



DIOGO ANSELMO CARVALHO

Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

# OTIMIZAÇÃO DA ADIÇÃO DE GESSO EM CIMENTOS PRODUZIDOS NA SECIL - CIMENTOS MACEIRA E PATAIAS

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa  
setembro, 2022





# OTIMIZAÇÃO DA ADIÇÃO DE GESSO EM CIMENTOS PRODUZIDOS NA SECIL – CIMENTOS MACEIRA E PATAIAS

**DIOGO ANSELMO CARVALHO**

Mestre/Licenciado em Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Mário Fernando José Eusébio,  
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa

**Coorientadores:** Célia Lopes dos Santos,  
Eng.ª Química, Secil, SA, Maceira

## **Júri:**

**Presidente:** Professor Doutor José Paulo Barbosa Mota  
Professor Catedrático, FCT-NOVA

**Arguentes:** Eng.º David Heitor Neves Alves Portugal  
Responsável de Laboratório de Qualidade e Processo, Secil, Outão

**Orientador:** Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio  
Professor Auxiliar, Universidade NOVA de Lisboa



## **Otimização da Adição de Gesso em Cimentos Produzidos na Maceira e Pataias**

Copyright © Diogo Anselmo Carvalho, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

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



## **AGRADECIMENTOS**

No decorrer da realização da minha dissertação houve a contribuição de diversas pessoas e entidades que me ajudaram e apoiaram quando mais precisava.

Destaco o docente e orientador de tese Mário Eusébio pelo seu contínuo acompanhamento e a sua enorme disponibilidade durante os 6 meses de estágio e durante a escrita da tese e agradeço-lhe pelas suas ótimas recomendações durante todo este tempo.

Um agradecimento especial também à minha coorientadora de tese, Eng.<sup>a</sup> Célia Santos, que se preocupou e me ajudou durante o estágio, seja pela sua explicação e paciência durante as várias etapas no laboratório da Secil como no contínuo acompanhamento da análise de dados e escrita da dissertação.

À Secil – Maceira e Pataias, S.A., pela autorização cedida para execução da minha dissertação nas suas instalações na fábrica da Maceira.

À equipa de trabalho dos laboratórios de Controlo de Qualidade da Secil, entre eles António Santos, Lino Medeiros, Nuno Silva, Diogo Cunha e João Romão e à equipa de trabalho do laboratório de Processo um muito obrigado pela sua paciência, boa disposição e partilha de conhecimento durante o período de estágio.

Durante todo este período tive um enorme suporte da minha família e amigos, que me incentivaram a fazer o melhor possível nesta dissertação da qual me orgulho. Tenho de realçar a presença de duas pessoas em especial durante este tempo, a minha mãe e a minha companheira Inês, que foram as pessoas que mais me motivaram e me ajudaram a alcançar o meu grande objetivo: finalização da dissertação.



# RESUMO

O cimento é um dos materiais de construção mais vendidos em todo o mundo, pois este pó fino forma com a água uma pasta plástica ligante que possui inúmeras características, daí o seu intenso uso na construção civil. Respeitando todas as normas e requisitos de produção do cimento, torna-se cada vez mais importante otimizar as propriedades deste agregado, aperfeiçoando-o para os diversos usos de maneira a reduzir os custos de produção deste material assegurando sempre a sua conformidade.

O objetivo deste trabalho consiste na otimização da adição de gesso na incrementação do cimento, levando ao desenvolvimento das resistências mecânicas, flexão e compressão do cimento endurecido, aperfeiçoando a quantidade de adição de gesso para a obtenção de altas resistências mecânicas, característica muito importante no cimento.

O gesso é responsável pelo controle do tempo de presa, garantindo o manuseamento do cimento, uma vez que o gesso é capaz de controlar as reações iniciais dos aluminatos com a água, prevenindo o tempo de presa imediato.

Para a realização deste estudo, foi recolhido clínquer, gesso de dois fornecedores e filler, materiais usados na preparação das várias amostras de cimento. Foram realizados ensaios físicos e químicos tanto aos materiais recolhidos bem como às amostras preparadas em laboratório tais como: influência da mineralogia e da composição química – aparelho de Raio-X, teor de  $SO_3$  no forno de indução e características físicas como granulometria dos materiais e das misturas de cimento e desenvolvimento das resistências mecânicas aos 2, 7 e 28 dias de hidratação.

Resultante das várias análises efetuadas no laboratório da Secil, determinou-se que teores entre 2,90% a 3,26% de  $SO_3$  no cimento são os valores que potencializam alta resistência mecânica relativamente à compressão nos cimentos, estes valores que são compatíveis com a literatura e que respeitam a norma de requisitos químicos do teor de sulfatos (em  $SO_3$ ).

