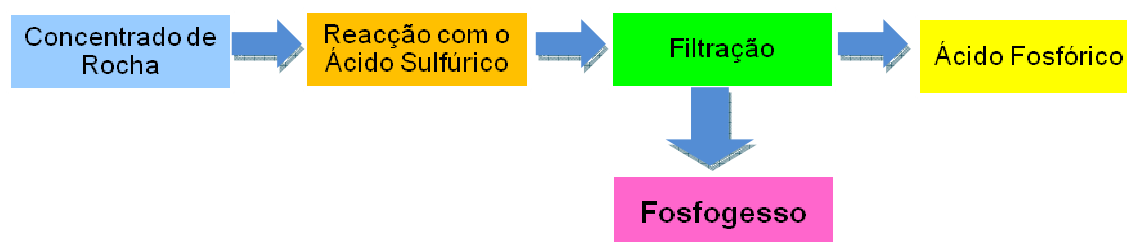


Figura 3.7 – Esquema do processo produtivo do Ácido Fosfórico

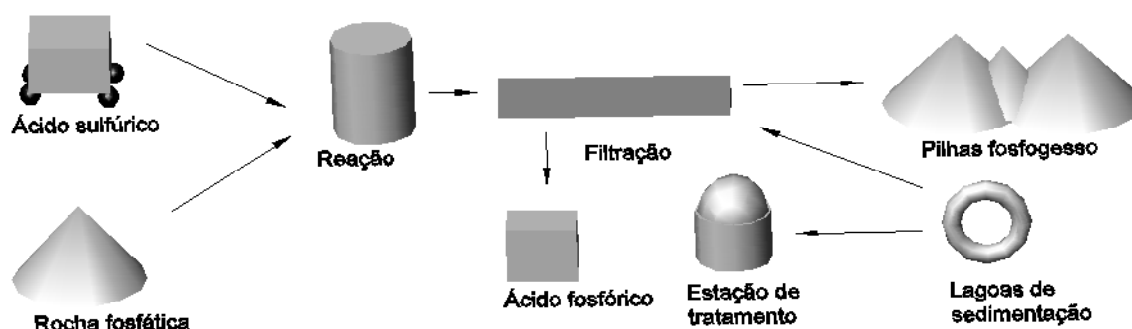
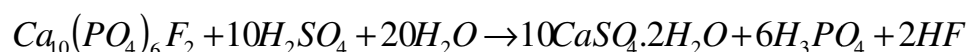


Figura 3.8 - Processo de Produção do Ácido Fosfórico e resíduo de Fosfogesso (Canut, M.M.C, 2006)

O ácido fosfórico, que é usado na produção de fertilizantes fosfatados, pode ser obtido por dois processos: o processo de forno eléctrico, que utiliza energia eléctrica para produzir fósforo elementar em uma primeira etapa; ou o processo de via húmida, que é utilizado em 90% da produção do ácido fosfórico (Becker, 1989).

No processo denominado via húmida para a fabricação de ácido fosfórico, a rocha é atacada com ácido sulfúrico e água, produzindo ácido fosfórico, fluoreto de hidrogénio e fosfogesso. Em seguida é feita uma filtração onde o ácido fosfórico produzido é separado do subproduto insolúvel, fosfogesso, também conhecido como gesso industrial, segundo a equação:



O fosfogesso é bombeado então para um terreno de armazenagem onde a água ácida é deixada escorrer para um tanque para ser reciclada no processo e o gesso drenado é acumulado em pilhas. O ácido fluorídrico reage com as impurezas do silicato da rocha fosfatada não dissolvido produzindo

assim o SiF_4 que hidrolisa formando ácido fluorsilícico (H_2SiF_6). Aproximadamente, para cada tonelada de ácido fosfórico produzida obtêm-se 4,5 toneladas de fosfogesso.

O fosfogesso tem propriedades físicas e químicas similares à pedra de gesso. O teor de água livre pode variar muito dependendo do tempo gasto na drenagem da água que fluiu pela pilha e das condições meteorológicas locais. O teor de água livre do fosfogesso pode ser determinado pela secagem a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas. Para que não ocorra perda de parte da água de hidratação a secagem não deve ser feita a uma temperatura acima de $60\text{ }^\circ\text{C}$. Se a secagem fosse feita em uma temperatura mais baixa, a análise consumiria muito tempo (Averitt e Glikzman, 1990).

Segundo Becker (1989), os factores que controlam o formato e o tamanho dos cristais do fosfogesso formado são:

- O tipo de rocha fosfórica;
- O tamanho das partículas da rocha fosfórica;
- Teor de sólidos na lama de fosfogesso;
- Excesso de ácido sulfúrico nesta lama;
- Impurezas na rocha fosfórica;
- Temperatura;
- As condições em que a reacção ocorre.

As características químicas e mineralógicas do fosfogesso dependem da natureza do minério, do tipo de processo por via húmida utilizado, da idade da pilha e das contaminações introduzidas no fosfogesso durante seu processo de produção (Arman e Seals, 1990).

Sendo assim, não é possível apresentar uma análise química genérica do fosfogesso, pelo facto de que esta composição é bastante variável, contudo pode-se considerar que aproximadamente 90% da composição do fosfogesso é de sulfato de cálcio (Berish, 1990).

O fosfogesso é ácido devido ao ácido fosfórico residual, ácido sulfúrico e fluorídrico, contidos nos poros.

Embora o fosfogesso produzido em Portugal seja principalmente constituído por gesso, existem muitas impurezas que podem prejudicar o desempenho do fosfogesso como um gesso de adição ao clínquer.

Estas impurezas podem ser quartzos, fluoretos, material orgânico, urânio, etc (Rutherford e colaboradores, 1994)

CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO E CONSEQUÊNCIAS

A maior parte do fosfogesso (vd. Figura 3.9) produzido é armazenada em pilhas ao ar livre.



Figura 3.9 - Pilhas de fosfogesso ao ar livre

As principais vias de contaminação ambiental resultantes deste armazenamento são:

- A contaminação atmosférica por fluoretos e outros elementos tóxicos;
- Lixiviação de produtos ácidos para as águas superficiais;
- Escoamento na superfície;
- Erosão e instabilidade das pilhas;
- Poluição de lençóis freáticos.

A pesquisa, visando o desenvolvimento de possíveis usos do fosfogesso, torna-se extremamente importante do ponto de vista económico e técnico, visto que constitui um produto de grande abundância e de baixo custo e a sua utilização evitaria a deterioração ambiental de grandes áreas onde este produto é armazenado, e evitando assim a exploração das reservas naturais de gesso.

CARACTERÍSTICAS IMPORTANTES PARA O SUCESSO DA SUBSTITUIÇÃO

O gesso natural (gipsite) é adicionado na etapa de moagem do clínquer com o gesso, na produção de cimento (vd. Figura 2.1) para que se possa regular o tempo de presa do cimento, segundo a NP EN 197-1:2001 - Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes (vd. Anexo II).

A percentagem de adição de gesso vai depender do seu teor de sulfatos, devendo ser ajustada face ao tipo de clínquer. Assim, existe um ponto óptimo de teor de sulfatos que deve ser ajustado às características de um determinado clínquer para o qual as resistências mecânicas são maximizadas. No gráfico seguinte está demonstrado o efeito da percentagem de adição e como estas afectam as resistências:

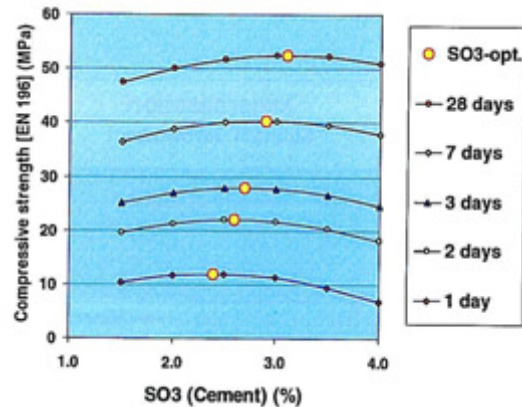


Gráfico 3.4 - Influência da adição de gesso de acordo com o seu teor de SO_3 (FLSmith,2008)

E por esse motivo é que é extremamente importante este trabalho acadêmico, ou seja para que se torne possível estudar o comportamento mecânico e químico das misturas de fosfogesso e de clínquer e conseqüentemente avaliar o sucesso ou não nesta substituição.

Segundo vários autores o fosfogesso para ser aplicado na indústria cimenteira, necessita de um índice de acidez (pH) superior a 4 e um teor de ácido fosfórico (anidrido) (P_2O_5) menor que 0,8%. Um baixo pH pode contribuir para corrosão de armaduras das estruturas de betão armado e redução da resistência inicial do cimento. Já o alto teor de P_2O_5 contribui para o aumento do tempo de presa dos cimentos produzidos, e redução da eficácia da hidratação do cimento (impedimento de formação de cristais).

3.4.3. Outros Constituintes de Cimento Portland

A nível normativo é possível adicionar vários constituintes e de seguida especifica-se quais materiais estão descritos a nível normativo. No entanto não se pretende fazer uma descrição exaustiva visto que este trabalho acadêmico foca-se em cimentos cuja moagem é feita de forma laboratorial constituídos por clínquer e gesso.

3.4.3.1. Escória Granulada de Alto-Forno

A escória granulada de alto-forno resulta do arrefecimento rápido de uma escória fundida de composição apropriada, como a obtida da fusão do minério de ferro num alto-forno, contendo pelo

menos dois terços em massa de escória vítrea e possuindo propriedades hidráulicas, quando activada propriamente.

A escória granulada de alto-forno deve consistir em menos de dois terços em massa da soma de óxido de cálcio (CaO), de óxido de magnésio (MgO) e de dióxido de silício (SiO₂). O restante contém óxido de alumínio (Al₂O₃), juntamente com pequenas quantidades de outros compostos. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.2. Materiais pozolânicos

Materiais pozolânicos são substâncias naturais e artificiais de composição siliciosa ou silico-aluminosa ou uma combinação de ambas.

Estes materiais não endurecem, por si próprios, quando misturados com água, mas, quando finamente moídos e na presença de água, reagem à temperatura ambiente normal com o hidróxido de cálcio dissolvido (Ca(OH)₂) para formarem compostos de silicato e aluminato de cálcio que desenvolvem resistências. Estes compostos são similares àqueles que são formados no endurecimento dos materiais hidráulicos. As pozolanas são constituídas essencialmente por dióxido de silício reactivo (SiO₂) e por óxido de alumínio (Al₂O₃). O restante inclui óxido de ferro (Fe₂O₃) e outros óxidos. A percentagem de óxido de cálcio reactivo que contribui para o endurecimento é insignificante. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.3. Cinzas Volantes

A cinza volante é obtida por precipitação electrostática ou separação mecânica das poeiras dos gases de combustão das fornalhas alimentadas com carvão pulverizado. Não deve ser utilizado em cimento a cinza obtida por outros métodos conforme exigência normativa.

A cinza volante pode ser de natureza siliciosa ou calcária. A primeira tem propriedades pozolânicas; a segunda pode ter, também, propriedades hidráulicas. A perda ao fogo da cinza volante determinada de acordo com a NP EN 196-2:2006. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.4. Xisto cozido

O xisto cozido, especificamente xisto betuminoso cozido, é produzido num forno especial a temperaturas de cerca de 800°C. Devido à composição do material e ao processo de produção, o

xisto cozido contém fases de clínquer, principalmente silicatos bicálcicos e aluminatos monocálcio. Também contém, além de pequenas quantidades de óxido de cálcio livre e de sulfato de cálcio, maiores quantidades de óxidos com reacção pozolânica, essencialmente dióxido de silício. Assim, quando finamente moído, o xisto cozido apresenta propriedades hidráulicas acentuadas como o cimento Portland e, ainda, propriedades pozolânicas. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.5. Filer de Calcário

O calcário é uma rocha sedimentar constituída por calcite (carbonato de cálcio), incluindo, por vezes, também carbonato de magnésio. Este, pode conter, no entanto, outros minerais de carbonato como é o caso da aragonite e a dolomite, encontrando-se este último mais na pedra calcária dolomítica.

A grande parte das rochas de precipitação química é de natureza carbonatada. A água meteórica não é pura, mas sim uma solução diluída de ácido carbónico. Este é um ácido fraco resultante da combinação da água com o dióxido de carbono existente na atmosfera. As águas pluviais sendo ácidas reagem com os calcários, formando-se hidrogenocarbonato de cálcio, solúvel na água. Por variações de pressão e temperatura, o hidrogenocarbonato de cálcio torna-se instável e precipita sob a forma de carbonato de cálcio, libertando-se dióxido de carbono, constituindo-se desta forma a maior parte das rochas calcárias.

Os calcários comuns são rochas compactas com aparência macroscópica não cristalina, constituídas essencialmente por grãos finos de calcite. Apresentam cores diversas desde a branca, negra, bege, amarela, cinzenta, vermelha, castanha e cor-de-rosa. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.6. Sílica de Fumo

A sílica de fumo provém da redução de quartzo de elevada pureza com carvão em fornos de arco eléctrico na produção de ligas de silício e de ferro-silício e é constituída por partículas esféricas muito finas contendo pelo menos 85% em massa de dióxido de silício amorfo. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.7. Constituintes Minoritários

Os constituintes adicionais minoritários são materiais minerais inorgânicos especialmente seleccionados, naturais ou resultantes do processo de produção de clínquer. Os constituintes adicionais minoritários, depois de preparação adequada e tendo em conta a sua distribuição granulométrica, melhoram as propriedades físicas dos cimentos (tais como a trabalhabilidade ou a retenção de água). Podem ser inertes ou ter propriedades levemente hidráulicas latentes ou pozolânicas. Contudo, não são fixados, para os mesmos, requisitos para estas propriedades. [NP EN 197-1:2001]

3.4.3.8. Aditivos

Os aditivos são todos os materiais que conferem qualquer propriedade adicional ao cimento e que não estão incluídos nos pontos anteriores, estes podem ser desde pigmentos inorgânicos até a adjuvantes para aceleração de presa. [NP EN 197-1:2001]

3.5. CIMENTO

O cimento é um ligante hidráulico, isto é, um material inorgânico finamente moído, que, quando misturado com água, forma uma pasta que faz presa e endurece devido a reações e processos de hidratação e que, depois de endurecido, conserva as suas resistências mecânicas e estabilidade mesmo debaixo de água.

A qualidade do cimento depende essencialmente da constituição cristalográfica do clínquer e da granulometria resultante da moagem do clínquer com o gesso.

3.5.1. Tipos de Cimento Portland

Os cimentos designam-se pelo seu tipo (a sua composição) e pela sua classe de resistência à compressão. Segundo a norma NP EN 197-1:2001 existem 27 produtos da família de cimentos correntes, atendendo à composição química (vd. Anexo II)

Na Secil – Outão são produzidos cimentos do tipo:

- CEM I 52,5R;
- CEM I 42,5R;
- CEM II/A – L 42,5R;
- CEM II/B – L 32,5N;
- CEM IV / A (V) 32,5R.

Os cimentos tipo I são aqueles que incorporam maior percentagem de clínquer Portland (95-100%).

O cimento produzido pode ainda incluir escoria de alto-forno, sílica de fumo, pozolanas, cinzas volantes, xisto cozido e/ou filer de calcário.

Quanto à classe de resistência, um cimento pode ser classificado, segundo a norma NP EN 197-1:2001, como sendo da classe 32,5, 42,5 ou 52,5, dependendo da sua resistência de referência à compressão aos 28 dias.

O cimento pode ainda ser classificado como N ou R, se a sua resistência inicial (a 2 dias) cumpra cada classe de resistência (32.5, 42.5, 52.5,) o especificado na norma NP EN 197-1:2001 (vd. Quadro 3.10)

Assim, por exemplo, para um CEM I 52,5R designa um cimento Portland constituído só por clínquer (e gesso, embora este seja implicitamente adicionado a todos os cimentos) com resistência à compressão característica a 28 dias nunca inferior a 52,5 MPa e resistências a idades novas elevadas ($\geq 30,0$ MPa aos 2 dias) segundo especificação do Quadro 3.10

Na norma NP EN 197-1:2001 estão descritos todos os tipos de cimento que se podem fabricar com a marcação CE (vd. Anexo II).

3.5.2. Ensaio de Caracterização do Cimento Portland

Neste ponto serão descritos ensaios de caracterização química, física e mecânicas realizados ao cimento, dando-se destaque aos que foram utilizados neste trabalho académico. Sempre que o parâmetro em descrição tenha uma exigência normativa ao abrigo da NP EN 197-1:2001, esta será referenciada.

As normas (NP EN 196 e NP EN 197) que são aplicadas à indústria cimenteira, especificam os ensaios que são necessários, a quantidade dos mesmos e quais os limites a que esses ensaios necessitam de obedecer.

Esses ensaios são feitos tanto as matérias-primas como ao cimento de modo a regular as suas características químicas e físicas, assim como avaliar a sua conformidade.

A norma de conformidade de produto é a NP EN 197-1:2001 e os ensaios necessários de realizar estão descritos na série de normas NP EN 196.

3.5.2.1. Características Químicas

RESÍDUO INSOLÚVEL (NP EN 196-2:2006)

Este resíduo determina a parte do cimento que não é solúvel a quente no ácido clorídrico, e permite detectar o grau de combinação entre os diferentes componentes das matérias-primas que entram na composição do cimento. Destes componentes apenas o calcário é dissolvido no ácido, pois a sílica, a alumina e os óxidos de ferro não o são. No entanto a alumina e o óxido de ferro combinados entre si com o cálcio dão origem a compostos solúveis no ácido clorídrico. Este parâmetro é usado com

indicador do teor de cinza presente no cimento, e também para detectar adições de substâncias inertes ao cimento, que, de outro modo, seria muito difícil de detectar. (Sousa Coutinho, 1997)

Normalmente, nos cimentos bem cozidos, a percentagem de matéria insolúvel não excede 1%.

Com a necessidade crescente de economizar combustível, permite-se hoje a adição de material inerte até 5% da massa do clínquer ao que entra nos moinhos de bolas, pois numerosas experiencias têm provado que uma tal adição não tem influência nas propriedades do cimento. (Sousa Coutinho, 1997)

A determinação do resíduo insolúvel é realizada de acordo com o método normalizado segundo a norma NP EN 196-2:2006.

Quadro 3.3 – Limites normativos de resíduo insolúvel para cada tipo de cimento (NP EN 197-1:2001)

Propriedade	Tipo de Cimento	Classe de Resistência	Valor Especificado
Resíduo Insolúvel	I e III	Todas as Classes	≤5%

PERDA AO FOGO (NP EN 196-2:2006)

A perda ao fogo é determinada em atmosfera oxidante. Por calcinação ao ar a $975\pm 5^{\circ}\text{C}$ o dióxido de carbono e a água do cimento são libertados e os elementos oxidantes, eventualmente presentes, são oxidados.