**Palavras chave:** clínquer, gesso,  $SO_3$ , cimento, resistências mecânicas, compressão, mineralogia



# ABSTRACT

Cement is one of the best-selling construction materials in the world, because this fine powder forms with water a binding plastic paste that has numerous characteristics, hence its intense use in construction. While respecting all the norms and requirements of cement production, it is becoming increasingly important to optimize the properties of this aggregate by improving it for various uses in order to reduce the production costs of this material while ensuring its conformity.

The objective of this work is to optimize the addition of gypsum in the increment of cement, leading to the development of mechanical strengths, bending and compression of hardened cement, improving the amount of gypsum addition to obtain high mechanical strengths, the most important characteristic in cement.

The gypsum is responsible for controlling the setting time, being possible to ensure the handling of the cement, since the gypsum is able to control the initial reactions of aluminates with water, preventing the immediate setting time.

For this study, clinker, two types of gypsum and filler were collected, materials used in the preparation of the various cement samples. Physical and chemical tests were performed on both the materials collected and the samples prepared in the laboratory, such as: the influence of mineralogy and chemical composition - X-ray apparatus, SO<sub>3</sub> content in the induction furnace and physical characteristics such as grain size of the materials and cement mixtures and development of mechanical strengths at 2, 7 and 28 days of hydration.

As a result of the various analyses carried out in the Secil laboratory, it was determined that contents between 2,90% and 3.26% of SO<sub>3</sub> in cement are the values that potentiate high mechanical strength relative to cement compression, which are compatible with the literature and comply with the standard chemical requirements of the sulfate content (in SO<sub>3</sub>).

**Keywords:** clinker, gypsum, SO<sub>3</sub>, cement, mechanical strengths, compression, mineralogy



# ÍNDICE

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento.....	1
1.2	Objetivos .....	2
1.3	Metodologia de Trabalho .....	2
1.4	Estrutura da Dissertação .....	3
2	Revisão Bibliográfica .....	5
2.1	Processo de Fabrico do Cimento .....	5
2.1.1	Preparação do Cru .....	5
2.1.2	Cozedura .....	6
2.1.3	Arrefecimento, adição de gesso e moagem .....	7
2.1.4	Armazenamento e ensacagem .....	8
2.2	Constituição do Cimento Portland .....	10
2.2.1	Clínquer de Cimento Portland .....	12
2.2.2	Gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) .....	18
2.2.3	Filler.....	19
2.3	Hidratação do Cimento .....	19
2.4	Fatores que mais influenciam as resistências mecânicas do cimento .....	21
2.4.1	Efeitos da Moagem e da Homogeneização.....	22
2.4.2	Efeito do $\text{SO}_3$ presente no cimento .....	23
2.4.3	Efeito da mineralogia do cimento nas resistências mecânicas .....	24
2.5	Melhoria das Propriedades Mecânicas – estudos passados (literatura).....	25
3	Materiais e Métodos Experimentais .....	27
3.1	Metodologia Experimental .....	28
3.2	Matérias-Primas .....	29
3.2.1	Clínquer .....	29
3.2.2	Gesso .....	31
3.2.3	Filler.....	32
3.2.4	Areia .....	32
3.2.5	Água .....	32

3.3	Preparação das amostras de cimento .....	33
3.3.1	Formulação de 2 tipos de cimento .....	33
3.3.2	Formulação de cimentos com diferentes percentagens de gesso – tipo I .....	34
3.3.3	Formulação de cimentos com diferentes percentagens de gesso e de filler – tipo II .....	37
3.3.4	Formulação de cimentos com diferentes teores de SO <sub>3</sub> .....	38
3.3.5	Conteúdo total de material recolhido para as misturas .....	39
3.4	Ensaio de análise e caracterização .....	39
3.4.1	Forno de Indução.....	39
3.4.2	Determinação da Finura .....	41
3.4.3	Análise por Fluorescência e Difração de Raio-X.....	45
3.5	Preparação de Provetes .....	48
3.5.1	Amassadura da argamassa .....	49
3.5.2	Moldagem e Compactação .....	50
3.5.3	Condicionamento dos provetes.....	50
3.6	Determinação de Resistências Mecânicas .....	51
3.6.1	Ensaio de Resistência à Flexão.....	51
3.6.2	Ensaio de Resistência à Compressão .....	52
4	Apresentação e Análise dos resultados obtidos .....	53
4.1	Caracterização dos constituintes das amostras de Cimento .....	53
4.1.1	Clínquer - caracterização química e física .....	53
4.1.2	Gesso – caracterização química.....	59
4.1.3	Filler – caraterização química .....	60
4.2	Estudo da influência do teor de SO <sub>3</sub> nas resistências mecânicas das Amostras de Cimento... ..	61
4.3	Estudo da influência da mineralogia nas resistências mecânicas das Amostras de Cimento.. ..	70
4.4	Estudo da influência da granulometria nas resistências mecânicas .....	72
5	Conclusões e Desenvolvimentos Futuros .....	77
5.1	Conclusões do estudo .....	77
5.2	Desenvolvimentos futuros e melhorias .....	78
	Referências Bibliográficas .....	79
	Anexos.....	82
	Anexo A – Tabelas complementares da NP EN 197-1 2012 .....	82
	Anexo A.1 – Os 27 cimentos correntes.....	82
	Anexo A.2 – Os 7 cimentos resistentes aos sulfatos.....	83
	Anexo B – Massa a pesar no ensaio de Permeabilidade .....	84

Anexo C – Curvas Granulométricas dos Cimentos.....	85
Anexo C.1: Tipo I - clínquer + gesso Secil-Britas .....	85
Anexo C.2: Tipo I - clínquer + gesso Sogerela .....	90
Anexo C.3: Tipo II - clínquer + gesso Secil-Britas + filler .....	95
Anexo C.4: Tipo II - clínquer + gesso Sogerela + filler .....	99



# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Parte do forno e o conjunto da Torre de Ciclones na Fábrica de Maceira e Pataias.....	7
Figura 2.2 - Clínquer no fim de sair do forno e de sofrer todo o seu processo de arrefecimento .....	7
Figura 2.3 - Moinho de Bolas utilizado na moagem do clínquer.....	8
Figura 2.4 - Imagens representativas do fabrico de sacos por parte da Secil - Maceira e Pataias (A); Forma de ensacamento do cimento nos sacos (B).....	9
Figura 2.5 - Paletização dos respetivos sacos de cimento (C e D).....	9
Figura 2.6 - Clínquer do forno 5 e 6, recolhido nas passareiras transportadoras do mesmo.....	12
Figura 2.7 - Sequência de transformações polimórficas do C3S.....	14
Figura 2.8 - Sequência de transformações polimórficas do C2S.....	15
Figura 2.9 – Efeito do calcário fino na redução da procura de água.....	22
Figura 3.1 - Esquema da metodologia experimental praticada.....	28
Figura 3.2 - Baldes com a recolha do clínquer.....	29
Figura 3.3 - Britador e Moinho de bolas respetivamente.....	30
Figura 3.4 - Barrica de homogeneização e armazenamento do clínquer (A e B representam os movimenros de homogeneização do clínquer moído).....	31
Figura 3.5 - Gesso Sogerela e gesso Secil-Britas respetivamente.....	31
Figura 3.6 - A: representa o frasco com capacidade para 1,5kg; B: Homogeneizador/misturador do laboratório.....	33
Figura 3.7 - Ilustração da composição dos 4 cimentos preparados no laboratório.....	33
Figura 3.8 - A: Lecocel II (partículas contendo tungsténio e estanho que facilitão a ignição das amostras para análise de combustão); B: Iron chip accelerator (partículas de ferro que facilitam a ignição de pequenas amostras não ferrosas durante a análise de carbono/enxofre.....	40
Figura 3.9 - Forno de Indução do Laboratório Secil Maceira.....	40
Figura 3.10 - Permeabilímetro de Blaine.....	42
Figura 3.11 - Aparelho Malvern Mastersizer do laboratório de controlo do processo.....	43
Figura 3.12 - Gama de partículas deste tipo de aparelho Mastersizer.....	44
Figura 3.13 - A: Bandeja metálica onde é colocado o cimento e B: respetiva tampa que previne possíveis contaminações com outras amostras.....	44
Figura 3.14 - Fundamento do processo decorrente dentro do aparelho Malvern Mastersizer.....	45
Figura 3.15 - Compartimento de introdução de matérias-primas ou cimento e formação da pastilha para posterior análise.....	46
Figura 3.16 - Aparelho DRX e FRX respetivamente do Laboratório de controlo da Secil Maceira e Pataias.....	46
Figura 3.17 - Ilustração do efeito da difração de raios-X num arranjo cristalino.....	47
Figura 3.18 - Espectro de DRX de um cimento portland.....	48
Figura 3.19 - Molde de aço inox e respetivos 3 provetes.....	49
Figura 3.20 - Espátula grande e espátula pequena respetivamente utilizada na moldagem.....	50