Com este ensaio, que é obrigatório ao cimento de tipo I e III (vd. ANEXO IV), garante-se que não se utiliza cimento “envelhecido” e controla-se a nível de processo o nível de aditivos presentes no mesmo.

Segundo Le Châtelier “a hidratação ao ar, mesmo de alguns centésimos dos componentes activos do cimento, reduz imenso a resistência final, muito mais do que deixaria prever o pequeno aumento de perda ao fogo, que corresponderia a uma pequena percentagem de substâncias.”

A maior parte deste valor é referente ao dióxido de carbono (CO_2) presente no filer calcário, servindo como parâmetro para estimar o teor desta adição.

Um valor alterado de perda ao fogo indica hidratação avançada do cimento.

Um cimento que apresente boa resistência e boa qualidade final é tipicamente um cimento bem conservado e que deve apresentar caracteristicamente uma perda ao fogo na ordem de 3 a 4%, no entanto atendendo aos diferentes tipos de cimento e variadas adições que hoje em dia existem, a perda ao fogo compreende valores máximos admissíveis para cada tipo de cimento.

A determinação da perda ao fogo é realizada de acordo com o método normativo segundo a norma NP EN 196-2:2006.

A nível normativo o exigido para os cimentos de tipo I e III é:

Quadro 3.4 – Limites normativos de perda ao fogo de cada tipo de cimento (NP EN 197-1:2001)

Propriedade	Tipo de Cimento	Classe de Resistência	Valor Especificado
Perda ao Fogo	I e III	Todas	≤5%

TEOR DE SULFATOS (EXPRESSO EM SO₃) (NP EN 196-2:2006)

Como já foi referido no ponto 3.4.2.1, os constituintes do clínquer hidratam rapidamente na presença de água, conduzindo-o a uma presa instantânea de resistências baixas que não é desejável pois põe em causa a trabalhabilidade inicial do material.

Sendo assim e de modo a evitar a hidratação precoce do clínquer é necessário adicionar um composto que forme um sal insolúvel com o aluminato, antes que este último reaja com a água e com o hidróxido de cálcio, proveniente da rápida hidratação do silicato tricálcico e de alguma cal livre.

Também como já foi referido um aditivo comum é o gesso pelos mais diversos motivos mas sobretudo por ser um composto muito abundante na natureza e que reage com o aluminato tricálcico, dando origem ao sulfoaluminato de cálcio, protegendo-o da acção da água, também com o aluminoferrato tetracálcico, onde o efeito é oposto, formando-se sulfoferrato de cálcio que juntamente com o sulfoaluminato de cálcio, aceleram a hidratação dos silicatos. Os parâmetros foram ensaiados segundo a NP EN 196-2:2006.

Quadro 3.5 – Limites normativos de teor de sulfatos (expresso em SO₃) de cada tipo de cimento (NP EN 197-1:2001)

Propriedade	Tipo de Cimento	Classe de Resistência	Valor Especificado
Teor em Sulfatos (em SO ₃)	CEM I	32,5 N	≤3,5%
		32,5R	
	CEM II	42,5N	≤4,0%
		42,5R	
	CEM IV	52,5N	
	CEM V	52,5R	
CEM III	Todas		

Facilmente se conclui que quanto mais rico em aluminato tricálcico é o cimento, maior é a quantidade de gesso que se terá de adicionar.

A nível normativo os valores de teor de sulfatos descritos no quadro acima representam a quantidade ideal de gesso a adicionar, em função do tipo de cimento que se pretende, que está directamente relacionado com a quantidade de aluminato tricálcico.

A determinação do teor de sulfatos é realizada de acordo com o método normativo segundo a norma NP EN 196-2:2006.

DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES QUÍMICOS (NP EN 196-2:2006)

Alguns parâmetros químicos, tais como a perda ao fogo (PF), e o resíduo insolúvel (RI), foram determinados por métodos clássicos.

A determinação dos constituintes químicos é realizada de acordo com o método normativo segundo a norma NP EN 196-2:2006.

ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A fluorescência de raios-X permite identificar e quantificar elementos químicos, e tem como base o facto de os elementos químicos emitirem radiação característica quando sujeitos à excitação apropriada. Essa excitação é provocada pela incidência de radiação proveniente de uma ampola de raios-X. Um feixe primário emitido pelo tubo de raios-X irradia a amostra excitando cada elemento

químico. Esta excitação provoca a emissão de linhas espectrais secundárias com comprimentos de onda característicos de cada elemento sendo a intensidade da linha proporcional à sua concentração. (Hewlett, Peter C)

ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

A quantificação de fases a partir da difração de raio-X apoia-se nas intensidades dos picos do difractograma, as quais, além de revelarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, reflectem a proporção das fases na amostra. O inconveniente da técnica, para materiais cristalinos multifásicos, deve-se à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando interpretação dos resultados da análise. Sendo o clínquer Portland constituído por vários componentes com composição química similar, o seu difractograma apresenta sobreposição de picos difractados. (Gobbo, Luciano de Andrade)

Por esta sobreposição de picos têm de se utilizar o método de Rietveld associado à DRX para resolver estas situações.

MÉTODO DE RIETVELD

Análise quantitativa, através do refinamento de Rietveld (Rietveld, 1969), é um método ideal para a caracterização de todas as fases existentes, simultaneamente, sem grande consumo de tempo, de pessoal e de equipamento.

Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raio-X observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes.

Com os métodos de difração de raios X pode-se obter várias informações nomeadamente:

- I. Indexação de fases cristalinas;
- II. Análise quantitativa de fases;
- III. Determinação de estruturas cristalinas;
- IV. Refinamento de estruturas cristalinas;
- V. Determinação da fase vítrea.

A principal característica deste método é a possibilidade de efectuar a quantificação das fases presentes numa determinada amostra e é com esse intuito que ele é utilizado neste trabalho académico.

3.5.2.2. Características Físicas

MASSA VOLÚMICA (LNEC E 61)

É uma propriedade que se torna necessário conhecer para medir a sua superfície específica, e calcular correctamente a composição do um betão.

É determinada pela maneira usual de medir a massa volúmica de qualquer sólido, conhecendo a massa e medindo o seu volume a partir do deslocamento de um líquido num volumímetro apropriado, designado incorrectamente por densímetro, de Le Châtelier. O líquido que se emprega é gasolina ou petróleo, pois estes não se misturam com o cimento.

Este parâmetro é realizado de acordo com especificações LNEC E 61

FINURA OU GRANULOMETRIA (NP EN 196-6:1990)

Como já foi referido anteriormente neste trabalho académico, a operação final de fabricação do cimento é a redução do clínquer e gesso a pó, de modo a aumentar a superfície específica do material em contacto com a água, pois só os componentes que ocupam a superfície do grão estão em condições de reagir.

Se é certo que a área total das partículas do cimento representa o material utilizável para a hidratação do cimento, não se deve esquecer que a velocidade de hidratação depende da dimensão das partículas. Há, efectivamente partículas que se hidratam mais depressa, uma vez que contribuem mais do que outras para determinadas propriedades.

Existem diversos métodos para determinação da granulometria do cimento, encontrando-se nomeados na norma NP EN 196-6:1990.

Usualmente e por serem práticos e rápidos de obter, utilizam-se os seguintes métodos:

Resíduo de peneiração – A maneira mais fácil e cómoda de obter a finura do material será a utilização de peneiros, onde se utilizam peneiros calibrados determinando-se a percentagem de grãos de cimento que ficam acima desses peneiros (usualmente utilizam-se os peneiros de 45 μ m e de 90 μ m). A nível normativo não existem limites para este parâmetro.

Superfície Específica e Curva Granulométrica – partindo do principio que a área total das partículas do cimento que representa o material utilizável para a hidratação, facilmente se depreende que interessará conhecer a área total das partículas por unidade de massa do cimento: é a chamada superfície específica ou blaine. A determinação da superfície específica pelo método de

permeabilimêtro de blaine pode fazer-se a partir da curva granulométrica, da permeabilidade a um fluido de uma camada de pó, ou da adsorção de um gás inerte pela superfície das partículas.

ÁGUA DE PASTA (NP EN 196-3:2009)

A água de pasta é a água que é necessário adicionar ao cimento para que este hidrate e adquira a consistência necessária para realizar o ensaio de tempo de presa. Este parâmetro serve como indicador de absorção de água do cimento. Cimentos com altas taxas de adição de gesso ou filer de calcário, tendem a necessitar de mais água do que os cimentos constituídos só com clínquer e gesso.

TEMPOS DE PRESA (NP EN 196-3:2009)

Na passagem ao estado sólido da mistura de cimento com água (pasta de cimento de consistência normal) distinguem-se dois períodos: a presa e o endurecimento.

A presa consiste na perda progressiva da consistência pastosa da mistura de cimento com água. O instante em que a massa começa a perder a sua consistência pastosa é o início de presa, e quando deixa de ser deformável, transformando-se numa massa rígida, é o fim da presa e o início do endurecimento.

O tempo para o início de presa informa sobre o intervalo de tempo disponível entre a adição de água e a colocação e compactação do betão nos moldes, isto é, sobre o tempo durante o qual a mistura permanece trabalhável.

O endurecimento é o fenómeno que prolonga a presa; a pasta de cimento, depois de se tornar rígida vai endurecer cada vez mais ao longo do tempo. O endurecimento refere-se ao desenvolvimento de todas as características que são necessárias para que o material desempenhe o seu papel na construção. (Sousa Coutinho, 1997)

Resumindo, os componentes do cimento reagem com a água dando origem a um novo sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam criando uma rede cristalina complexa que confere ao conjunto uma resistência exímia.

A determinação destes parâmetros, como os restantes, será descrito adiante, e está restrito normativamente pela NP EN 196-3:2009, cujos limites estão patentes no quadro seguinte:

Quadro 3.6 – Limites normativos de expansibilidade os cimentos (NP EN 197-1:2001)

Propriedade	Método de Ensaio	Classe de Resistência	Valor Especificado
Tempo de presa	NP EN 196 - 3	32,5N	≥60 min
		32,5R	
		42,5N	
		42,5R	
		52,5N	≥45 min
		52,5R	

EXPANSIBILIDADE (NP EN 196-3:2009)

O fenómeno de expansibilidade da pasta de cimento encontra-se directamente ligado à presença do óxido de magnésio e de cal livre e, se não for controlado conduz à degradação do betão.

É possível a existência de excesso do óxido de cálcio no clínquer, que na linguagem corrente se designa por “cal livre”, sempre que a dosagem do cru, insuficientemente calculada, exista um pouco mais de oxido de cálcio do que o necessário para se combinar com os silicatos e aluminatos, que a finura ou a mistura das matérias-primas seja insuficiente ou que a cozedura seja mal conduzida.

A presença de cal livre no cimento pode ou não ser perigosa. A estrutura habitual, porosa e amorfa, não causa perturbação, pois hidrata sob a forma normal de expansão com libertação de calor, logo que a água se junta ao cimento. Já o mesmo não se diz da forma mais ou menos cristalizada, que somente se hidrata depois da presa do cimento e, tal como acontece com o óxido de magnésio, pode então fragmentar e provocar a expansão do cimento. (Sousa Coutinho, 1997)

Os processos geralmente utilizados para diminuir a dimensão dos cristais de periclase (óxido de magnésio amorfo) e promover a sua distribuição são:

- Aumentar o grau de finura;
- Efectuar um arrefecimento rápido do clínquer;
- Adicionar ao cru adjuvantes com base no flúor como o fluoreto de cálcio ou fluorossilicato de sódio.

Desta forma o óxido de magnésio fica no estado amorfo, de modo que a sua reacção com a água é facilitada e de uma forma rápida. (Sousa Coutinho, 1997)

A determinação da expansibilidade é realizada de acordo com o método de Le Châtelier segundo a norma NP EN 196-3:2009.

Quadro 3.7 – Limites normativos de expansibilidade os cimentos (NP EN 197-1:2001)

Propriedade	Tipo de Cimento	Classe de Resistência	Valor Especificado
Expansibilidade	I, II, III e IV	Todas	≤10 mm

Em relação a limites normativos estes estão patentes no quadro seguinte:

ESPALHAMENTO (EN 1015-3:1999)

Este parâmetro é medido aquando a realização dos provetes de argamassa normalizada (vd Anexo VII) para que estes sejam sujeitos aos ensaios mecânicos. Embora este parâmetro não seja um requisito normativo, é realizado para avaliar a consistência da argamassa.

A consistência define-se como a propriedade que uma argamassa apresenta, na fase fresca, de se opor a uma dada deformação. A consistência das argamassas é classificada em seca, plástica ou fluida. O principal factor que governa esta propriedade é a quantidade de água adicionada e, para a mesma dosagem de água, a consistência é fortemente reduzida pela adição de adjuvantes químicos e de polímeros.

O valor do espalhamento foi obtido através da expressão seguinte

$$Espalhamento = \frac{d - 10}{10} \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

- d: média dos quatro valores de d'
- "10": diâmetro interior da base do molde tronco-cónico, em cm.

Pela norma referenciada as conclusões que de pode tirar são:

Quadro 3.8 - Analogia normativa.

Densidade da Argamassa Fresca (Kg.m ⁻³)	Valor do Fluxo de Argamassa (mm)
> 1200	175±10
600 <d ≤ 1200	160±10
300 <d ≤ 600	140±10
≤300	120±10

VARIAÇÃO DIMENSIONAL (LNEC E 398:1993)

A importância do estudo do fenómeno de retracção das argamassas está ligada à qualidade e durabilidade das edificações. Uma vez aplicada sobre uma base, a argamassa é impedida de retrair-se livremente por causa da aderência e são geradas tensões de tracção que podem levar à fissuração do revestimento.

Esta medição é feita de acordo com a especificação LNEC E398

Segundo essa especificação a variação dimensional é dada por:

$$E_t = \frac{D_1 - D_n}{0,28} \tag{3.2}$$

Onde:

D₁ – Medição da dimensão do provete no dia um;

D_n – Medição da dimensão do provete no dia n;

0,28 – Dimensão designada do provete em metros.

A variação mássica é dada por:

$$\% \text{ Mássica} = \frac{M_n - M_1}{M_1} \times 100 \tag{3.3}$$

Onde:

M_1 – Medição da massa do provete no dia um;

M_n – Medição da massa do provete no dia n;

3.5.2.3. Características Mecânicas

As características mecânicas (flexão e compressão) são realizadas em provetes de argamassa normalizada segundo a NP EN 196-1:2006.

Os provetes são preparados com uma relação água/cimento igual a 1:2 e são preparados com areia específica.

A argamassa é preparada numa amassadura mecânica e compacta num molde utilizando um compactador normalizado.

O referido molde é conservado num ambiente húmido durante as 24 horas seguintes sendo depois os provetes desmoldados e colocados em água até à data dos ensaios.

Realizando o ensaio de resistência à flexão os provetes são partidos em duas metades e cada uma delas é submetida ao ensaio de compressão.

A areia utilizada para a realização deste ensaio é normalizada pelo CEN (Comité Europeu de Normalização) e é constituída por areia natural (vd. Figura 3.10 - Saco de areia normalizada (m=1350gr))

São areias de grão arredondado que possuem uma distribuição granulométrica padronizada:

Quadro 3.9 - Distribuição granulométrica

Abertura dos peneiros com malha quadrada (mm)	Resíduos Acumulados (%)
2,00	0
1,60	7 ± 5
1,00	33 ± 5
0,50	67 ± 5
0,16	87 ± 5
0,08	99 ± 1

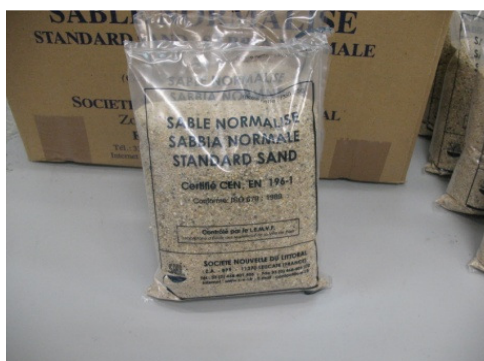


Figura 3.10 - Saco de areia normalizada (m=1350gr)

TENSÃO DE ROTURA (NP EN 196-1:2006)

Em última análise, o valor de um cimento é medido pelas suas tensões de rotura: esta é a característica mais importante que o cimento deve possuir. Todas as especificações fixam os valores mínimos desta característica do cimento.

Estas características são sempre ensaiadas em argamassas normalizadas.

A determinação da resistência desempenha portanto um papel importantíssimo na medição da qualidade do cimento. Contudo aquele depende, em elevado grau, das condições da amassadura, da preparação dos provetes, da natureza do ensaio escolhido, etc., sendo necessário prescrever a maneira exacta de ensaiar o cimento, de modo a obter resultados comparáveis.

O ensaio normalizado para a determinação das tensões de rotura é especificado na norma NP EN 196-1:2006 e os valores a cumprir para as diferentes classes de cimento estão patentes no Quadro 3.10.

A resistência à **flexão** é dada através da equação:

$$R_f = \frac{1,5 \times F_f \times l}{b^3} \quad (3.4)$$

Onde:

F_f – carga aplicada ao meio vão do prisma, na rotura (N);

L – distância entre apoios (mm);

b – lado da secção quadrada do prisma (mm).

A resistência à flexão final irá ser dada pela média dos 3 prismas.

A resistência à **compressão** é dada através da equação:

$$R_c = \frac{F_c}{b^2} \quad (3.5)$$

Onde:

F_c – carga máxima de rotura por compressão (N);

b – lado da secção quadrada do prisma (mm).

A resistência à compressão final irá ser dada pela média dos 3 prismas.

A tensão de rotura à compressão dos materiais cimentícios depende de vários factores, nomeadamente da porosidade do material. Esta varia com a relação A/C adoptada e com o grau de compactação empregue, por isso é necessário que todo este procedimento seja o mais padronizado.

A relação entre a resistência à flexão e à compressão (R_f/R_c) decresce no tempo, porque o desenvolvimento da resistência à flexão no tempo é mais lento do que o da resistência à compressão, sendo ambas as resistências influenciadas de igual modo pela relação A/C e pela dosagem de cimento.

Conforme especificação normativa as resistências para a compressão estão demonstradas no quadro seguinte:

Quadro 3.10 - Classe de resistência do cimento segundo a NP EN 197-1:2001.