Figura 3.21 - Dispositivo de carga para a determinação da resistência à flexão.....	51
Figura 4.1 - Curva Granulométrica e seleção de tamanhos das partículas pelo Malvern.....	58
Figura 4.2 - Valor das resistências aos 2,7 e 28 dias com a respetiva percentagem de gesso (I-S).....	62
Figura 4.3 - Valor das resistências aos 2,7 e 28 dias com a respetiva percentagem de gesso (I-SB).....	64
Figura 4.4 - Valor das resistências aos 2, 7 e 28 dias com a respetiva percentagem de gesso (II-S).....	66
Figura 4.5 - Valor das resistências aos 2, 7 e 28 dias com a respetiva percentagem de gesso (II-SB).....	68
Figura 4.6 - Percentagem de C3S para as várias amostras de gesso.....	70
Figura 4.7 - Percentagem de C2S para as várias amostras de gesso.....	71
Figura 4.8 - Percentagem de C3A para as várias amostras de gesso.....	71
Figura 4.9 - Percentagem de C4AF para as várias amostras de gesso.....	71
Figura 4.10 - Percentagem de resíduo 32 µm em função da percentagem de gesso.....	73
Figura 4.11 - Distribuição Granulométrica da amostra 126989 (4% gesso Sogerela + clínquer) .....	74
Figura 4.12 - Distribuição Granulométrica da amostra 127797 (4% gesso Secil-Britas + clínquer).....	74
Figura 4.13 - Distribuição Granulométrica da amostra 128284 (4% gesso Sogerela + clínquer + filler).....	75
Figura 4.14 - Distribuição Granulométrica da amostra 128799 (4% gesso Secil-Britas + clínquer + filler .....	75

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Os cinco principais tipos de cimento corrente .....	10
Tabela 2.2 - Requisitos mecânicos expressos como valores característicos especificados .....	11
Tabela 2.3 - Constituintes principais do clínquer .....	12
Tabela 2.4 - Constituintes do clínquer do cimento de Portland .....	13
Tabela 2.5 - Polimorfismo do C3A em soluções sólidas .....	16
Tabela 2.6 - As 3 formas principais de encontrar o sulfato de cálcio e suas origens .....	18
Tabela 2.7 - Propriedades dos principais minerais do cimento .....	21
Tabela 2.8 - Requisitos químicos expressos como valores característicos especificados .....	24
Tabela 3.1 - Equipamentos utilizados dentro do laboratório durante a elaboração do cimento ..	27
Tabela 3.2 - Percentagens e quantidades dos vários constituintes para as amostras do tipo I ....	35
Tabela 3.3 - Nomenclatura usada para cada mistura e o seu respectivo nº amostra e caracterização tipo I .....	36
Tabela 3.4 - Percentagens e quantidades dos vários constituintes para as amostras do tipo II ...	37
Tabela 3.5 - Nomenclatura usada para cada mistura e o seu respectivo nº amostra e caracterização (tipo II) .....	38
Tabela 3.6 - Quantidades de material para o tipo I e tipo II de cimento .....	39
Tabela 3.7 - Quantidade total de cada material necessária/recolhido para a parte prática do estudo .....	39
Tabela 3.8 - Velocidades da pá misturadora.....	49
Tabela 3.9 - Tempo de tolerância para as diferentes idades no ensaio de resistências mecânicas... ..	51
Tabela 4.1 - Análise química feita por FRX ao clínquer usado nas amostras de cimento.....	54
Tabela 4.2 - Análise mineralógica feita por DRX ao clínquer usado nas amostras de cimento...54	
Tabela 4.3 - Análise do teor de Enxofre e carbono através do forno de indução .....	55
Tabela 4.4 - Quantidade de entrada e saída do moinho e a finura de cada ensaio .....	56
Tabela 4.5 - Quantidade de entrada e saída do moinho e a finura de cada ensaio utilizados (descartar ensaio 3) .....	56
Tabela 4.6 - Resultados da finura do clínquer no fim da homogeneização.....	57
Tabela 4.7 - Valor teórico da finura do clínquer no fim da homogeneização .....	57

Tabela 4.8 - Análise no Malvern Mastersizer do clínquer .....	58
Tabela 4.9 - Resultados do Aparelho de Raio-X para os gessos .....	59
Tabela 4.10 - Teores de SO <sub>3</sub> e CO <sub>2</sub> para os gessos no forno de indução .....	60
Tabela 4.11 – Teor de calcite no filler .....	60
Tabela 4.12 - Valores de SO <sub>3</sub> para as amostras do tipo I com gesso Sogerela (I-S).....	61
Tabela 4.13 - Média da compressão dos provetes de clínquer e gesso Sogerela para as 3 idades (I-S) .....	62
Tabela 4.14 - Valores de SO <sub>3</sub> para as amostras do tipo I com gesso Secil-Britas (I-SB).....	63
Tabela 4.15 - Média de compressão dos provetes de clínquer e gesso Secil-Britas para as 3 idades (I-SB) .....	64
Tabela 4.16 - Valores de SO <sub>3</sub> para as amostras do tipo II com gesso Secil-Britas e filler (II-S) 65	
Tabela 4.17 – Média de compressão dos provetes para as 3 idades (II – S) .....	66
Tabela 4.18 – Valores de SO <sub>3</sub> para as amostras do tipo II com gesso Secil-Britas e filler (II-SB) .....	67
Tabela 4.19 – Média de compressão dos provetes para as 3 idades (II-SB) .....	68
Tabela 4.20 - Resumo de dados de compressão, % de SO <sub>3</sub> e adição de gesso .....	69

# LISTA DE SIGLAS E ACRÓNIMOS

XRD/DRX – Difração de Raios-X

FRX – Fluorescência de Raio-X

LSF – Fator de Saturação de Cal

SR – Rácio de Sílica

AR – Rácio de Alumina

CEM I – Cimento Portland

CEM II – Cimento Portland Composto

CEM III – Cimento de Alto-forno

CEM IV – Cimento Pozolânico

CEM V – Cimento Composto

CI – estrutura cúbica

CII – estrutura cúbica

NP – Norma Portuguesa

EN – Norma Europeia

ISO – *International Standard Organization*

Lims – Laboratory Information Management System (sistema de gestão do Laboratório)

ATILH – amostra de cimento do Ensaio Interlaboratorial da "*Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques*". Amostra padrão com  $SO_3=2,61\% \pm 0,12\%$

PCEP – Projeto de Controlo Estatístico do Processo

C3S – Alite ou Silicato tricálcico ( $3CaO \cdot SiO_2$ )

C2S – Belite ou Silicato dicálcico ( $3CaO \cdot SiO_2$ )

C4AF – Ferrite ou Aluminoferrite tetracálcico ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ )

C3A – Celite ou Aluminato tricálcico ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ )



# SÍMBOLOGIA

$n$  – número natural (múltiplo inteiro para que as fases sejam as mesmas)

$\lambda$  – comprimento de onda (nm)

$\theta$  – ângulo de difração ( $^{\circ}$  - graus)

$d$  – distância entre planos atômicos (Å)

$k$  – constante do aparelho de Blaine Digital (Pa/cm)

$S$  – superfície específica (cm<sup>2</sup>/g)

$e$  – porosidade ( $e = 0,500$  ; 50% de ar entre os grãos de cimento na camada compactada)

$t$  – tempo (s)

$\rho$  – massa volúmica do cimento/clínquer (g/cm<sup>3</sup>)

$\eta$  – viscosidade do ar à temperatura (Pa.s)

$M$  – percentagem de massa retida (%)

$R$  – massa de resíduo retido no peneiro (g)

$m$  – massa da amostra de cimento inicial a analisar (g)

FL – Percentagem de cal livre (%)

# 1 INTRODUÇÃO

Este documento enquadra-se na área de investigação para a Indústria Cimenteira elaborada na fábrica de Maceira-Liz na empresa de cimento Secil, com a finalidade de estudar as propriedades e conhecer o processo de fabrico do cimento de modo a constituir a dissertação em causa e finalizar o Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica (MIEQB) pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa (FCT NOVA).

O período de realização desta dissertação teve a duração de 8 meses (1 de fevereiro até 30 de setembro), onde os primeiros 6 meses foram de estágio no laboratório da Secil e os restantes 2 meses foi na análise de dados e escrita da dissertação.

## 1.1 Enquadramento

Atualmente, o cimento é um dos materiais mais utilizados no ramo da construção, tendo uma enorme gama de aplicações devido aos diferentes tipos de cimento fabricados pela indústria cimenteira, sendo que cada um deles possui uma aplicação e utilidade diferente na obra. Assim, o seu principal uso destaca-se nas argamassas, nas edificações, em pavimentos, em trabalhos de alvenaria com blocos, no saneamento e drenagem e artefactos de cimento (telhas, postes, entre outros). Devido ao inúmero campo de aplicações o cimento sempre foi um produto muito procurado, havendo uma alta produção e um enorme consumo do mesmo.

O cimento tem propriedades específicas provenientes da matéria-prima que é utilizada para o seu fabrico e das várias adições que ocorrem ao longo do processo para garantir que esta matéria pulverulenta apresente boa resistência física, química e mecânica quando aplicada em ambientes agressivos. Contudo, a principal qualidade do cimento é a resistência mecânica que este adquire ao fim de ser aplicado. Assim, há um enorme interesse por parte das indústrias cimenteiras em fabricar um cimento que obtenha altas resistências iniciais e finais, o que envolve um conhecimento enorme sobre a conexão e o desempenho dos vários constituintes do cimento e do seu comportamento ao entrar em contacto com a água.