Classe de Resistência	Resistências à compressão (MPa)			
	Resistências aos primeiros Dias		Resistências de Referência	
	2 Dias	7 Dias	28 Dias	
32,5N	-	≥16,0	≥32,5	≤52,5
32,5R	≥10,0	-		
42,5N	≥10,0	-	≥42,5	≤62,5
42,5R	≥20,0	-		
52,5N	≥20,0	-	≥52,5	-
52,5R	≥30,0	-		

CAPÍTULO 4

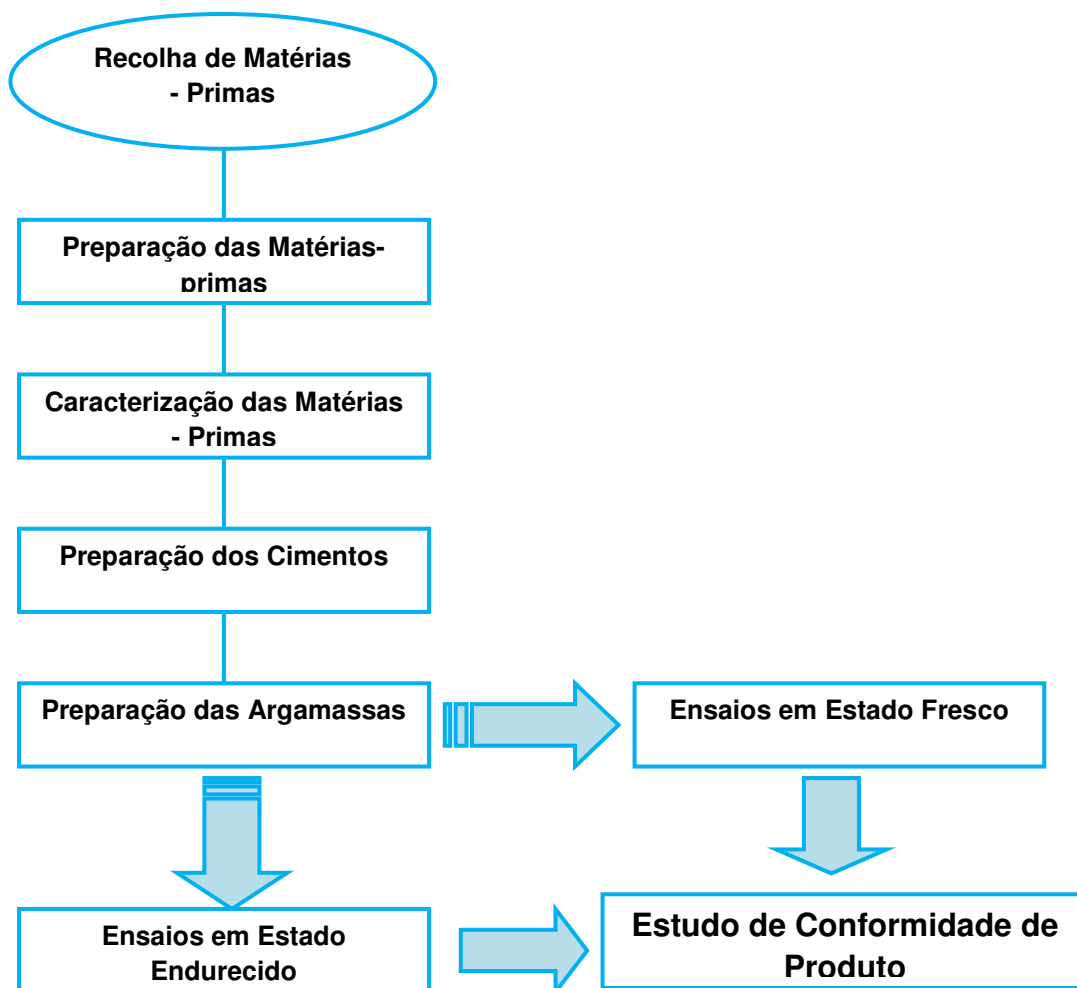
CAMPANHA EXPERIMENTAL

4.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo aborda a forma como foi conduzida a campanha experimental com o fim de permitir o estudo dos comportamentos mecânicos de misturas compostas por fosfogesso, clínquer e gesso. Sendo assim será explicado os procedimentos que se tiveram em conta com as três matérias-primas necessárias para a realização desta campanha experimental.

4.2. METODOLOGIA UTILIZADA NA CAMPANHA EXPERIMENTAL

No seguinte fluxograma apresenta-se esquematizado o caminho de investigação que se seguiu neste trabalho.



4.3. MATÉRIAS-PRIMAS

Este ponto tem como objectivo resumir os ensaios realizados às matérias-primas desta campanha experimental, isto é, o tratamento que o fosfogesso, gesso de processo e o clínquer tiveram até se tornarem aptos para a realização dos cimentos.

4.3.1. Colheita e Preparação

FOSFOGESSO

O fosfogesso foi recolhido no seu estado natural, num depósito pertencente a uma indústria química. A pilha de fosfogesso foi recentemente movimentada, isto é a camada que no momento de recolha está exposta é a camada mais antiga, ou seja aquela que está mais lixiviada.

Para que este trabalho produza resultados mais fidedignos, foram recolhidas três amostras de fosfogesso a uma profundidade de 20 centímetros, conforme demonstrado na figura seguinte onde se apresenta um corte longitudinal de uma pilha de fosfogesso:

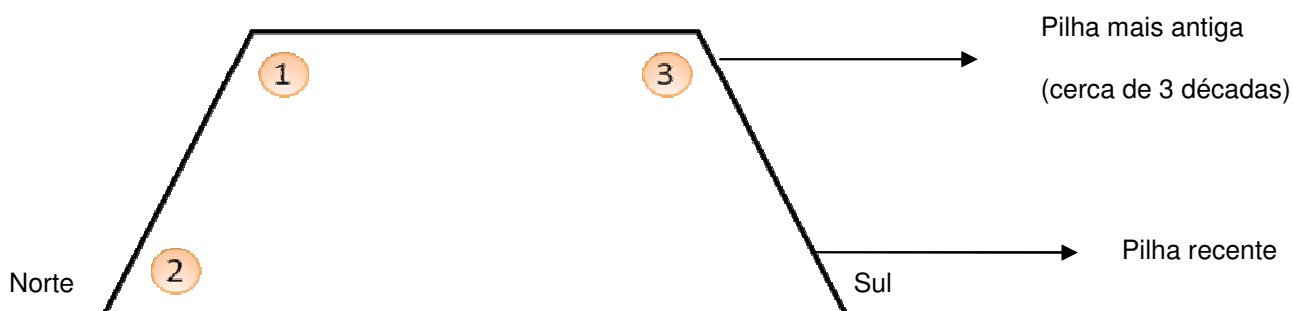


Figura 4.1 - Figura ilustrativa de uma pilha de fosfogesso

LEGENDA:

- 1 – Amostra de fosfogesso (fosfogesso 1)
- 2 – Amostra de fosfogesso (fosfogesso 2)
- 3 – Amostra de fosfogesso (fosfogesso 3)

A idade influencia o pH do fosfogesso, pois o fosfogesso mais antigo apresenta um maior pH, ou menos acidez, em relação ao fosfogesso mais recente.

Após a recolha, as diferentes amostras de fosfogesso foram recebidas no Laboratório CDAC da Secil - Outão. O fosfogesso foi preparado da seguinte forma:

1º - Secagem numa estufa a $\pm 60^{\circ}\text{C}$ a fim de retirar o excesso de água durante 24h;

2º - Medição da humidade das amostras;

3º - Moagem das três amostras em moinho de bolas laboratorial.



Figura 4.2 - Moinho de gesso pequeno. (Laboratório LCQO)

Logo após este procedimento foi ensacado para que não absorvesse nenhuma da humidade característica do laboratório.

GESSO

Com o intuito de se comparar os resultados deste trabalho é necessário ter cimentos constituídos por clínquer com fosfogesso e cimentos constituídos por clínquer com gesso natural (amostra controlo) para que se possa afirmar que o fosfogesso tem ou não o mesmo comportamento mecânico e químico, que possui o gesso natural utilizado actualmente no processo produtivo.

Para isso foi necessário retirar uma amostra de gesso, da linha de produção, da pilha que é utilizada na produção diária.

Pretendeu-se com isto que a amostra utilizada nesta campanha experimental seja representativa do gesso natural geralmente utilizado no processo fabril.

A preparação do gesso natural foi idêntico à do fosfogesso para manter as condições de ensaio o mais idênticas possíveis, tendo sido moído laboratorialmente:



Figura 4.3 – Moinho de gesso grande. (Laboratório (LCQO))

CLÍNQUER

Visto que este trabalho foi realizado com o intuito de ser o mais representativo possível, achou-se mais apropriado a utilização do clínquer que resulta da cozedura do forno da própria fábrica, não sendo assim necessário fabricar o clínquer a nível laboratorial.

Após retirar-se o clínquer da linha de produção (Forno 9) acondicionou-se no laboratório de modo a que esteja protegido de alterações climáticas, de modo a quando da moagem, este não estar degradado.

As etapas foram as seguintes:

- 1º - Acondicionamento do clínquer;
- 2º - Moagem faseada do clínquer, pelas limitações de peso do moinho de bolas laboratorial igual ao utilizado para moer o gesso.
- 3º - Homogeneização de todo o clínquer moído por agitação manual.

4.3.2. Caracterização Química

A análise química permite saber de facto, quais os constituintes deste “gesso químico” e em que percentagem estão presentes.

Quadro 4.1 - Ensaio de Caracterização Química

Material	FRX	DRX	Métodos Clássicos
Matérias-Primas	x	(Somente o fosfogesso)	x

4.3.3. Caracterização Física

No quadro seguinte encontram-se esquematizados os materiais e os ensaios realizados para a caracterização física dos mesmos utilizados neste trabalho.

Quadro 4.2 - Ensaio de Caracterização Física

Material	Humidade	Resíduo 45µm	Blaine	pH
Matérias-primas	x	x	x	(Somente o Fosfogesso)
Amostras de Cimento	-	x	x	-

PH DO FOSFOGESSO EM ESTADO LÍQUIDO

Este parâmetro está relacionado directamente com o fosfogesso e com a idade da pilha de onde ele foi colhido. Sendo assim, a única matéria-prima sujeita a esta determinação foi o fosfogesso.

Como já foi referenciado, a redução da acidez do fosfogesso com a idade é provocada pelo maior tempo de exposição do material às intempéries que tem como consequência a lixiviação de parte dos elementos constituintes do fosfogesso responsáveis pela acidez.

Se o fosfogesso apresentar valores mais elevados do que os que são apresentados na bibliografia, ainda se pode recorrer à lavagem do fosfogesso, hipótese que não foi considerada neste trabalho, visto que a lavagem numa indústria de grande volume de mercado, torna-se uma hipótese extremamente cara, ou seja não é economicamente viável.

RESÍDUO DE PENEIRAÇÃO

Foi calculado de acordo com a norma NP EN 196-6:1990, cujo procedimento se encontra em Anexo IV.

MÉTODO DE BLAINE

O Método de Blaine, tal como o parâmetro anterior, também foram realizados segundo a norma NP EN 196-6:1990, cujo procedimento se encontra descrito no Anexo II

4.4. FORMULAÇÃO DOS CIMENTOS

4.4.1. Introdução

O cimento que foi formulado para esta campanha experimental, foi dimensionado de acordo com as directivas da NP EN 197:2001, pretendendo-se que este seja um cimento de altas resistências, nomeadamente na classe de CEM I 42,5.

De referir que se trata sempre de cimentos preparados laboratorialmente, moídos em moinhos de bolas laboratorial.

No seguinte quadro retirado na norma NP EN 197-1:2001 (vd. Anexo II), pode-se verificar que o tipo de cimento escolhido é um cimento designado por cimento Portland.

Quadro 4.3 - Cimentos mais comuns de serem produzidos

Tipos Principais		Notação dos 27 produtos (Tipos de Cimentos Correntes)			
CEM I	Cimento Portland	CEM I			
	Cimento Portland de Escória	CEM II/A-S	CEM II/B-S		
	Cimento Portland de Silica de Fumo	CEM II/A-D			
	Cimento Portland de Pozolana	CEM II/A-P	CEM II/B-P	CEM II/A-Q	CEM II/B-Q
CEM II	Cimento Portland de Cinza Volante	CEM II/A-V	CEM II/B-V	CEM II/A-W	CEM II/B-W
	Cimento Portland de Xisto Cozido	CEM II/A-T	CEM II/B-T		
	Cimento Portland de Calcário	CEM II/A-L	CEM II/B-L	CEM II/A-LL	CEM II/B-LL
	Cimento Portland Composto	CEM II/A-M	CEM II/B-M		
CEM III	Cimento de Alto Forno	CEM III/A	CEM III/B	CEM III/C	
CEM IV	Cimento Pozolânico	CEM IV/A	CEM IV/B		
CEM V	Cimento Composto	CEM V/A	CEM V/B		

O Cimento do tipo I, que como se pode verificar no Anexo II, só é constituído por clínquer (95-100%) e constituintes minoritários até 5% neste estudo incluindo o gesso, quando se pretende que este cimento seja de altas resistências, terá de se ter em conta que existem cimentos de diferentes classes de resistência, tal como se esquematiza no seguinte quadro:

Quadro 4.4 - Resistências dos diversos cimentos.

Cimentos (CEM)	Resistências à compressão (MPa)		
	Resistências aos primeiros Dias		Resistências de Referência
	2 Dias	7 Dias	28 Dias
32,5N	-	≥16,0	≥32,5 ≤52,5
32,5R	≥10,0	-	
42,5N	≥10,0	-	≥42,5 ≤62,5
42,5R	≥20,0	-	
52,5N	≥20,0	-	≥52,5
52,5R	≥30,0	-	-

Foi escolhido este cimento pois é o cimento com mais expressão na produção de cimento, e que possui principais características químicas:

- Elevado calor de hidratação;
- Desenvolvimento muito rápido de resistências (resistências iniciais muito elevadas);
- Resistências finais muito elevadas.

E tem como principais aplicações:

- Betão armado e pré-esforçado de muito alta resistência;
- Betão armado e/ou pré-esforçado com colocação em serviço em idades jovens;
- Betão fabricado e aplicado em tempo frio;
- Betão em peças condicionadas pela resistência à tracção e betões leves estruturais;
- Pré-fabricação ligeira e pesada de elementos armados e/ ou pré-esforçados de alta rotatividade.

4.4.2. Balanço Mássico do Cimento

A nível normativo o cimento terá de obedecer a limites, quer de percentagem de adições (Cinzas volantes, escórias e pozolanas) de acordo com o quadro no Anexo II, quer de teor de elementos químicos (óxido de cálcio reactivo, trióxido de enxofre reactivo), como se pode ver no Quadro 4.5.

Quadro 4.5 - Limites Normativos segundo a NP EN 197-1:2001.

Propriedades	Tipos de cimento	Classe de resistências	Requisitos
Perda ao fogo	CEM I CEM III	Todas	≤5%
Resíduo insolúvel	CEM I CEM III	Todas	≤5%
Teor de sulfatos (em SO ₃)	CEM I CEM II CEM IV CEM V	32,5N 32,5R 42,5N	≤3,5%
		42,5R 52,5N 52,5R	≤4,0%
	CEM III	Todas	
Teor de cloretos	Todos	Todas	≤0,10%
Pozolanicidade	CEM IV	Todas	Satisfaz o ensaio

Para a produção de cimento, é necessário o balanço mássico do teor de SO₃, ou seja terá de se considerar os teores de sulfatos presentes no gesso, no fosfogesso e no clínquer. Nesta campanha experimental e visto que pretende estudar um cimento do tipo N terá de apresentar um teor de sulfatos inferior a 3,5% de sulfatos (CEM I 42,5N) ou 4% (CEM I 42,5R) consoante as misturas iniciais do cimento.

BALANÇO MÁSSICO AO CIMENTO:

$$\begin{aligned} \{Entra\} &= \{Sai\} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow [SO_3]_{Clínquer} + [SO_3]_{Adições} &= [SO_3]_{Cimento} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Considerando que, o teor de sulfatos que provêm do clínquer é uma constante neste particular balanço mássico, pelo facto de que toda a contribuição de teor de sulfatos provêm da mesma amostra de clínquer, este valor pode ser considerado constante e que corresponde a:

$$\Leftrightarrow [SO_3]_{Clínquer} = \frac{[SO_3]_{Clínquer} \times \% \text{ Massado Clínquer}}{100} = \frac{1,15 \times 97}{100} = 1,12\% \quad (4.2)$$

Sendo assim o balanço mássico resume-se a:

$$\begin{aligned} \{Entra\} &= \{Sai\} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow [SO_3]_{Cimento} &= \frac{[SO_3]_{Adições} \times \% \text{ Massa da Adição}}{100} + 1,12 \end{aligned} \quad (4.3)$$

A percentagem de 97% de clínquer foi fixada tendo em vista a percentagem utilizada industrialmente para este cimento.

4.4.2.1. Balanço Mássico dos Cimentos Padrões

Com base no histórico que se possui e com a bibliografia sobre o teor de sulfatos óptimo, e face à constante de clínquer utilizado, foram estudados três percentagens de SO_3 diferentes, 1,56%, 1,73%, 2,00%. De forma a comparar-se desempenhos de cimento com fosfogesso, foi criado sempre um grupo de controlo, com cimentos são constituídos por clínquer e gesso de processo.

Em suma por cada percentagem de sulfatos estudado comparou-se cimentos constituídos por:

- Grupo de Controlo → Clínquer + Gesso de Processo (GP);
- Primeiro Grupo Experimental → Clínquer + Fosfogesso (FG);
- Segundo Grupo Experimental → Clínquer + Misturas de Gesso (25%FG+75%GP);
- Terceiro Grupo Experimental → Clínquer + Misturas de Gesso (50%FG+50%GP);

Para melhor avaliação dos resultados obtidos, decidiu-se que a percentagem de clínquer a adicionar nos cimentos iria ser sempre constante, adicionando-se para completar o teor de massa, fíler de calcário sempre que necessário (cuja contribuição para o teor de sulfatos é nula).

Sendo assim, o grupo de controlo foi constituído por três cimentos (que corresponde experimentalmente à denominação amostra, visto que o termo cimento só é utilizado quando o material corresponde às especificações):

Quadro 4.6 - Grupo de controlo da campanha experimental (para diferentes percentagens de SO₃)

Denominação do Cimento	SO ₃ Total (%)	Gesso de Processo (%)	Fíler (%)	Clínquer (%)
Amostra 1	1,56	1,50	1,50	97,00
Amostra 5	1,73	2,10	0,90	97,00
Amostra 9	2,00	3,00	0,00	97,00

4.4.2.2. Balanço Mássico dos Cimentos Experimentais

Denominou-se aos cimentos constituídos exclusivamente por fosfogesso cimentos experimentais, e esta fase da campanha experimental, é constituída por três grupos experimentais.

Primeiro grupo experimental:

Quadro 4.7 - Primeiro grupo experimental desta campanha (para diferentes percentagens de SO₃)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Fosfogesso (%)	Fíler (%)	Clínquer (%)
Amostra 2	1,56	0,90	2,10	97,00
Amostra 6	1,73	1,25	1,75	97,00
Amostra 10	2,00	1,80	1,20	97,00

Neste balanço mássico foi utilizado o teor de SO₃ médio, considerando que houve uma homogeneização das três amostras de fosfogesso.

Face aos resultados obtidos nesta primeira fase da campanha experimental, decidiu-se explorar mais duas possibilidades de utilização do fosfogesso em conjunto com o gesso de processo com taxas de substituição de 25/75 e de 50/50 respectivamente.