Um dos constituintes do cimento, importante na regulação do tempo de presa e importante no ganho de força principalmente para as idades iniciais é a quantidade de sulfato presente na

mistura de cimento. Para resolver o problema da quantidade de gesso a adicionar de forma a favorecer ao máximo as resistências mecânicas do cimento, estudou-se o comportamento de várias adições de gesso e ainda a variabilidade do mesmo.

Portanto, com este enorme interesse na melhoria das resistências mecânicas, o presente estudo avalia a incrementação de gesso no cimento de forma a permitir descobrir os teores necessários de adição de gesso e a respetiva quantidade de  $SO_3$  que permita obter o maior valor de resistência.

## **1.2 Objetivos**

Com a constante evolução a nível industrial, há uma imensa procura de qualidade do material com processos mais económicos e que rentabilizem o consumo energético e económico do produto. Para responder a estes aspetos, há uma enorme pressão por parte da empresa em fabricar um produto que seja o mais eficiente e rentável possível de modo a satisfazer o consumidor, levando-o a consumir cada vez mais o nosso produto pela sua qualidade e baixo preço de venda em comparação com a concorrência.

Dando continuidade ao debate da eficiência e rentabilidade do produto, o objetivo desta dissertação assenta na otimização da adição de gesso na incrementação do cimento com uma melhoria nas resistências mecânicas, em particular, a resistência à compressão. Este estudo reúne então uma série de etapas de preparação de amostras de cimento e análise mineralógica, química e física de todos os constituinte do cimento bem como das amostras preparadas em laboratório.

Por fim, este estudo pretende dar resposta à melhor potencialização das resistências mecânicas com uma determinada adição de gesso e ainda retirar relações associadas aos porquês de todo o mecanismo.

## **1.3 Metodologia de Trabalho**

A dissertação aqui apresentada foi realizada nos laboratórios de qualidade e de processo da empresa Secil, havendo uma abordagem das várias etapas neste trabalho referidas a seguir.

Inicialmente, teve de se fazer uma pesquisa bibliográfica de modo a conhecer um pouco do fabrico do cimento e das suas características para compreender melhor o estudo em causa (etapa 1). Esta pesquisa englobou tanto documentos pertencentes à Secil como artigos e livros relacionados com o tema. Também a constante ajuda e explicação dos trabalhadores de laboratório facilitou a aprendizagem do processo.

De seguida, houve todo um planeamento experimental (etapa 2) com vários pontos a fazer no decorrer do estágio que corresponde à parte prática desta dissertação. Este planeamento foi feito com ajuda da Eng.<sup>a</sup> Célia que me explicava o porquê e a forma de procedimento para a elaboração e realização destas mesmas fases (execução do planeamento – etapa 3).

Com a realização dos vários testes de análise químicos, físicos e mecânicos procedeu-se à análise e tratamento destes mesmos dados, havendo referência e comparação com dados vindos da literatura que ajudam na compreensão dos resultados (etapa 4).

Com todos os dados apresentados, houve uma discussão de todos eles (etapa 5) e do possível porquê de terem dado aqueles resultados e não outros possivelmente mais esperados. Contudo, todos os resultados são fidedignos e têm uma razão de ser.

Por fim, com todos os dados discutidos e analisados partiu-se para a parte escrita da dissertação com as devidas conclusões do estudo e de hipóteses de melhoria que se poderia ter em conta num próximo estudo (etapa 6).

## **1.4 Estrutura da Dissertação**

Esta dissertação encontra-se organizada por 5 Capítulos, com as posteriores referências bibliográficas e por fim os anexos que se consideraram ter em conta.

Este primeiro capítulo consiste numa introdução prévia da indústria cimenteira e do principal objetivo desta dissertação, servindo de capítulo de apresentação ao trabalho feito durante todo este período.

No segundo capítulo, está presente toda a informação com base em referências bibliográficas do processo de fabrico do cimento, da composição dos constituintes do cimento bem como de todas as suas propriedades, dando ênfase às que dizem respeito ao teor de gesso e à otimização das resistências mecânicas no cimento.

O terceiro capítulo faz referência a todos os materiais utilizados para o estudo, à formulação das misturas de cimento e ao procedimento experimental de todos os aparelhos de medição de propriedades químicas, físicas e mecânicas para as amostras de cimento produzidas.