Segundo grupo experimental (gesso constituído por 25% de fosfogesso e 75% por gesso de processo).

Quadro 4.8 – Segundo grupo experimental (para diferentes percentagens de SO₃)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Misturas de Gesso 1 (%) (25%F+75%G)	Fíler (%)	Clínquer (%)
Amostra 3	1,56	1,20	1,80	97,00
Amostra 7	1,73	1,80	1,20	97,00
Amostra 11	2,00	3,00	0,00	97,00

Neste balanço mássico foi utilizado o teor de SO₃ médio, considerando que houve uma produção de um novo gesso (gesso de mistura 1) constituído por 25% de fosfogesso e de 75% de gesso de processo.

Terceiro grupo experimental (gesso constituído por 50% de fosfogesso e 50% por gesso de processo).

Quadro 4.9 - Terceiro grupo experimental (para diferentes percentagens de SO₃)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Misturas de Gesso 2 (%) (50%F+50%G)	Fíler (%)	Clínquer (%)
Amostra 4	1,56	1,05	1,95	97,00
Amostra 8	1,73	1,57	1,43	97,00
Amostra 12	2,00	2,23	0,77	97,00

Neste balanço mássico foi utilizado o teor de SO₃ médio, considerando que houve uma produção de um novo gesso (gesso de mistura 2) constituído por 50% de fosfogesso e de 50% de gesso de processo.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO

Após a mistura das matérias-primas serem juntas e homogeneizadas, passou-se à fase de caracterização dos parâmetros normativos descritos no capítulo 3.

Numa primeira fase tratou-se de determinar os principais parâmetros de finura, ou seja:

- Resíduo no peneiro de 45µm;
- Blaine.

Esta caracterização é feita às amostras de cimento, e foi realizada segundo o Anexo III e o Anexo IV.

De seguida as amostras foram caracterizadas em pasta de cimento, sendo realizados os seguintes ensaios:

- Água de Pasta

- Expansibilidade
- Início de Presa
- Fim de Presa

Esta caracterização realizada aos cimentos desta campanha experimental, foi realizada de acordo com o método normativo em vigência.

Os ensaios realizados em pasta de cimento no estado fresco têm como principal objectivo averiguar a sua conformidade normativa dos cimentos realizados laboratorialmente e garantir que estes estão dentro dos limites normativos. Além disso, através da análise de certos parâmetros da pasta de cimento fresca, consegue-se relacionar as duas adições, fosfogesso e o gesso de processo, no consumo de água necessária à hidratação e conseqüentemente prever o seu comportamento em betão

Conforme acima descrito, todos os cimentos com marcação CE, necessitam de cumprir os requisitos normativos, bem como os objectivos da empresa. Caso algum cimento não cumprir com estes quatro requisitos será posto de parte pois não possui interesse para esta campanha experimental.

O início de presa foi determinado segundo a norma NP EN 196 – 1:2006 - Métodos de ensaio de cimentos - Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade, através do aparelho de Vicat e das agulhas de Le Chatelier. Os tempos de presa do cimento têm limites normativos, quer a nível de equipamento quer a nível de procedimento. A medição é realizada por uma agulha, sob a acção de um peso específico, que é usada para penetrar na pasta de consistência normal colocada num molde especial. O início de presa é caracterizado pelo instante em que a agulha estaciona a 4 ± 1 mm da base, sendo expresso pelo tempo decorrido desde quando o material entra em contacto com a água. Segundo a citada norma, o fim de presa é definido pelo momento em que a agulha, aplicada suavemente sobre a pasta, não penetrar mais na superfície do cimento. Esta medição foi realizada conforme as exigências normativas (vd. Anexo VI).

A determinação da expansibilidade foi realizada conforme exigência normativa vigente (vd. Anexo V).

Seguidamente procedeu-se à caracterização destas amostras de cimento em argamassa normalizada, em que se avaliou:

- Espalhamento/Consistência

Os ensaios de consistência por espalhamento foram realizados segundo a norma EN 1015-3 (vd. Figura 4.5).

A argamassa normalizada foi realizada de acordo com exigências normativas (vd. Anexo VIII), numa misturadora planetária com a areia normalizada (vd. Figura 4.4)



Figura 4.4 - Misturadora Planetária de Argamassa

A medição da consistência por espalhamento foi realizada conforme exigências normativas (vd. Anexo VII).



Figura 4.5 – Ensaio de Consistência (Compactação)



Aplicação das pancadas



Medição do espalhamento (d')

Posteriormente, foram preparados os provetes para argamassa conforme exigência normativa, e colocou-se os provetes em cura climatizada para que no dia seguinte sejam desmoldados e colocados em água. Os provetes serão então ensaiados às idades que se pretende estudar o comportamento mecânico da argamassa (1,7 e 28 dias).



Figura 4.6 – Moldagem final dos provetes de argamassa normalizada

Para as características em estado endurecido, os provetes foram submetidos aos seguintes ensaios:

- Ensaio à Flexão;
- Ensaio à Compressão;
- Variações Dimensionais e Mássicas com cura ao ar.

Para que os ensaios em estado endurecido sejam realizados, é necessário que a argamassa seja preparada conforme exigências normativas (NP EN 196-1:2006).

Os provetes foram preparados, como já foi referenciado em cima, segundo o Anexo VIII, realizando-se então:

- 3 provetes prismáticos (40mm x 40mm x 160mm) para 1^o dia para ensaio de flexão e compressão;

- 3 provetes prismáticos (40mm x 40mm x 160mm) para 7^o dia para ensaio de flexão e compressão;
- 3 provetes prismáticos (40mm x 40mm x 160mm) para 28^o dia para ensaio de flexão e compressão;
- 3 provetes prismáticos (20mm x 20mm x 280mm) para ensaio de variações dimensionais e mássicas.

Os ensaios de flexão e de compressão foram realizados segundo a NP EN 196-1:2006.

O ensaio de variações dimensionais e de variações mássicas foi realizado segundo a LNEC E383 - Determinação das variações dimensionais.

A medição foi realizada de acordo com o Anexo IX.

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

5.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados e analisados, os resultados dos ensaios realizados durante a campanha experimental.

Apresentam-se os resultados recolhidos no cimento no estado fresco, os quais permitem avaliar a conformidade do cimento em função dos objectivos que se pretendeu para este tipo de cimento, mediante as características de tempo de presa. A conformidade dessas características leva a que o cimento possa ser caracterizado a nível de resistências mecânicas em argamassa normalizada e que também possa ser realizado o estudo de variações dimensionais e mássicas.

5.2. FOSFOGESSO

5.2.1. Caracterização Física

Este ponto tem como objectivo caracterizar fisicamente o fosfogesso utilizado nas misturas que compõem este trabalho académico. Primeiramente e para se adquirir alguma informação acerca da idade do fosfogesso foi determinado o pH da pilha. E a seguir foram determinados a humidade, da finura do material seco depois de moído. Os valores obtidos estão presentes no Quadro 5.1:

Quadro 5.1 – Resíduo, humidade e pH da mistura utilizada

Humidade		7,18%
Resíduo 45 µm		36%
pH das amostras de Fosfogesso		
FG1	FG2	FG3
5,99	5,87	5,84

Estes valores referem-se a uma mistura homogénea equitativa das três pilhas amostras, visto que as amostras de fosfogesso retiradas da pilha não mostram grandes diferenças, tanto a nível de caracterização química como caracterização física (vd. 5.2.2)

Quanto menor for este resíduo, maior área específica os constituintes terão para reagir com os constituintes do clínquer, fazendo com que as reacções sejam optimizadas.

A humidade também é um ponto importante deste trabalho, pois se a adição ao clínquer possuir uma elevada taxa de humidade, a nível processual, torna-se difícil a sua moagem, fazendo com que o gasto energético na etapa da moagem de cimento seja muito superior ao normal.

O pH foi medido nas três amostras de fosfogesso a uma temperatura de 24,9°C.

O facto de todas as amostras de pH serem bastante parecidas, sugere que a pilha de fosfogesso está aparentemente homogénea, no que diz respeito à idade, e os valores de pH estão de acordo com o descrito em revisão bibliográfica.

5.2.2. Caracterização Química

No quadro seguinte estão patentes os valores em percentagem dos elementos maiores presentes nas três amostras de fosfogesso.

Para se conseguir avaliar a composição da pilha de fosfogesso, foram analisadas as amostras individualmente, identificou-se as amostras de fosfogesso por FG1 (amostra 1), FG2 (amostra 2) e FG3 (amostra 3).

ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Quadro 5.2 - Análise química aos elementos maiores do fosfogesso

(%)	FG1	FG2	FG3
Dióxido de Carbono (CO₂)	-	-	-
Trióxido de Enxofre (SO₃)	48,92	45,21	52,58
Cloreto (Cl)	N.D.	N.D.	0,01
Dióxido de Silício (SiO₂)	0,76	0,95	0,70
Óxido de Alumínio (Al₂O₃)	0,23	0,40	0,24
Óxido de Ferro (Fe₂O₃)	0,05	0,11	0,06
Óxido de Cálcio (CaO)	39,32	36,26	44,09
Óxido de Magnésio (MgO)	0,05	0,15	0,05
Óxido de Manganês (MnO)	-	-	--
Ácido Fosfórico (anidrido) (P₂O₅)	0,79	0,63	1,00
Dióxido de Titânio (TiO₂)	0,02	-	-
Óxido de Sódio (Na₂O)	0,02	0,03	0,03
Óxido de Potássio (K₂O)	0,02	0,03	0,02
Crómio (Cr)	-	-	-
Cobalto (Co)	-	-	-
Cobre (Cu)	-	-	-
Zinco (Zn)	-	-	-
Arsénio (As)	-	-	-
Estrôncio (Sr)	0,07	0,07	0,09
Bário (Ba)	0,02	0,02	0,02
Chumbo (Pb)	-	-	-

Da análise química pode verificar-se que o teor em P₂O₅ está muito perto do limite aconselhado na revisão bibliográfica (0,8%), significando que provavelmente o cimento feito com este fosfogesso poderá ter um tempo de presa superior ao cimento feito com o gesso natural actualmente utilizado.

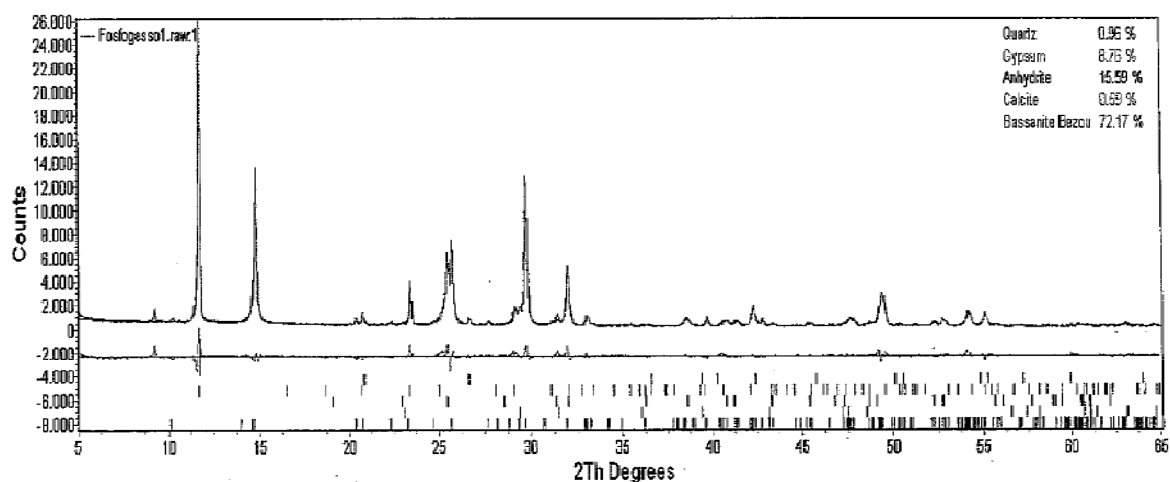
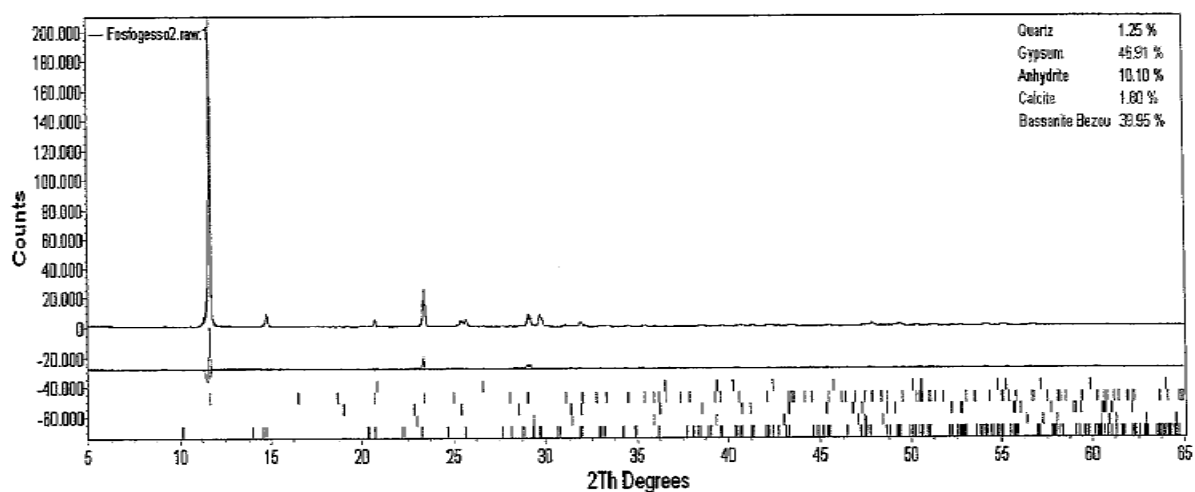
Para que se possa avaliar o comportamento do fosfogesso decidiu-se tornar as amostras o mais representativo da pilha possível, ou seja, o cimento ira ser constituído pela mistura das três amostras da pilha do fosfogesso, visto que o teor de SO₃ das três amostras é muito próximo.

ANÁLISE QUÍMICA CLÁSSICA**Quadro 5.3 - Análise química clássica do fosfogesso**

Resultados (%)	FG1	FG2	FG3
Perda ao Fogo	8,62	14,46	9,21
Resíduo Insolúvel	1,52	0,5	1,12

ANÁLISE MINERALÓGICA POR DRX - MÉTODO DE RIETVELD

Apresenta-se de seguida os gráficos das fases mineralógicas pelo método de Rietveld.

**Gráfico 5.1 - Determinação quantitativa das fases mineralógicas da amostra 1 de fosfogesso****Gráfico 5.2 - Determinação quantitativa das fases mineralógicas da amostra 2 de fosfogesso**

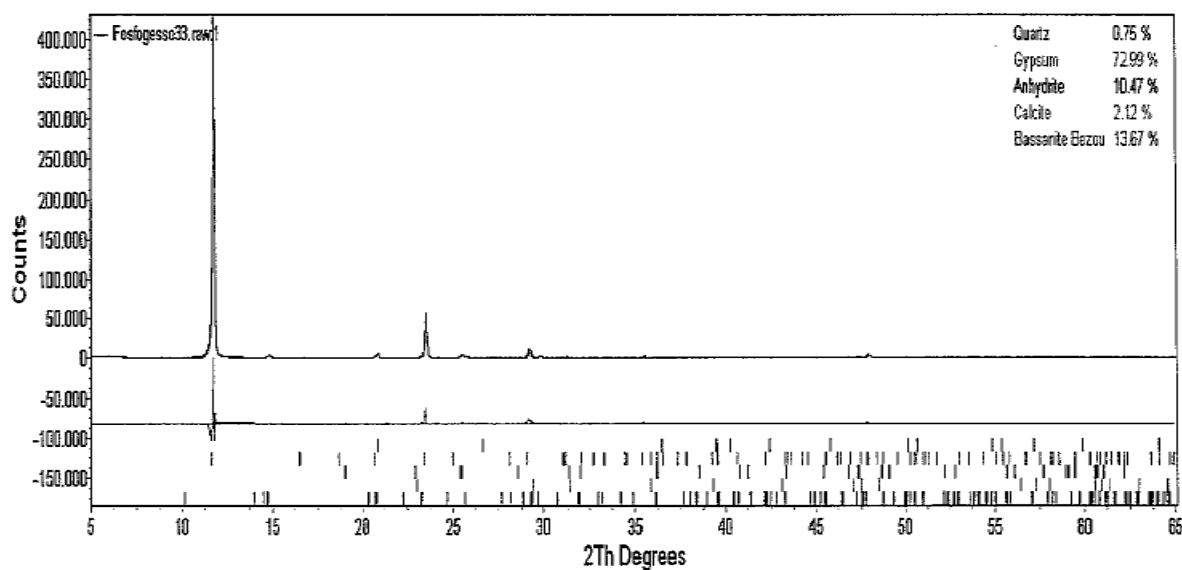


Gráfico 5.3 - Determinação quantitativa das fases mineralógicas da amostra 3 de fosfogesso

Quadro 5.4 - Resumo das fases presentes nas amostras de Fosfogesso (DRX – Método de Rietveld)

RESULTADOS (%)	FG 1	FG 2	FG 3
QUARTZO	1,0	1,2	0,8
SULFATO DE CÁLCIO DI-HIDRATADO	8,8	46,9	73,0
SULFATO DE CÁLCIO HEMI-HIDRATADO	72,2	40,0	13,7
SULFATO DE CÁLCIO	15,6	10,1	10,5
CARBONATO DE CÁLCIO	0,6	1,8	2,1

Depois de analisar as amostras de fosfogesso individualmente, e para uma melhor validação deste trabalho, decidiu-se que a melhor maneira de se avaliar de facto o efeito da pilha de fosfogesso será a pré-homogeneização das três pilhas e de seguida a respectiva moagem.

5.3. GESSO

5.3.1. Caracterização Física

Após as análises de controlo de qualidade serem realizadas, e após a sua moagem, foi determinado resíduo segundo o procedimento descrito no Anexo IV, obtendo-se o valor de 42,6%, no peneiro de 45 μm .

É importante também fazer-se notar que o resíduo do fosfogesso e do gesso terá de ser aproximadamente idêntico para não se introduzir mais entropia no sistema e poder retirar-se conclusões fiáveis da campanha experimental.

5.3.2. Caracterização Química

O gesso utilizado na campanha experimental deste trabalho, é o gesso usado geralmente no processo de fabrico. Sendo assim as análises realizadas a este produto, são as de controlo de qualidade, ou seja a sua humidade e o teor de trióxido de enxofre, não sendo a restante análise química relevante para este trabalho.

Quadro 5.5 - Características do gesso de produção

Humidade (%)	2,7
Trióxido de Enxofre (SO_3)	28,9

Neste ponto toda a caracterização do gesso foi realizada, estando-se assim em condições para partir para o estudo do clínquer produzido geralmente no processo fabril.