No quarto capítulo, são apresentados todos os resultados descendentes das várias análises realizadas ao longo do estágio, com a respetiva designação e tentativa de explicação dos valores obtidos. Neste capítulo também se opta pela referência a artigos, livros e ao capítulo dois para demonstração e aceitação de resultados.

No quinto e último capítulo, são apresentadas as conclusões do estudo. Adicionam-se ainda, possíveis propostas de trabalhos e melhorias para que possam ser um auxílio em futuros projetos relacionados com o tema.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processo de Fabrico do Cimento

Uma fábrica de cimento situa-se junto a uma ou mais pedreiras de calcário, que é a principal matéria-prima que constitui o cimento. O fabrico do cimento engloba 4 principais fases:

- Preparação do cru, que envolve desde a extração do calcário, sua britagem e pré-homogeneização seguida de nova moagem e homogeneização com a adição de aditivos, se necessário para atingir os objetivos de composição;
- Cozedura, onde num forno rotativo é cozida a matéria-prima formando-se o principal constituinte do cimento, o clínquer;
- Arrefecimento, adição de gesso e moagem;
- Armazenamento em silos e ensacagem.

#### 2.1.1 Preparação do Cru

Na pedreira são extraídos grandes blocos com dimensão máxima de 1,5m a 2m que são transportados por passadeiras metálicas até um britador que os reduz a pequenos blocos com alguns centímetros. Este material é britado e segue para uma pilha onde é armazenado e ao mesmo tempo recebe a adição de argila <sup>[1]</sup> (cerca de 20 a 25% de argila e o restante brita calcária).

Na Maceira, a pilha de armazenamento é feita com base em depósitos horizontais, já a remoção de partes da mesma com destino ao moinho de bolas é feita através de cortes verticais nesta mesma pilha.

Podemos ter dois processos de fabrico do cimento: processo por via húmida, onde esta matéria-prima é moída e homogeneizada dentro de água; e o processo por via seca, onde a moagem e homogeneização se realiza a seco <sup>[1]</sup>. O processo que envolve água, via húmida, é o método mais antigo, mas o mais eficiente para obter uma homogeneização de materiais sólidos. Contudo, o seu uso decaiu devido ao excesso de consumo de energia, uma vez que era necessário eliminar a água do cru por aquecimento. Assim, o processo atualmente mais usado é por via seca, este que se tornou possível devido às técnicas de fluidização gasosa <sup>[2]</sup>.

Como em estado sólido as reações são muito mais lentas que em estado líquido, é necessário um aumento da temperatura e da área das superfícies das matérias-primas<sup>[1]</sup>. Têm-se

então que a velocidade das reações em estado sólido dependem da finura do material, da natureza química dos mesmos e do aquecimento <sup>[1]</sup>.

Esta primeira fase é muito importante para que na fase seguinte, fase da cozedura, esta matéria moída e homogeneizada com sucesso vá para os silos de armazenamento onde será analisada e corrigida pela adição de vários corretores e reencaminhada para o forno.

## 2.1.2 Cozedura

Antigamente usavam-se para o processo de clinquerização fornos verticais do tipo via húmida, que consumiam quantidades elevadas de energia e emitiam grandes quantidades de pó para a atmosfera <sup>[2]</sup>. Com o desenvolvimento da indústria e dos processos que lhe concernem, agora o forno usado por grandes fábricas produtoras de cimento trata-se de um cilindro metálico colocado a 3-4% de inclinação face ao plano horizontal que possui comprimentos superiores a 45m e diâmetros entre 2 a 6 metros revestidos com tijolo refratário específico e apropriado para aguentar os vários níveis de temperatura dentro do forno, havendo a proteção das chapas metálicas às deformações térmicas e à retenção do calor <sup>[2]</sup>.

Para se atingir a temperatura de clinquerização é necessário o uso de combustíveis como o carvão, o fuel, o coque de petróleo e gás natural. Como todos estes combustíveis são muito poluentes, recorreu-se ao uso de resíduos como pneus usados e lixo doméstico. Para se atingir a temperatura de clinquerização, entre 1400°C a 1450°C é necessário obter uma chama na ordem dos 1700°C <sup>[2,4]</sup>.

Na Secil – Fábrica de Maceira a alimentação do forno é feita por entrada direta da farinha – via seca, assim a farinha já vem aquecida, por volta dos 800°C, <sup>[2]</sup> à custa do aproveitamento de calor dos gases provenientes da cozedura. Existem outros tipos de alimentação usadas nesta indústria, contudo esta é a mais usual. Atualmente, nas fábricas de maior produção através do método por via seca são utilizados aquecedores de ciclones, um dos maiores desenvolvimentos nesta indústria, pois reaproveitam o calor gerado no processo. Assim, os gases provenientes do forno ao serem aspirados entram pela parte inferior enquanto o cru entra pela parte superior deste sistema descendo pelos ciclones. Há então uma permuta de calor designada por fluidização do cru por meio dos gases quentes, <sup>[2]</sup> em que cada partícula vai adquirir em fração de segundos a temperatura dos gases quentes. O cru entra por volta dos 50 a 70°C, temperatura de saída dos gases, entrando no forno por volta dos 800 a 900°C <sup>[2]</sup>.