5.4. CLÍNQUER

5.4.1. Caracterização Física

DETERMINAÇÃO DO BLAINE

Após todas as análises serem feitas, a amostra de clínquer foi homogeneizada e foi determinado blaine segundo o procedimento descrito no Anexo III, obtendo-se o valor de 3125 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5.4.2. Caracterização Química

Análise Mineralógica aos Elementos

Como já foi referido anteriormente, este clínquer foi retirado da linha de produção, sendo assim e utilizando as análises de controlo de processo é possível caracterizá-lo mineralogicamente.

Quadro 5.6 - Análise por XRD – Método de Rietveld ao clínquer utilizado para esta campanha experimental

Características Mineralógicas	
Silicato tricálcico (C ₃ S)	72,10%
Silicato bicálcico (C ₂ S-Beta)	11,00%
Aluminato tricálcico (C ₃ A)	3,40%
Ferroaluminato Tetracálcico (C ₄ AF)	12,00%
Cal livre	1,19%
Periclase	0,20%
Quartzo	0,00%

Graficamente:

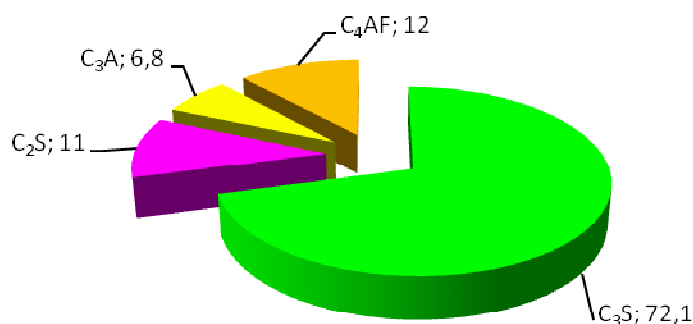


Gráfico 5.4 – Constituição mineralógica do clínquer utilizado nesta campanha experimental

Como se pode observar por comparação com o Gráfico 3.2 - Representação do peso de cada componente no clínquer., o clínquer produzido encontra-se de acordo com a bibliografia, podendo-se afirmar que este clínquer é representativo do clínquer produzido na fábrica da Secil Outão.

Outro ponto importante na escolha desta particular amostra de clínquer é o facto de possuir um baixo teor de cal livre pois este teor é o principal indicador de uma boa cozedura do forno, ou seja um clínquer bem cozido significa que o teu teor de cal livre é mínimo e isso faz com que as expansões do

cimento sejam mínimas. O baixo teor de cal livre também está directamente relacionado com a produção de C_3S no clínquer visto que a cal livre reage com a belite para formar a alite, responsável pelas altas resistências do cimento às idades jovens como está demonstrado no Gráfico 3.3.

5.5. CIMENTOS

5.5.1. Caracterização Física

Neste ponto pretende-se apresentar as propriedades dos cimentos, quer do grupo de controlo quer dos grupos experimentais.

As propriedades que se mediram no cimento foram a finura e o resíduo no peneiro de $45\mu\text{m}$, para que se possa garantir que as resistências finais não foram afectadas por outros factores a não ser a mudança de gessos.

De seguida apresenta-se as propriedades medidas:

Quadro 5.7 – Características físicas para o grupo de controlo

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Blaine (cm ² .g ⁻¹)	Resíduo _{45μm} (%)
Amostra 1	1,56	3222	19,4
Amostra 5	1,73	3174	18,8
Amostra 9	2,00	3269	16,7

Quadro 5.8 – Características físicas para o primeiro grupo experimental

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Blaine (cm ² .g ⁻¹)	Resíduo _{45μm} (%)
Amostra 2	1,56	3246	18,4
Amostra 6	1,73	3258	18,6
Amostra 10	2,00	3174	19,2

Quadro 5.9 – Características físicas para o segundo grupo experimental

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Blaine (cm ² .g ⁻¹)	Resíduo _{45μm} (%)
Amostra 3	1,56	3234	19,5
Amostra 7	1,73	3198	19,5
Amostra 11	2,00	3125	17,9

Quadro 5.10 - Características físicas para o terceiro grupo experimental

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Blaine (cm ₂ .g ⁻¹)	Resíduo _{45µm} (%)
Amostra 4	1,56	3265	19,0
Amostra 8	1,73	3290	18,5
Amostra 12	2,00	3269	18,1

Pode-se concluir que se manteve a etapa de moagem de cimento laboratorial controlada, que permitiu o controlo da campanha experimental a nível de finura, garantindo que as diferenças de resistência e de propriedades das argamassas se devem única e exclusivamente à diferença dos gessos utilizados.

De referir ainda que todos os passos de moagens que foram realizados nesta campanha experimental correspondem a uma moagem laboratorial e que não é directamente proporcional à moagem industrial a que este, durante o processo fabril, é submetido.

5.5.2. Caracterização em Estado Fresco

5.5.2.1. Introdução

Neste ponto, são apresentados e analisados os resultados dos ensaios de determinação do tempo de presa, expansibilidade e consistência por espalhamento.

Os resultados de consistência por espalhamento, embora seja feito em estado fresco, e visto que foi realizado em argamassa normalizada, seram apresentado junto com os resultados de ensaios mecânicos.

5.5.2.2. Água de Pasta, Tempo de Presa e Expansibilidade

Neste subcapítulo, são apresentados os valores de início e final de presa. Para a melhor compreensão dos resultados obtidos, apresenta-se os resultados por grupo experimental.

Quadro 5.11 – Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o grupo de controlo (GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	A/C	Início de Presa (min)	Fim de Presa (min)	Expansibilidade (mm)
Amostra 1	1,56	0,25	160	215	0,75
Amostra 5	1,73	0,29	175	190	0,00
Amostra 9	2,00	0,24	165	195	0,00

Quadro 5.12 – Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o primeiro grupo experimental (FG)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	A/C	Início de Presa (min)	Fim de Presa (min)	Expansibilidade (mm)
Amostra 2	1,56	0,25	240	295	0,50
Amostra 6	1,73	0,27	205	260	1,00
Amostra 10	2,00	0,25	225	285	0,00

Quadro 5.13 – Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o segundo grupo experimental (25%FG + 75% GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	A/C	Início de Presa (min)	Fim de Presa (min)	Expansibilidade (mm)
Amostra 3	1,56	0,29	150	195	0,50
Amostra 7	1,73	0,25	185	225	0,00
Amostra 11	2,00	0,24	190	245	0,50

Quadro 5.14 - Água de pasta, tempos de presa e expansibilidade para o terceiro grupo experimental (50%FG + 50% GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	A/C	Início de Presa (min)	Fim de Presa (min)	Expansibilidade (mm)
Amostra 4	1,56	0,25	150	210	1,00
Amostra 8	1,73	0,24	185	245	0,50
Amostra 12	2,00	0,25	185	245	0,50

Tendo em conta o Quadro 3.5, pode-se afirmar que todos os cimentos realizados nesta campanha experimental se encontram nos limites normativos qualquer que seja o teor de SO₃ utilizado ou qualquer que seja a classe de resistências pretendidas.

Também como foi referido no capítulo 3, os tempos de presa do primeiro grupo são maiores pelo facto do teor de P₂O₅, estar no muito perto do limite que aparece descrito em vários autores.

Graficamente:

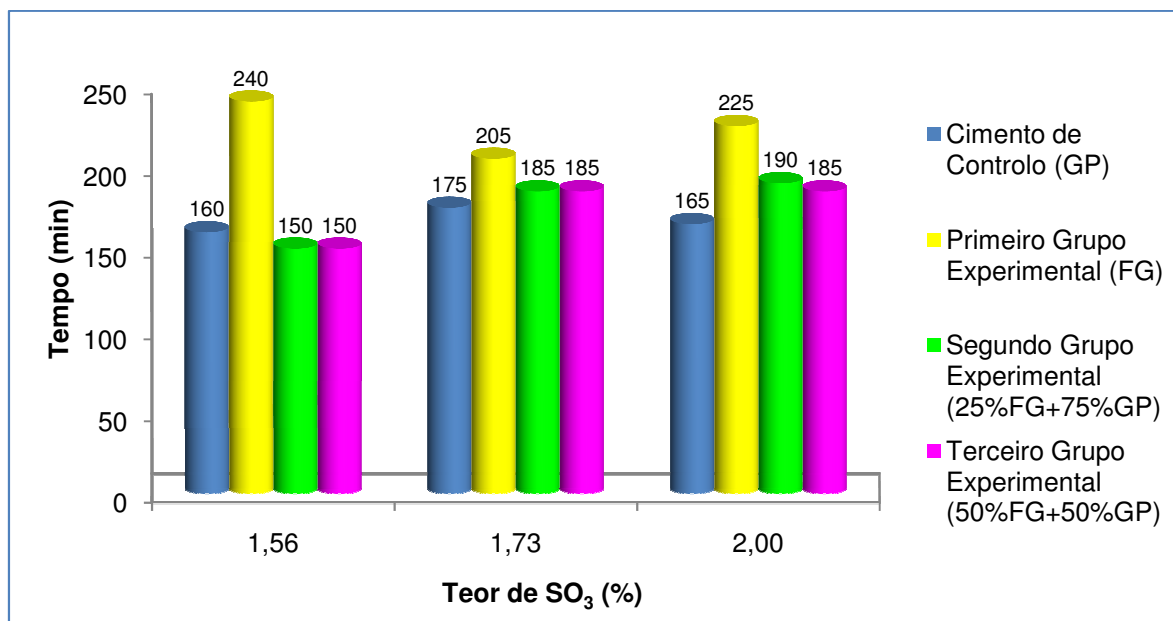


Gráfico 5.5 - Tempo de início presa para os vários valores SO₃.

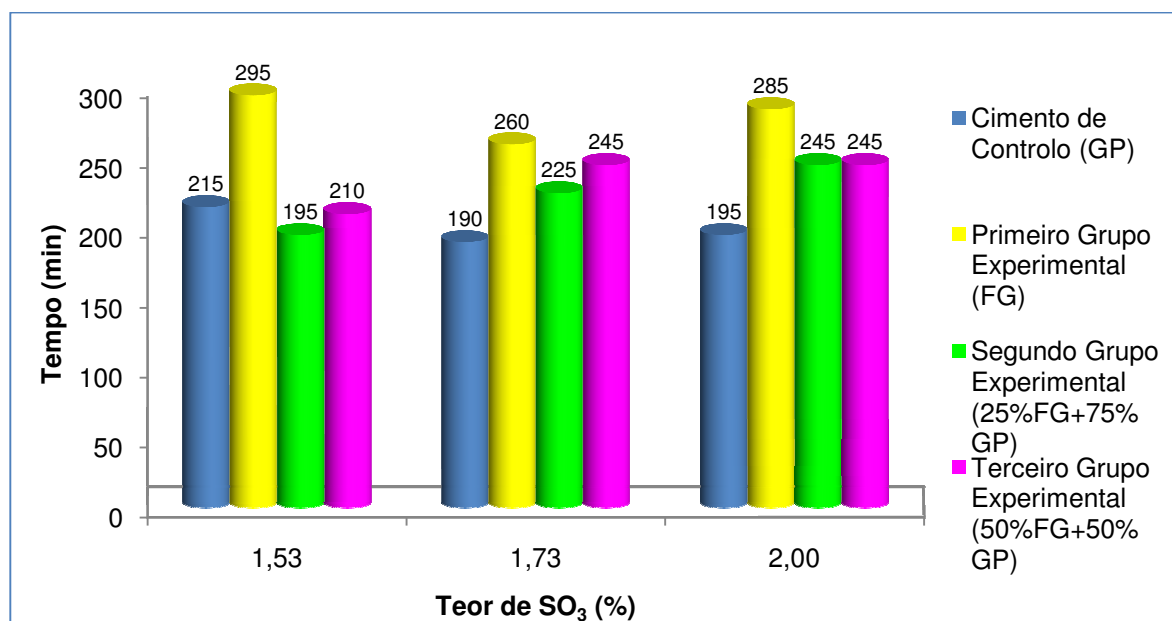


Gráfico 5.6 - Tempo de fim de presa para os vários valores SO₃.

Conclui-se destes gráficos que a utilização do cimento do primeiro grupo experimental, confere ao processo um aumento do tempo inicial de presa que não se torna viável no processo de fabrico de cimento da empresa.

Embora os limites normativos sejam cumpridos, todos os cimentos, torna-se muito desvantajoso o uso de cimento constituído somente por fosfogesso, embora a sua utilização numa mistura de gesso normal, é um caminho possível para que esta campanha experimental seja bem sucedida.

5.6. CARACTERIZAÇÃO EM ESTADO ENDURECIDO

5.6.1. Introdução

Neste ponto, são apresentados e analisados os resultados dos ensaios de determinação das resistências de flexão e de compressão a 1, 7 e 28 dias e ainda as determinações de variação dimensional e mássica.

5.6.2. Resistências à Flexão

Quadro 5.15 – Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do grupo de controlo (GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (%)
Amostra 1	1,56	2,0	7,4	8,5	68,0
Amostra 5	1,73	2,2	6,8	8,7	69,0
Amostra 9	2,00	2,2	7,5	9,2	74,0

Quadro 5.16 – Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 1º grupo experimental (FG)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 2	1,56	1,8	7,4	8,8	68,0
Amostra 6	1,73	1,9	7,2	8,6	68,0
Amostra 10	2,00	2,0	7,4	8,2	69,0

Quadro 5.17 – Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 2º grupo experimental (25%FG+75%GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 3	1,56	1,8	6,9	7,5	62,0
Amostra 7	1,73	1,8	7,0	8,4	72,0
Amostra 11	2,00	2,2	7,6	8,7	75,0

Quadro 5.18 - Resistência à flexão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 3º grupo experimental (50%FG+50%GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 4	1,56	1,5	7,3	8,5	73,0
Amostra 8	1,73	1,7	6,7	8,7	68,0
Amostra 12	2,00	2,2	6,5	8,3	63,0

Visto que a nível normativo os valores de flexão não são especificados, entendeu-se que estes deveriam ser apresentados mas não se fará uma análise de conformidade.

No entanto pode-se concluir que estes valores de flexão encontram-se dentro dos parâmetros considerados característicos para este tipo de cimento.

5.6.3. Resistências à Compressão

Quadro 5.19 – Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do grupo de controlo (GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 1	1,56	7,8	45,1	56,3	68,0
Amostra 5	1,73	8,6	42,7	58,9	69,0
Amostra 9	2,00	9,7	44,6	58,4	74,0

Quadro 5.20 – Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 1º grupo experimental (FG)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 2	1,56	7,4	47,3	57,6	68,0
Amostra 6	1,73	7,8	43,6	54,1	68,0
Amostra 10	2,00	8,3	43,9	57,1	69,0

Quadro 5.21 – Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 2º grupo experimental (25%FG+ 75% GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 3	1,56	7,3	42,5	55,3	62,0
Amostra 7	1,73	8,5	43,9	57,2	72,0
Amostra 11	2,00	9,3	43,1	58,7	75,0

Quadro 5.22 - Resistência à compressão aos 1, 7 e 28 dias dos cimentos do 3º grupo experimental (50%FG+50%GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	1 Dia (MPa)	7 Dias (MPa)	28 Dias (MPa)	Espalhamento (mm)
Amostra 4	1,56	6,4	40,6	54,6	73,0
Amostra 8	1,73	7,8	40,8	52,2	68,0
Amostra 12	2,00	8,6	39,0	52,8	63,0

Analisando os resultados graficamente e por teor de SO₃, tem-se que:

PARA UM TEOR DE SO₃ DE 1,56:

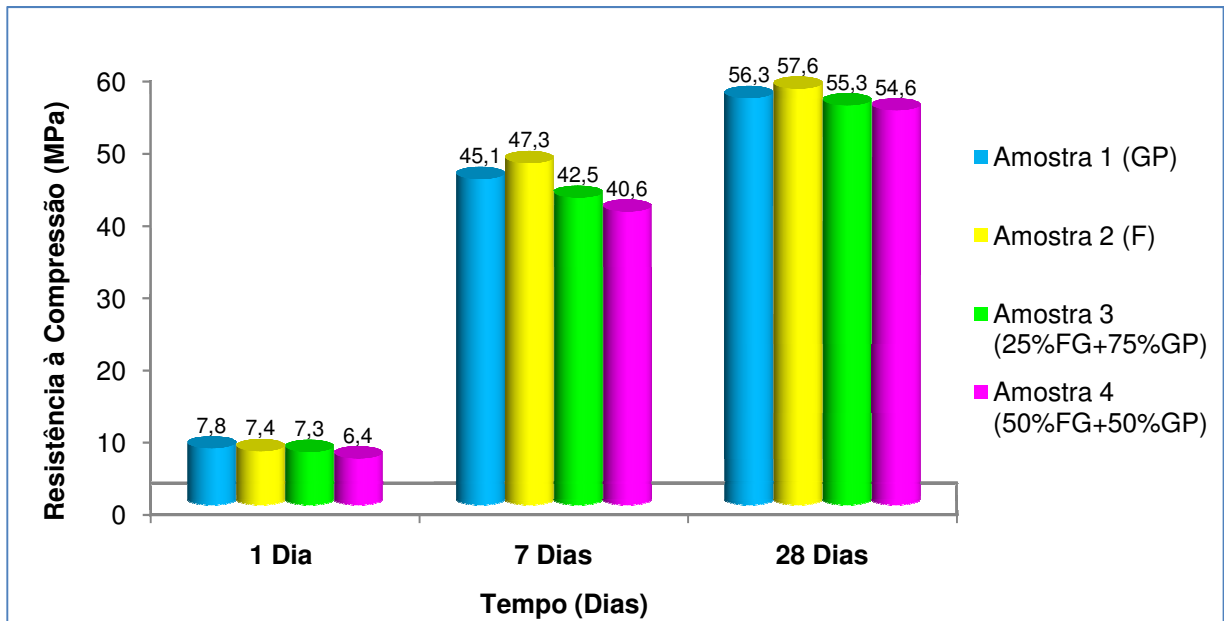


Gráfico 5.7 - Resistência à compressão para um teor de SO₃ de 1,56%

Para um teor de SO₃ de 1,73:

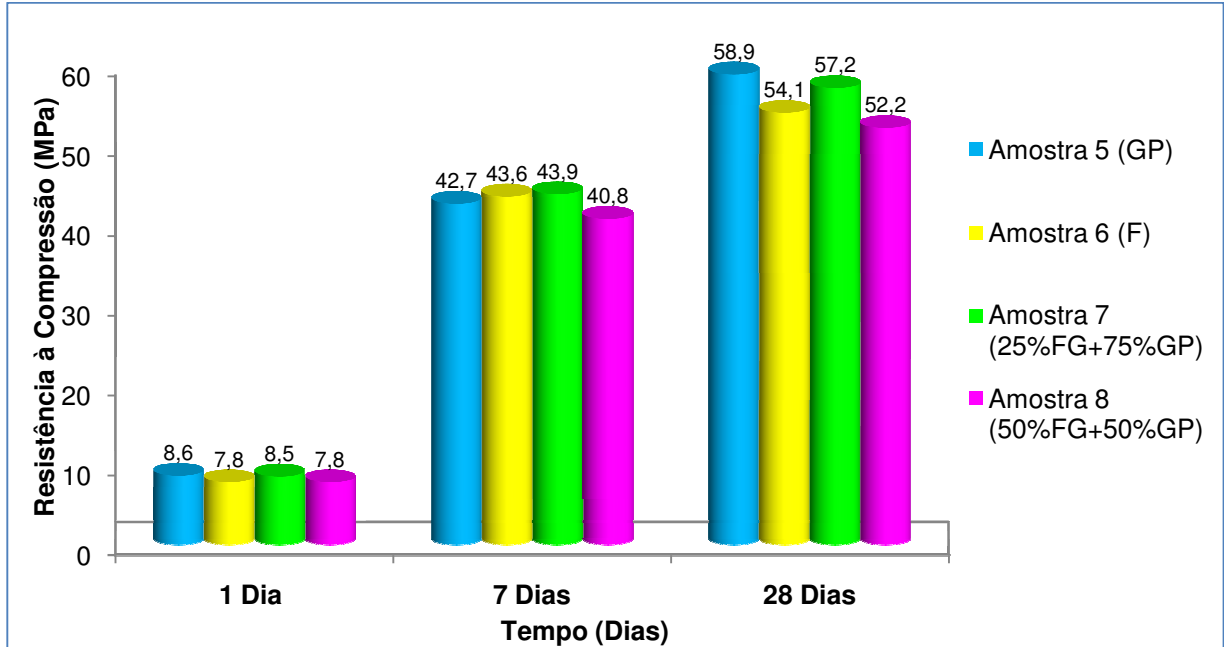


Gráfico 5.8 - Resistência à compressão para um teor de SO₃ de 1,73%

PARA UM TEOR DE SO₃ DE 2,00:

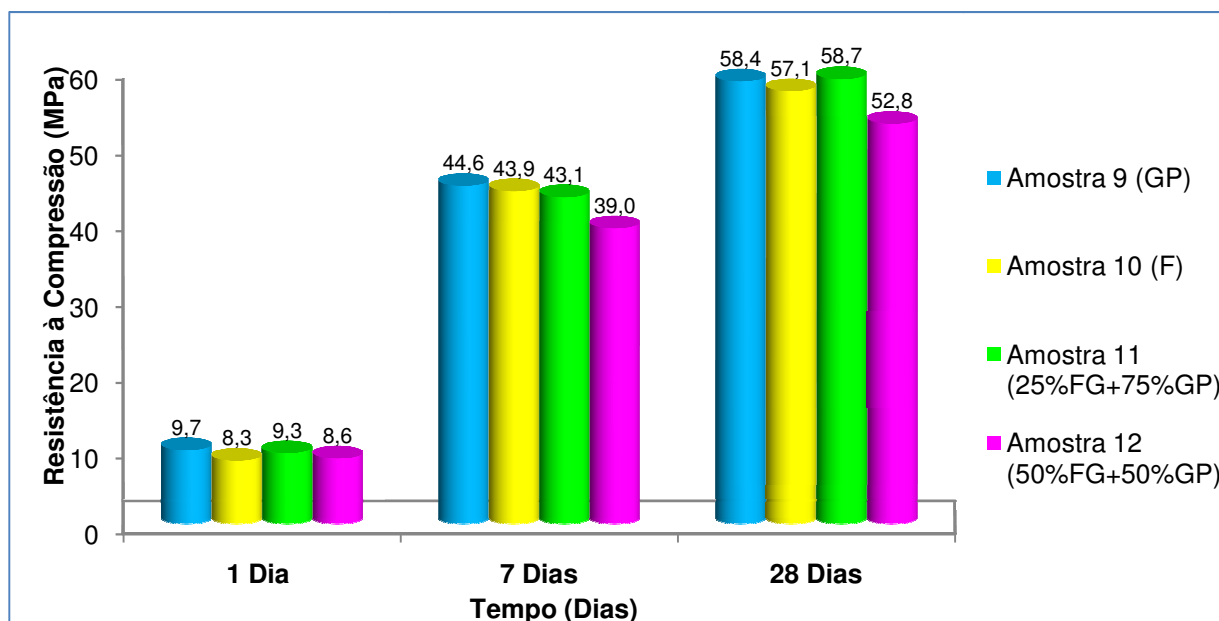


Gráfico 5.9 - Resistência à compressão para um teor de SO₃ de 2,00%

A nível normativo e como se pode observar no Quadro 4.4, os cimentos produzidos estão dentro da classe de resistência de 42,5N, visto que o 42,5R necessita de ter uma resistência mecânica de 20 MPa aos 2 dias.

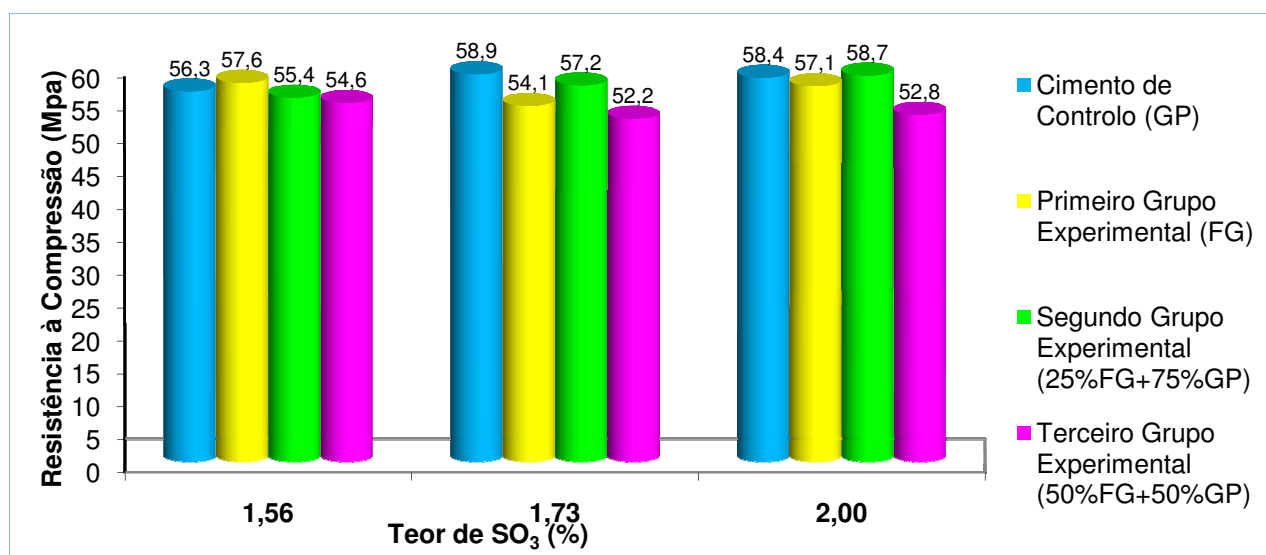


Gráfico 5.10 – Resistência à compressão para os vários valores de SO₃ para os 28 dias

Tendo em conta este gráfico, pode-se observar que o grupo que tem um comportamento mecânico idêntico ao cimento de controlo é o segundo grupo de cimentos.

De acordo com o estado da arte realizou-se a avaliação do ponto óptimo do teor de sulfatos, que está patente nos gráficos seguintes:

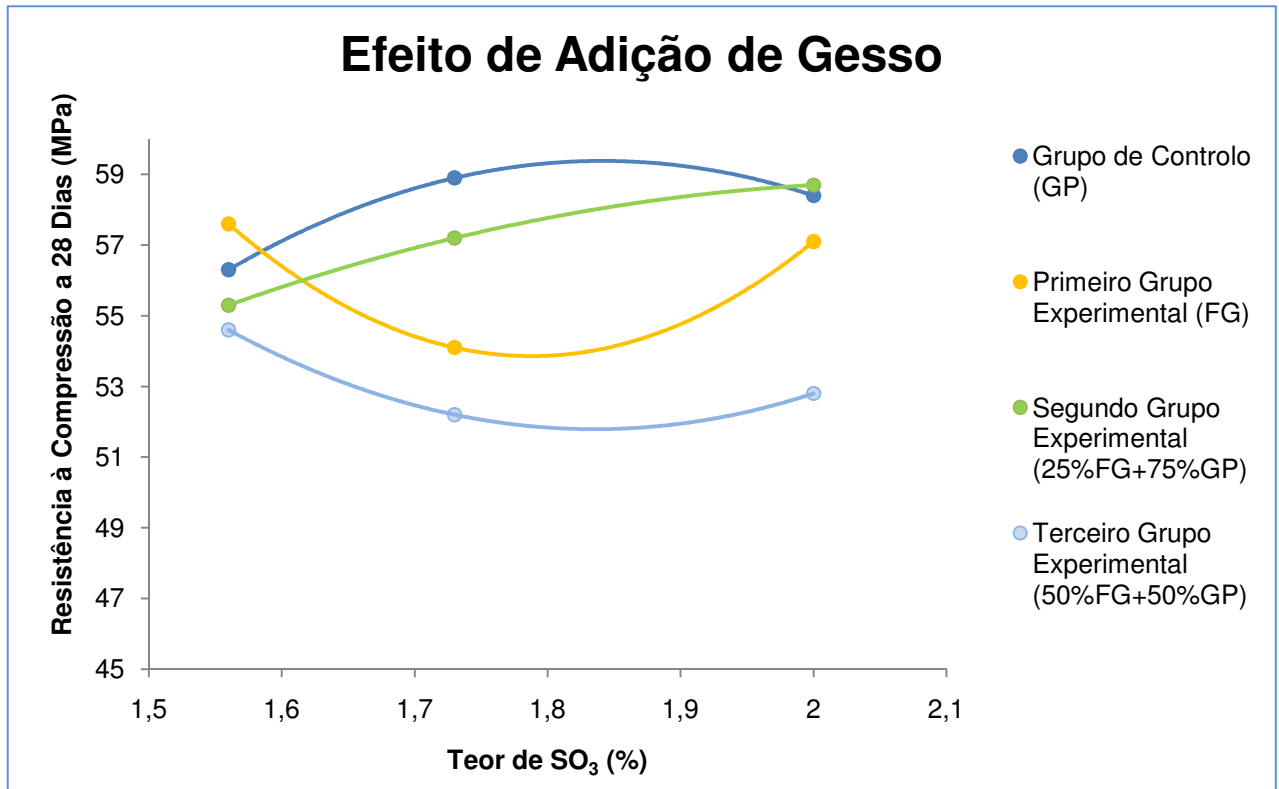


Gráfico 5.11 - Efeito da Adição de Gesso

O comportamento do primeiro grupo experimental e do terceiro grupo experimental, não se assemelham ao comportamento normal, o que aponta para uma contaminação durante esta campanha experimental. Sendo assim considerou-se que o comportamento desejado é o do segundo grupo experimental e do grupo de controlo.

Para estes dois casos estudou-se o ponto óptimo de teor de sulfatos, utilizando a regressão polinomial, e fazendo as suas respectivas derivadas, obtêm-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_1 = 1,84\% \\ x_2 = 2,08\% \end{array} \right.$$

No entanto e por questões de tempo estas duas composições não foram possíveis de serem testadas.

Achou-se pertinente então estudar o cimento que tem uma taxa de mistura de 25% de Fosfogesso e 75% de Gesso natural com um teor de SO₃ de 2,00%.

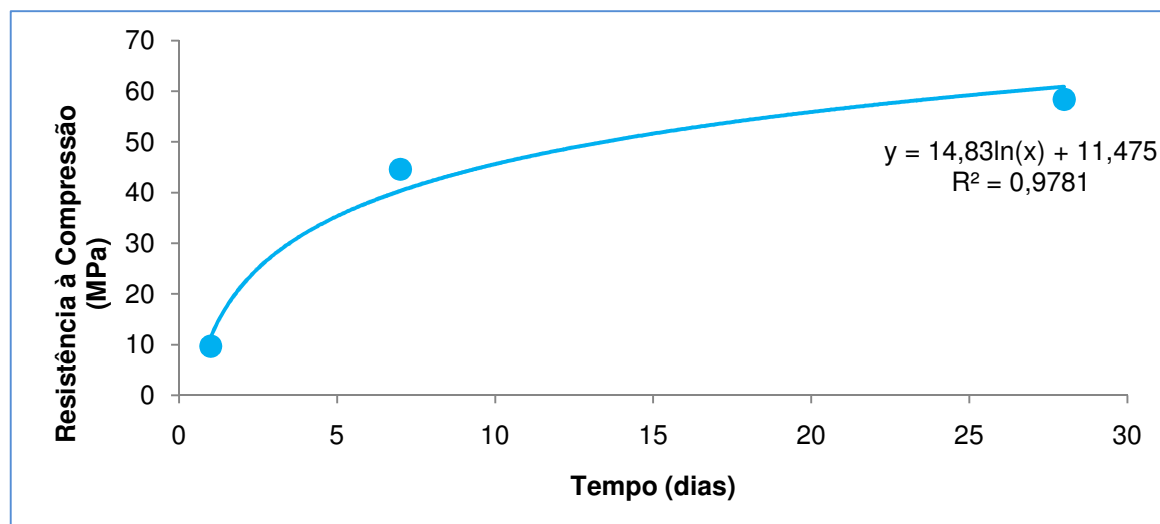


Gráfico 5.12 - Comportamento mecânico do cimento de controlo com uma taxa de sulfatos de 2,00%

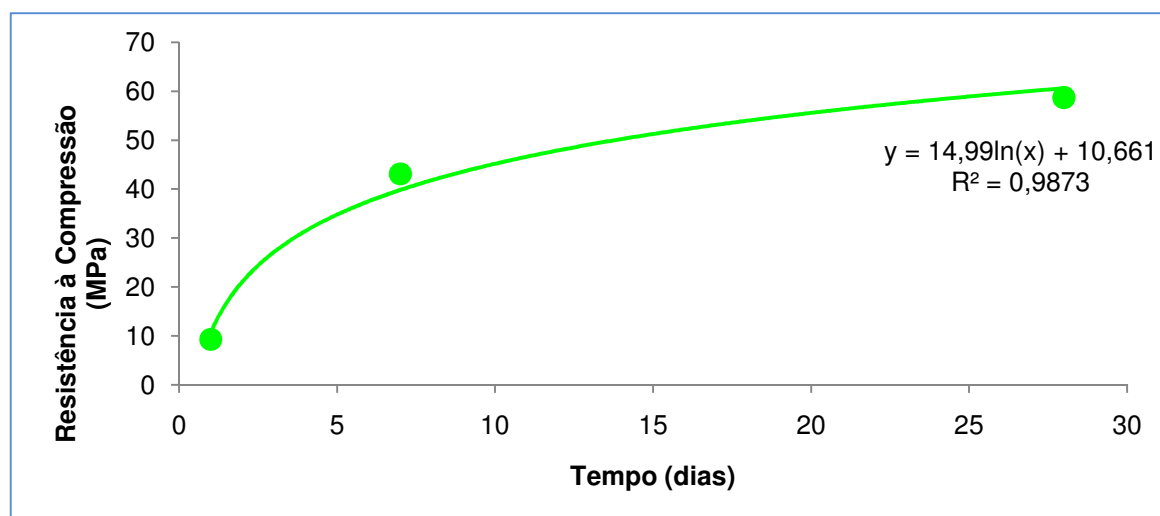


Gráfico 5.13 - Comportamento mecânico do cimento do segundo grupo com uma taxa de sulfatos de 2,00%

Como a norma NP EN 197-1:2001 contém limites para os cimentos a 2 dias e os ensaios desta campanha experimental foram realizados ao primeiro dia de hidratação porque se achou pertinente saber a resistência a idade jovem, é possível pela correlação logarítmica estimar a idade de resistências à compressão ao segundo dia de hidratação:

Quadro 5.23 - Resistências médias esperadas para o segundo dia de hidratação

Resistência Mecânica Estimada pela Correlação (MPa)	
Amostra 9 (Controlo)	21,8
Amostra 11 (25%FG+75%GP)	21,1

Tendo em conta o Quadro 4.4, pode afirmar-se que os comportamentos mecânicos destes cimentos produzidos na campanha experimental estão dentro dos limites normativos correspondentes a um Cimento CEM I 42,5 N, pois os valores estimados aos dois dias são muito próximos do limite inferior para um cimento de classe R. No entanto não se pode deixar de frisar novamente que as moagens desta campanha experimental foram realizadas em moinhos laboratoriais e que em moagem industrial este cimento consiga satisfazer os limites que a norma exige para a classe R.

5.6.4. Variações Dimensionais e Mássicas

De seguida apresenta-se as tabelas para a variação dimensional e mássica dos cimentos que fazem parte desta campanha experimental.

Quadro 5.24 – Variação dimensional e mássica aos 28 dias dos cimentos do grupo de controlo (GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Variação Dimensional (mm/m)	Variação Mássica (%)
Amostra 1	1,56	-0,54	-3,00
Amostra 5	1,73	-0,59	-3,00
Amostra 9	2,00	-0,65	-4,00

Quadro 5.25 – Variação dimensional e mássica aos 28 dias dos cimentos do 1º grupo experimental (FG)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Variação Dimensional (mm/m)	Variação Mássica (%)
Amostra 2	1,56	-0,72	-4,00
Amostra 6	1,73	-0,59	-4,00
Amostra 10	2,00	-0,51	-4,00

Quadro 5.26 – Variação dimensional e mássica aos 28 dias dos cimentos do 2º grupo experimental (25%FG+75%GP)

Denominação do Cimento	SO ₃ (%)	Variação Dimensional (mm/m)	Variação Mássica (%)
Amostra 3	1,56	-0,75	-4,00
Amostra 7	1,73	-0,59	-4,00
Amostra 11	2,00	-0,53	-2,00

Para o terceiro grupo experimental, achou-se que não era necessário o estudo das variações dimensionais nem mássicas visto que o primeiro grupo não apresentou variações drásticas de dimensão nem de massa.

Para melhor se avaliar os comportamentos dimensionais e mássicos dos cimentos desta campanha experimental, procede-se então à análise gráfica dos cimentos comparando-os tendo em conta o teor de sulfatos presentes nos mesmos.

PARA UM TEOR DE SO₃ DE 1,56%:

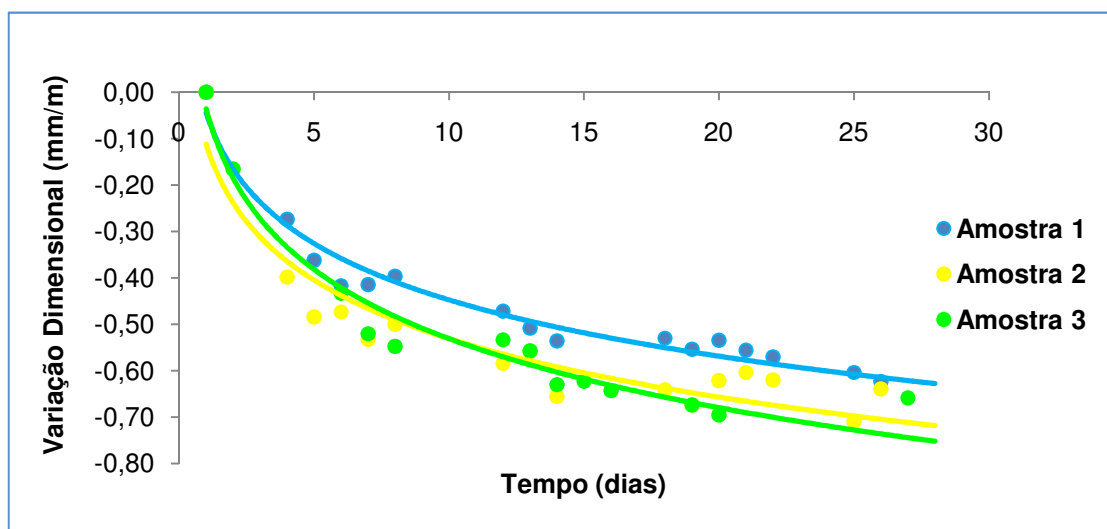


Gráfico 5.14 - Comportamento dimensional dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,56%

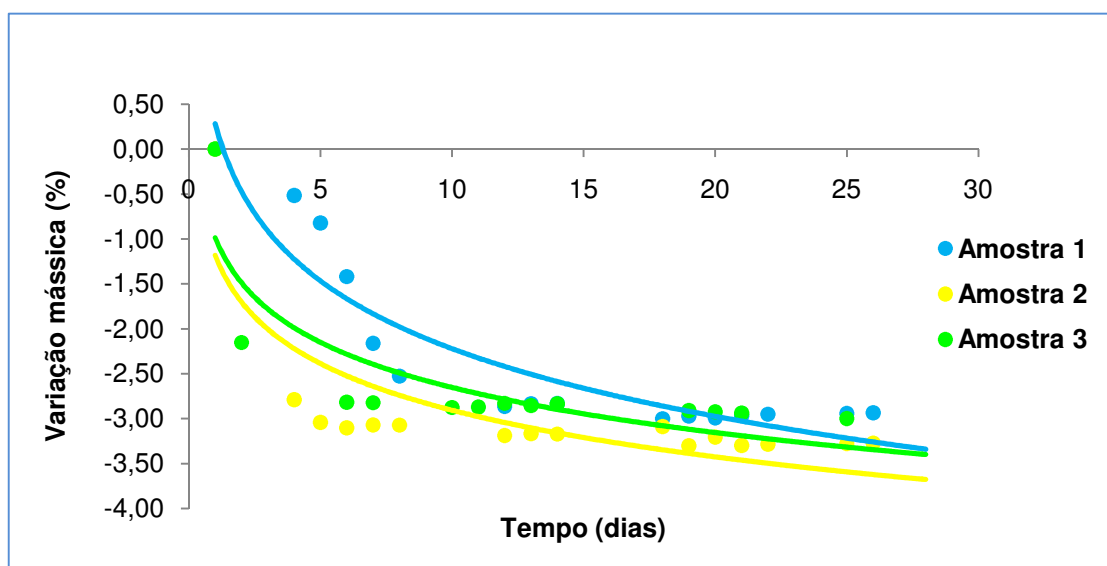


Gráfico 5.15 - Comportamento mássico dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,56%

PARA UM TEOR DE SO₃ DE 1,73%:

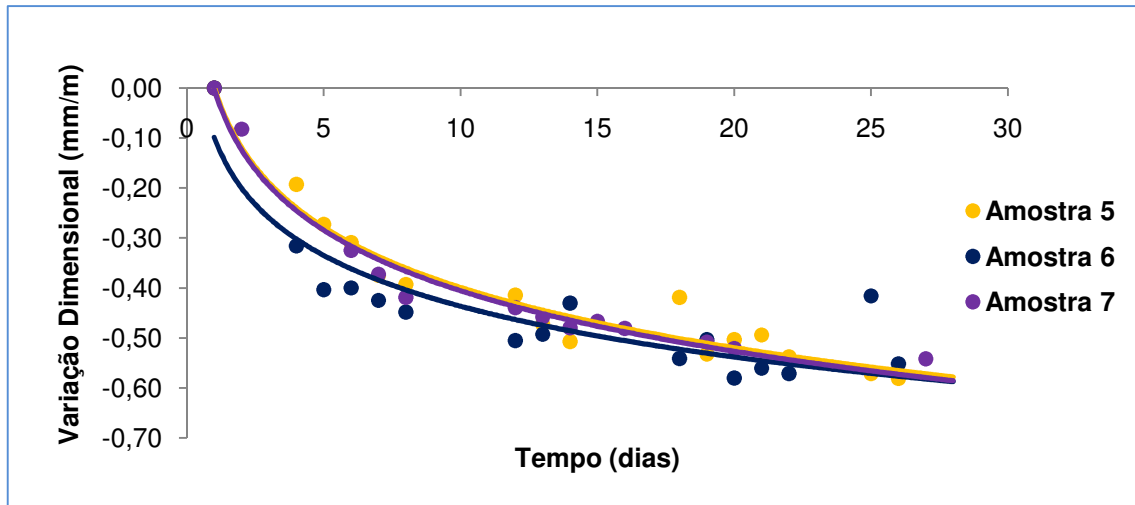


Gráfico 5.16 - Comportamento dimensional dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,73%

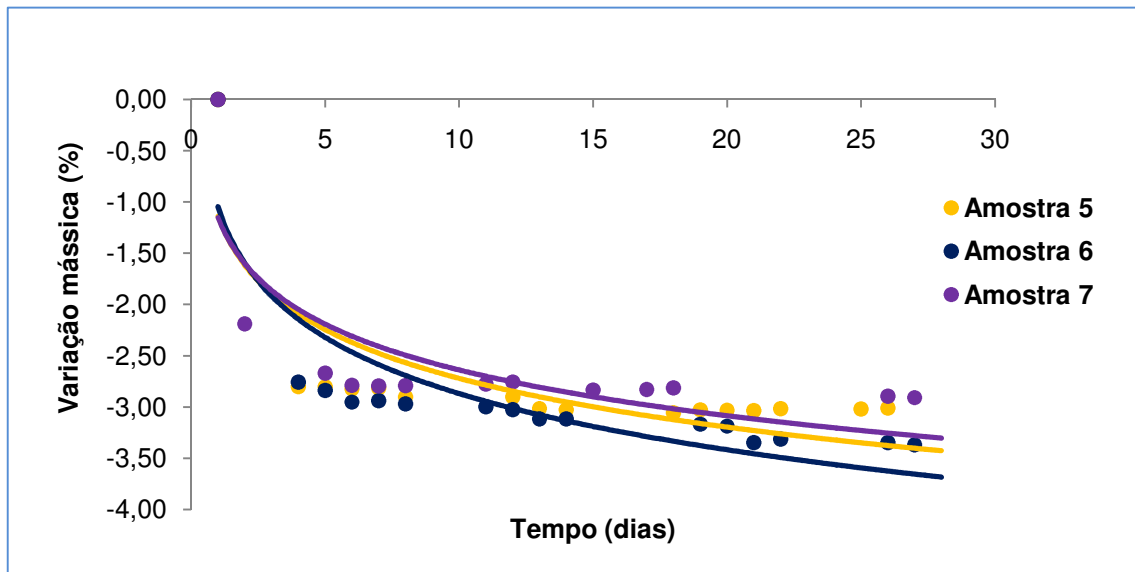


Gráfico 5.17 - Comportamento mássico dos cimentos com um teor de sulfatos de 1,73%

Para este teor de sulfatos, a diferença de variação dimensional não se observa de uma maneira tão notória como no caso a cima referido.

PARA UM TEOR DE SO₃ DE 2,00%:

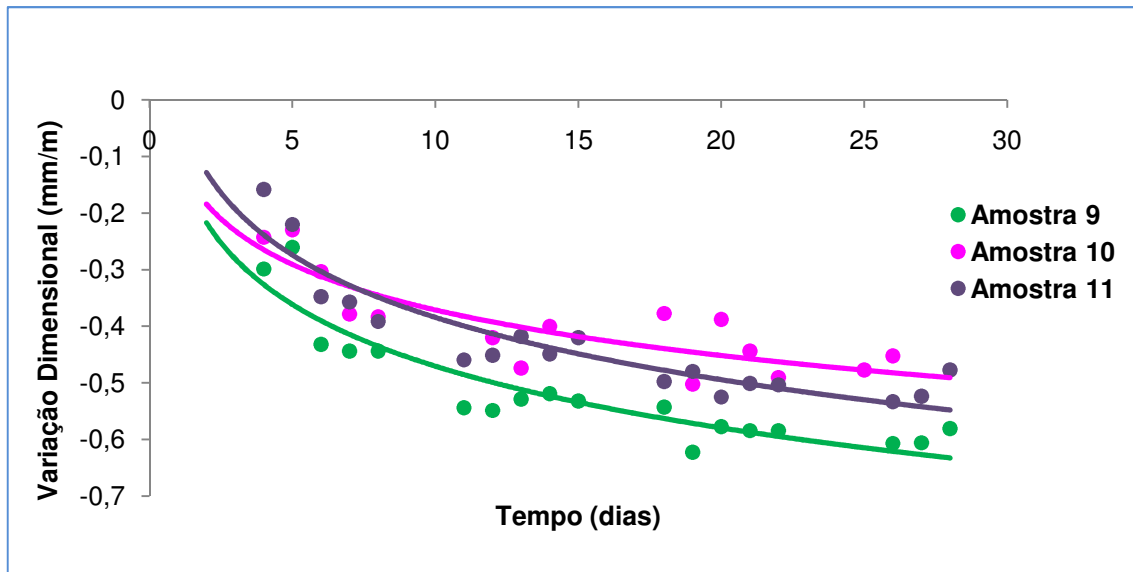


Gráfico 5.18 - Comportamento dimensional dos cimentos com um teor de sulfatos de 2,00%

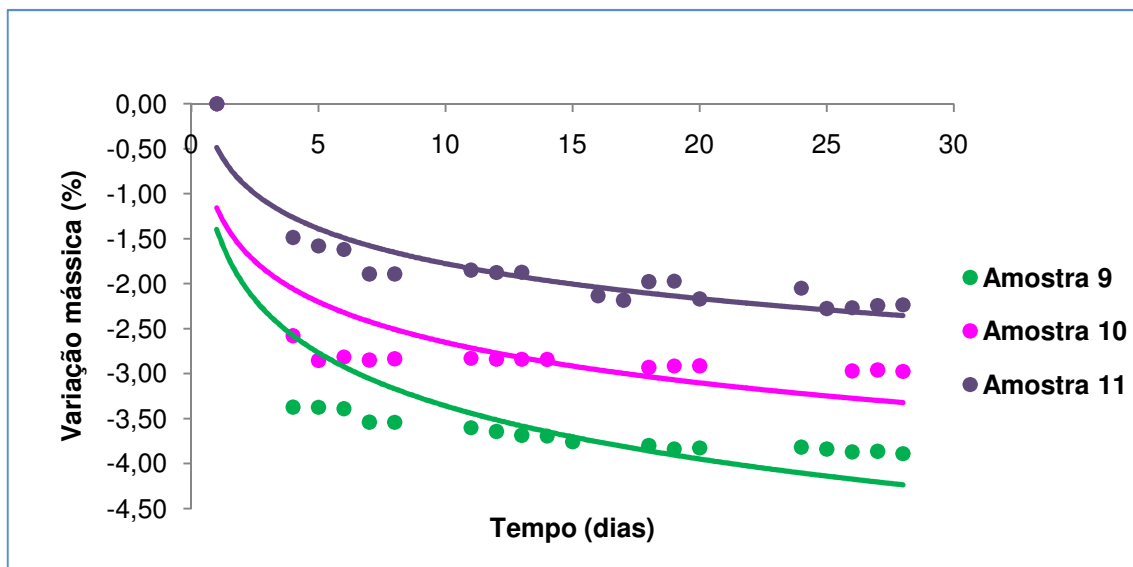


Gráfico 5.19 – Comportamento mássico dos cimentos com um teor de sulfatos de 2,00%

Para os diferentes teores de SO₃ e em especial para os valores de 2% de SO₃ pode-se concluir que o segundo grupo experimental (25%FG+75%GP) (amostra 11) não apresenta diferenças relevantes quando comparado com o cimento de controlo (amostra 9)

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

6.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

É incontestável que o desenvolvimento de Portugal implica a realização de mais trabalhos de sustentabilidade como o presente, que visa a substituição de uma matéria-prima natural por um resíduo de uma indústria química.

É necessário incentivar as empresas nacionais para se tornarem mais competitivas, e sustentáveis para que possamos fazer face à situação económica mundial. Com os projectos de desenvolvimento sustentável é possível produzir o mesmo produto, com a mesma qualidade e com um ganho financeiro bastante atractivo.

Com esta investigação, espera-se ter contribuído para o aprofundamento do conhecimento das propriedades do fosfogesso utilizado, assim como os limites até aos quais se pode alcançar na substituição do mesmo no fabrico de cimento Portland sem que as qualidades do produto sejam afectadas.

6.2. CONCLUSÕES GERAIS

Através de vários ensaios com diferentes incorporações de gesso natural e de fosfogesso para diferentes teores de sulfatos, foi possível estudar o comportamento químico e mecânico das argamassas e conseqüentemente tecer conclusões acerca dos mesmos.

A utilização de fosfogesso em substituição ao gesso natural é uma técnica há muito utilizada tanto na indústria cimenteira como na construção civil. No entanto existem várias barreiras que são necessárias ultrapassar para que essa substituição seja um sucesso, nomeadamente o processo de fabrico do ácido fosfórico que produz o fosfogesso como resíduo, as condições ambientais às quais o fosfogesso foi submetido, a idade da pilha de fosfogesso acumulado, os contaminantes que o próprio resíduo possui.

Por estas razões todas é que sempre que se pensa em utilizar o fosfogesso como alternativa ao gesso natural é necessário estudá-lo e analisá-lo, para que este não afecte o processo de fabrico nem as especificações e qualidades do produto final.

Pode-se concluir com esta campanha experimental que é possível produzir cimento Portland com fosfogesso em alternativa ao gesso natural, mas como se pode observar no capítulo anterior, não é possível utilizar o fosfogesso de uma maneira integral, sendo necessária a continuação de uma parte de gesso natural.

Sendo assim a melhor maneira de conseguir utilizar o fosfogesso para o produção de cimento é a sua utilização em conjunto com o gesso natural, que confere várias vantagens nomeadamente, a reutilização de um resíduo da indústria química e conseqüentemente a reconstrução paisagística e ambiental da área onde o fosfogesso foi armazenado, e a obtenção de uma matéria-prima a um preço mais atraente sem que para isso seja necessário a exploração de recursos limitados (gesso natural).

A utilização de fosfogesso em proporção de 25/75 de gesso de processo, com uma percentagem de 2% de teor de SO_3 conduz a cimentos conformes com bons desempenhos ao nível dos tempos de presa e de resistências mecânicas.

Nesta campanha experimental foram estudados os cimentos que estão de acordo com o especificado a nível normativo para os cimentos do tipo I, no entanto toda esta verificação de conformidade terá por passar obrigatoriamente por ensaios industriais, mas que se prevê que não terá problemas visto que a nível laboratorial tudo indica para isso.

Pode-se portanto concluir que para o fosfogesso estudado neste trabalho de investigação foi bem sucedido, mas que o sucesso do mesmo depende das características químicas da amostra de fosfogesso, e da sua validade a nível industrial quer na produção de cimentos do tipo I, quer nos outros cimentos produzidos no Outão.

6.3. PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Um dos trabalhos futuros para seguimento deste trabalho é o estudo de incorporação do fosfogesso em outros tipos de cimento e outras percentagens de incorporação de sulfatos.

O futuro deste trabalho passará sempre pela sua experimentação industrial, e optimização a nível dos objectivos traçados pelas empresas de fabrico de cimentos.

Tal como já foi referido no ponto anterior, uma optimização industrial passa pela introdução de fosfogesso em maior percentagem e nos outros tipos de cimento.

Com a recorrente perda de recursos naturais e sua utilização excessiva por parte do Homem, pretende-se que este trabalho seja visto como um incentivo para futuros estudos de utilização de resíduos industriais, como substitutos de materiais naturais, quer no cimento, quer nas diversas indústrias existentes em Portugal.

Para dar continuidade a este estudo, fará sentido estudar e analisar os comportamentos deste cimento com fosfogesso em termos do desempenho de betões estruturais, quer em termos de durabilidade, cura, resistências, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Livros, Textos E Dissertações

- **ARMAN**, A.; **SEALS**, R.K., *Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum*, FIRP, 1990.
- **ARRUDA**, Simone M. de, *Influencia da adição de resíduos de tinturas têxteis na fabricação de clínquer de cimento Portland*, Tese (Mestrado), Santa Catarina: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2007
- **AVERITT**, D.W.; **GLIKSMAN**, J.E. *Free water in phosphogypsum. Fert. Res.* 24, 1990.
- **BECKER**, P. *Phosphate and phosphoric acid: raw materials, technology and economics of the wet process. Fert. Sci. Technol. Ser.*,1989.
- **BERISH**, C.W. *Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida.* . Proceedings of the Third International Symposium on Phosphogypsum, FIRP, 1990.
- **Braz, Lara**, *Valorização de fosfogesso – Contributo para a mineralização do clínquer.* Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2009.
- **CANUT**, M.M.C. *Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção.* Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- **COUTINHO, A.** - *Fabrico e propriedades do betão.* Vol. I, II e III, LNEC, 2000.
- **COUTINHO**, Joana de Sousa, *Materiais de construção 2: 1ªParte – Ligantes e Caldas*, Porto: Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, 2006
- **GAGO**, Pedro; *Microscopia óptica de clínqueres, as potencialidades na caracterização de clínqueres e o impacto a nível do cimento*; Relatório de Estagio SECIL-OUTÃO: Ordem dos Engenheiros, Colégio de Engenharia Química, 2004

- **GOBBO**, Luciano de Andrade; *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raio-X e quantificação por refinamento Rietveld*, Dissertação de Mestrado, São Paulo: Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2003.
- **HEWLETT**, Peter C.; *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4th ed, Oxford: Butterworth Heinemann, 1998
- **MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO I** - Universidade Fernando Pessoa, 2000
- **NUNES**, Ângela; *Processo de fabrico de cimento*, Secil, 2006.
- **NEVILLE, A.** - *Properties of concrete*. Prentice Hall, Harlow, 1997.
- **NETO**, Cláudia, *Programa de formação continuada de quadros: Qualidade I*, SECIL-Outão, 2008
- **RUTHERFORD**, P.M.; **DUDAS**, M.J.; **SAMEK**, R.A. *Environmental impacts of phosphogypsum*, Total Environ, 1994.
- **SMADI**, M.M. **HADDAD**, R.H. **AKOUR**, A.M. *Potencial use of phosphogypsum in concrete*. Elsevier: Cement and Concrete Research, 1999.

Normas

- E 398-1993 - *Betões - Determinação da retracção e da expansão*, Documentação Normativa, Especificação LNEC, MOPTC - Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Portugal.
- NP EN 197-1:2001 - *Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes - os 27 produtos da família de cimentos correntes*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2001.
- NP EN 196-1:2006 – *Métodos de ensaio em cimento, Parte 1: Determinação das resistências mecânicas*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2006.
- NP EN 196-2:2006 – *Métodos de ensaio em cimento, Parte 2: Análise Química dos Cimentos*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2006.

- NP EN 196-3:2009 – *Métodos de ensaio em cimento, Parte 3: Determinação do tempo de presa e expansibilidade*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 2009.
- NP EN 196-4:1990 – *Métodos de ensaio em cimento, Parte 4: Determinação quantitativa dos constituintes*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 1990.
- NP EN 196-6:1990 – *Métodos de ensaio em cimento, Parte 6: Determinação da finura*, Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 1990.
- EN 1015-3:1999/A2 – *Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence os fresh mortar (by flow table)*.

ANEXOS

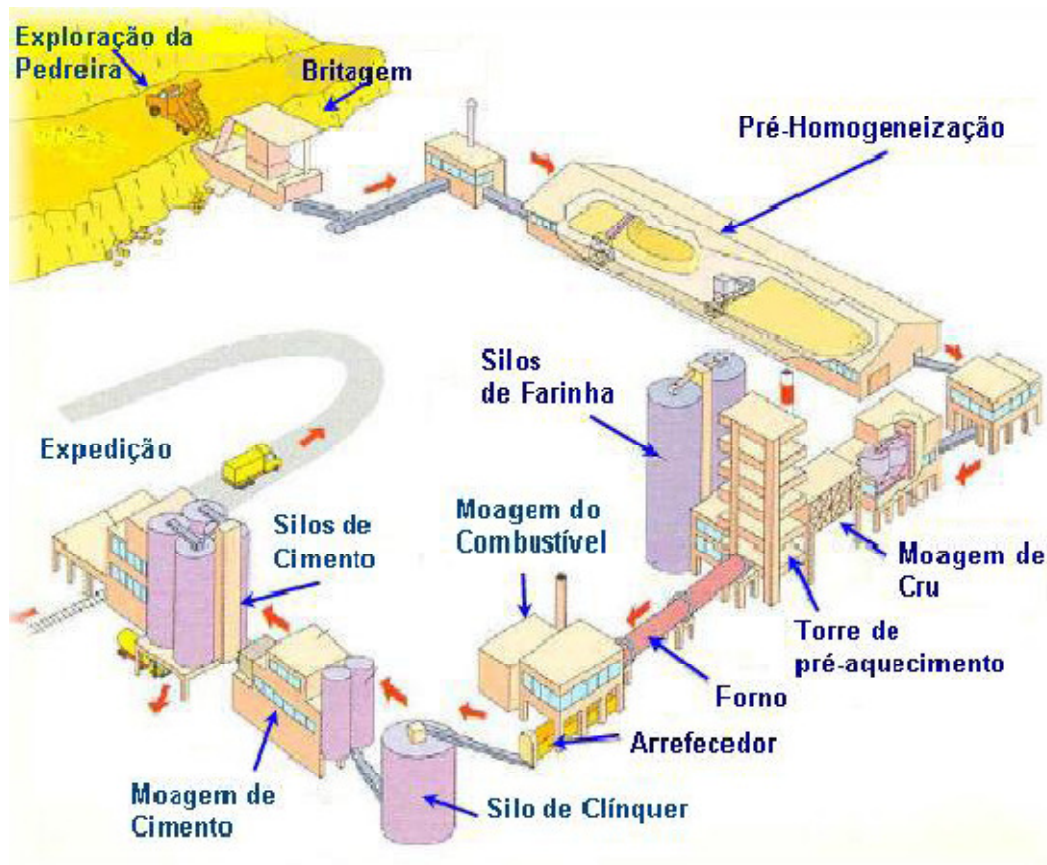


Figura I.1 – Processo Produtivo

NP EN 197-1:2001 - Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimento corrente)		Composição (percentagem em massa ¹⁾										Constituintes adicionais minoritários
			Constituintes principais										
			Clinker K	Escória de alto forno S	Sílica de fumo D ²⁾	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido T	Calcário		
natural P	natural calcinada Q	siliciosa V				calcária W	L	LL					
CEM I	Cimento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cimento Portland de escória	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de sílica de fumo	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de pozolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de cinza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cimento Portland de xisto cozido	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
	Cimento Portland de calcário	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5
	Cimento Portland composto ³⁾	CEM II/A-M	80-94	<----- 6-20 ----->									
CEM II/B-M		65-79	<----- 21-35 ----->										0-5
CEM III	Cimento de alto forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico ³⁾	CEM IV/A	65-89	-	<----- 11-35 ----->					-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	<----- 36-55 ----->					-	-	-	0-5
CEM V	Cimento composto ³⁾	CEM V/A	40-64	18-30	-	<----- 18-30 ----->			-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	<----- 31-50 ----->			-	-	-	-	0-5

a) Os valores do quadro referem-se à soma dos constituintes principais e dos adicionais minoritários.

b) A incorporação de sílica de fumo é limitada a 10 %.

c) Nos cimentos Portland compostos CEM II/A-M e CEM II/B-M, nos cimentos pozolânicos CEM IV/A e CEM IV/B e nos cimentos compostos CEM V/A e CEM V/B os constituintes principais, além do clinker, devem ser declarados na designação do cimento (como exemplo ver secção 8)

Quadro IV.1 - Os 27 produtos das famílias de cimentos concorrentes.

DETERMINAÇÃO DE BLAINE

- 1º Pesam-se 2,90gr de clínquer ou cimento numa balança cuja sensibilidade seja de 1gr.
- 2º Verifica-se que a célula está devidamente preparada, isto é, verifica-se o disco perfurado está devidamente introduzido tal como o filtro.
- 3º Coloca-se delicadamente o clínquer/cimento no interior da célula, com a ajuda de um funil.
- 4º Delicadamente agita-se a célula para uniformizar o nível do clínquer/cimento sem abanar ou pressionar.
- 5º Coloca-se outro filtro na entrada da célula e com a ajuda pistão pressiona-se o filtro até o pistão estar completamente dentro da célula, permitindo assim a compactação do clínquer/cimento.
- 6º Coloca-se a célula na entrada do aparelho de Blaine, untando com vaselina para não permitir ar nenhum entrar sem ser pela entrada da célula.
- 7º Retira-se todo o ar do aparelho e abre-se lentamente a válvula fazendo com que o líquido de dentro do aparelho suba até à 1ª marca.
- 8º À medida que o ar entra no aparelho pela entrada da célula, o líquido começa a descer.
- 9º A medição do tempo que o líquido demora a percorrer a distância correspondente ao 2º até à 3ª marca.

De seguida, lê-se o valor de blaine correspondente ao tempo que se mediu, caso o valor de tempo não esteja na tabela utiliza-se a seguinte equação:



Figura III.1 - Aparelho de Blaine

$$S = k\sqrt{t}$$

$$k = 396.9$$

$$t = \textit{Tempo de Blaine}$$

ANEXO IV

DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO

1º Pesou-se 20gr de material numa base metálica numa balança cuja sensibilidade é de 1gr.

2º Colocaram-se as 20gr de material no peneiro de 45µm, que estava no aspirador *Alpine*, e tampou-se.

3º Regulou-se o temporizador para 5 minutos de aspiração, martelando-se suavemente a tampa para que o material não colmatasse na mesma.

4º Passados os 5 minutos retira-se a tampa e pesou-se o material retido no peneiro.

5º Tendo em conta a seguinte equação:

$$\% \text{ Resíduo} = \frac{100 \times \text{Peso Final}}{\text{Peso Inicial}} \quad \text{IV.1}$$

6º Neste trabalho utilizou-se duas referências para a aceitação do material a ser moído.

Quadro IV.1 - Condições de moagem

Gessos e Fosfogesso	Entre 30 e 40%
Cimento	≤ 20%

DETERMINAÇÃO DA EXPANSIBILIDADE

- 1º - Colocar um molde de Le Châtelier na placa inferior, ambos ligeiramente oleados, e enchê-lo imediatamente sem compactar nem vibração excessiva;
- 2º - Tapar o molde com a placa superior ligeiramente oleada, e se necessário com o peso suplementar;
- 3º - Colocar o conjunto em água durante 24 horas a 20°C;
- 4º - Ao fim das 24 horas medir o afastamento "A" entre as extremidades;
- 5º - Aquecer o molde até a ebulição da água em 30 minutos e manter o banho-maria de água à temperatura de ebulição durante 3 horas;
- 6º - No fim deste período, medir a distância "B" entre as extremidades das agulhas;
- 7º - Deixar arrefecer o molde até os 20°C e medir a distância "C" entre as extremidades das agulhas;
- 8º - Anotar a diferença média "C-A".

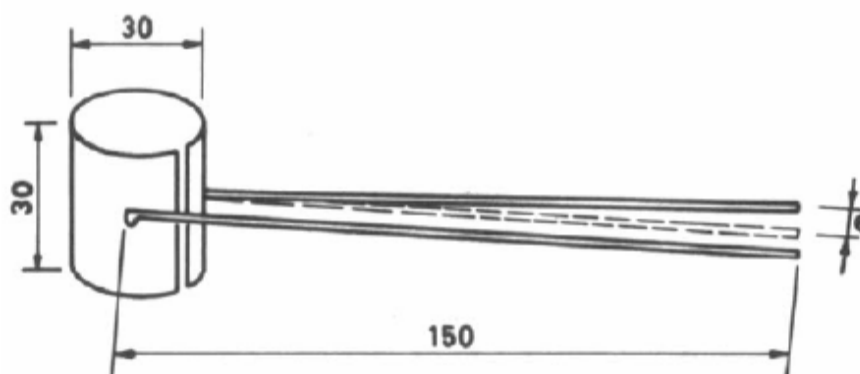


Figura V – Molde de Le Chatêlier. Medidas em milímetros (NEVILLE 1995)

DETERMINAÇÃO DA ÁGUA DE PASTA E DO TEMPO DE INÍCIO E FIM DE PRESA

Considerações gerais

Este ensaio aplica-se a todos os cimentos definidos na norma NP EN 197-1:2001.

O tempo de presa é determinado observando a penetração de uma agulha numa pasta de cimento de consistência normal até ao momento em que atinge um determinado valor.

A consistência da pasta é considerada normal quando seu índice de consistência for igual a (6 ± 1) mm. Enquanto não se obtiver esse resultado, preparam-se diversas pastas, variando a quantidade de água e utilizando nova porção de cimento em cada tentativa.

Procedimento:

A – Amassadura da pasta de cimento:

- Pesar 500gr de cimento (precisão 1g);
- Pesar uma quantidade de água (por exemplo 125gr);
- Coloca-se a água desionizada no misturador (que necessita de estar de acordo com a NP EN 196-1:2006);
- Juntar o cimento à água (esta operação tem de ser mais do que 5segundos e não mais de 10segundos);
- Anotar o fim desta operação como tempo zero, a partir do qual devem efectuar-se as medições de tempo posteriores;
- Pôr o misturador em funcionamento a velocidade lenta durante 90s;
- Ao fim dos 90segundos parar a maquina 15 segundos, durante os quais toda a pasta aderente ao recipiente fora da zona de mistura deve ser retirada com um raspador e reposta na mistura;
- Voltar a ligar a maquina em andamento e velocidade lenta durante 90segundos;
- O tempo total de funcionamento do misturador deve ser 3 minutos.

B – Enchimento do molde:

- Introduzir a pasta no molde (oleado) colocado numa base de vidro e enchê-lo ate acima sem compactação;
- Retirar o excesso da pasta num movimento de serra com uma régua;

C – Ensaio de penetração:

- Regular o aparelho de Vicat previamente munido de sonda fazendo-o descer até à placa de base que vai ser utilizada e ajustando a marca ao zero da escala;
- Levantar a sonda até à possibilidade de espera;
- Colocar o molde e a placa de base, logo após o alisamento da pasta, no eixo do aparelho de Vicat;
- Baixar a sonda com cuidado até que esta entre em contacto com a pasta;
- Registrar a leitura na escala que indica a distância entre a face interior da sonda e a placa base;
- Repetir o ensaio com pastas de teores de água diferentes até que se encontre uma que conduza a uma distância de 6 ± 1 mm entre a sonda e a placa de base
- Baixar a sonda com cuidado até que esta entre em contacto com a pasta;
- Registrar o teor de água da pasta em expresso em percentagem em massa do cimento (aproximação a 0,5%).

D – Determinação do tempo de princípio de presa:

- Colocar o molde cheio no aparelho de Vicat com agulha a programarem para realizar a penetração da agulha na pasta em intervalos de 10min;
- Limpar a agulha de Vicat logo após cada penetração;
- Registrar o tempo decorrido depois do instante zero, no fim do qual a distância entre a agulha e a placa de base é de 4 ± 1 mm, como tempo de início de presa do cimento;

E – Determinação do tempo de final de presa:

- Voltar o molde utilizado sobre a placa de base, de maneira a que os ensaios de fim de presa sejam feitos sobre a face do provete inicialmente em contacto com a placa de base;
- Registrar o tempo decorrido a partir do instante zero, ao fim do qual a agulha penetra pela primeira vez 0,5 mm no provete com o tempo de fim de presa do cimento.

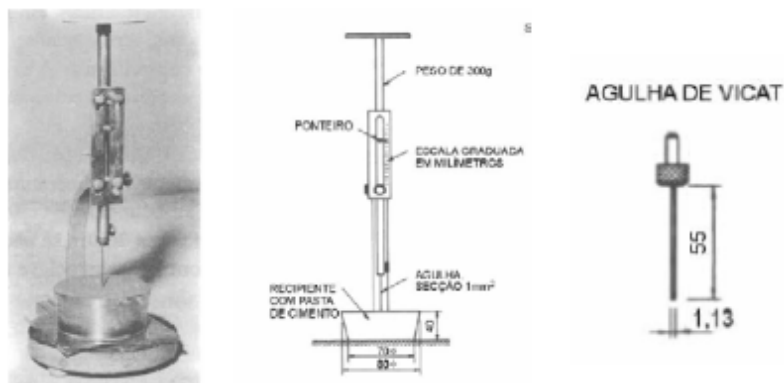


Figura 6.1 - Aparelho de Vicat

ENSAIO DE ESPALHAMENTO

O ensaio de espalhamento é realizado com base na norma EN 1015-3.

- Amassa-se a argamassa na misturadora, e leva-se para a mesa de consistência por espalhamento.
- Depois de homogeneizado, o material foi colocado no interior de um molde tronco-cônico no centro da mesa de consistência por espalhamento;
- Preencheu-se metade e compactou-se com um varão metálico, seguidamente preencheu-se completamente, repetiu-se a operação com o varão e rasou-se;
- O molde foi retirado cuidadosamente na vertical;
- Com a argamassa no centro da mesa de espalhamento, foram provocadas, através da manivela da mesa, 15 pancadas em 15 segundos;
- Com uma craveira, mediram-se os afastamentos d' [cm] entre os pontos opostos da linha de contorno da argamassa segundo quatro eixos marcados na mesa.

FABRICO DA ARGAMASSA

Ensaio realizado de acordo com a NP EN 196-1:2006.

Laboratório e Equipamento:

O laboratório onde se efectua a preparação dos provetes deve ser mantido a uma temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, e uma humidade relativa maior que 50%.

A câmara húmida para conservação dos provetes no molde deve ser mantida a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e uma humidade relativa superior a 90%.

Composição da argamassa:

- Cimento – 450gr
- Areia 1350gr
- Água – 225gr.

Amassadura da argamassa:

Amassar a argamassa para 3 provetes mecanicamente através de um misturador respeitando os passos da figura seguinte:

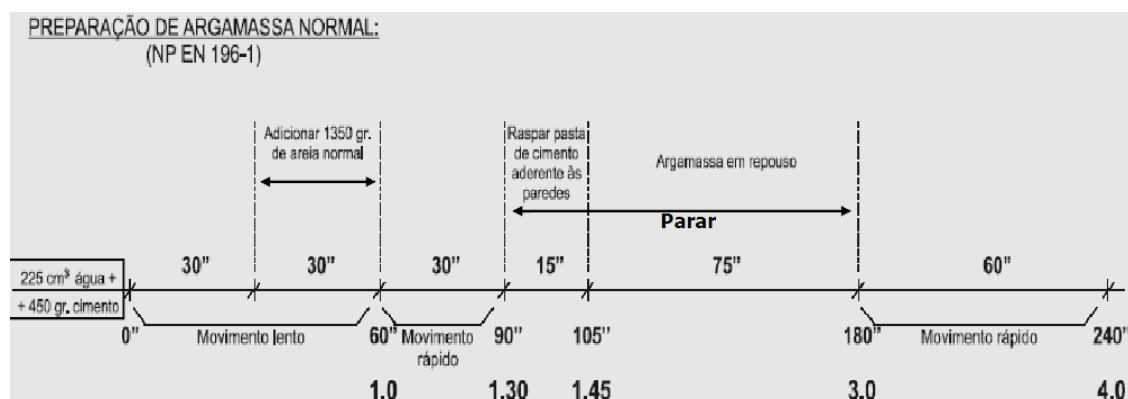


Figura VIII. 1 - Esquema de produção da argamassa.

Moldagem dos provetes:

- Após a amassadura, colocar a primeira de duas camadas de argamassa no molde de três prismas (fixado firmemente à mesa do compactador, nivelando com a espátula maior e compactar com 60 pancadas.
- Introduzir a segunda camada de argamassa, nivelar com a espátula pequena e compactá-la de novo com 60 pancadas;
- Desprender o molde da mesa do compactador e retirar a prolonga;

- Retirar o excesso de argamassa com uma régua metálica;
- Identificar no molde cada prisma.

Passadas 24 horas desmoldar e introduzir o provete em água até à data do ensaio;

Os provetes serão retirados da água no máximo de 15 minutos antes de ser ensaiados e cobertos com um pano húmido até ao momento de ensaio.

ENSAIO DE VARIAÇÕES DIMENSIONAIS E MÁSSICAS

A argamassa para este ensaio é feita de acordo com a NP EN 196-1:2006, e colocada nos moldes idênticos à Figura IX.1 - Molde de retracção (20x20x280mm) (CDAC)., e após 24 horas procedeu-se à desmoldagem.



Figura IX.1 - Molde de retracção (20x20x280mm) (CDAC).

Conservação dos provetes:

Os provetes foram conservados em ar, no laboratório cuja temperatura é de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, e a humidade relativa maior que 50%.

Medição:

A medição das variações dimensionais foi efectuada num defletómetro, todos os dias, durante 28 dias.



Figura IX.2 - Deflectómetro (CDAC)