Na figura 2.1 é ilustrada a torre de ciclones e parte do forno da fábrica Secil – Maceira e Pataias SA.



Figura 2.1 - Parte do forno e o conjunto da Torre de Ciclones na Fábrica de Maceira e Pataias

### 2.1.3 Arrefecimento, adição de gesso e moagem

No fim de todas as reações compreendidas no forno, dando origem à formação do clínquer, segue-se a parte de arrefecimento do mesmo. Este arrefecimento deve ser feito de forma rápida de maneira a conservar a constituição e estrutura do clínquer. Este é depositado para um arrefecedor que o coloca a temperaturas entre 125 a 180°C [1] à saída e onde é armazenado, terminando o seu arrefecimento com um aspeto negro e duro como mostra a figura 2.2.



Figura 2.2 - Clínquer no fim de sair do forno e de sofrer todo o seu processo de arrefecimento

De seguida, este clínquer entra para um moinho de bolas, onde é moído juntamente com alguns aditivos como o gesso, com função de regular o tempo de presa. O moinho de bolas é idêntico aos da preparação do cru (figura 2.3), com a principal finalidade na obtenção de determinada finura pretendida para cada tipo de cimento. Esta característica da finura do cimento é tão importante como a composição química do mesmo, pois quanto maior a finura do cimento menos espaço entre as partículas irá haver, o que o torna todo ele mais coeso entre si.



Figura 2.3 - Moinho de Bolas utilizado na moagem do clínquer

Para que a moagem seja o mais eficiente possível é necessário eliminar os grânulos mais finos, já que estes elementos diminuem o rendimento desta operação, apesar de o desejado ser a obtenção de elementos com alta finura. Para resolver o problema tem-se dois tipos de moagem, em circuito aberto e em circuito fechado.

Na moagem em circuito aberto o clínquer e o gesso são introduzidos no moinho que passa por 3 compartimentos com bolas de aço de diâmetros sucessivamente menores. O primeiro compartimento contém desde bolas com 60mm a 80mm, indo para um segundo com bolas de diâmetros entre 30 a 50mm e por fim o último compartimento com bolas desde os 15 aos 25mm<sup>[2]</sup>. Contudo, atualmente, há muitas empresas que no último compartimento usam corpos cilíndricos para moer, designados de cylpebs, com diâmetro entre 4 a 8mm<sup>[2]</sup>.

Na moagem em circuito fechado as partículas mais finas vão sendo arrastadas por ação de uma corrente de ar que atravessa o moinho desde a entrada até à saída<sup>[2]</sup>. Dessa forma as partículas são classificadas como: finas, que têm como destino os silos de armazenamento; e as mais grossas, que voltam para o moinho até terem a finura pretendida.

Este processo de moagem pode ser promovido pela adição de adjuvantes durante o seu processo que evitam o revestimento das bolas, o revestimento das paredes do moinho e a formação de agregados grossos inconvenientes no processo<sup>[4]</sup>. Estes adjuvantes podem ser sais de aminas, poliois, linhossulfitos ou ácidos orgânicos fracos<sup>[1]</sup> que não são decompostos à temperatura de moagem e não têm qualquer ação perante as características e qualidade do cimento.

#### **2.1.4 Armazenamento e ensacagem**

Por fim, o cimento produzido é armazenado em silos com o respetivo tipo de cimento, onde é homogeneizado e distribuído a granel ou em sacos. A área restrita e com funcionalidade apenas de embalar o cimento é um compartimento muito automatizado com um número de trabalhadores muito inferior aos restantes.

Nas figuras 2.4 e 2.5, apresentam-se fotos desta área para dar a conhecer um resumo prévio desta parte da ensacagem:



Legenda:

**A** – Compartimento de fabrico dos sacos de vários tipos de cimento utilizados pela Secil Maceira e Pataias

**B** – Ensacadora automatizada que enche os respetivos sacos de cimento.

Figura 2.4 - Imagens representativas do fabrico de sacos por parte da Secil - Maceira e Pataias (A); Forma de ensacamento do cimento nos sacos (B)



Legenda:

**C** – Paletizadora automatizada.

**D** – Pallets organizadas com os vários tipos de cimento produzidos.

Figura 2.5 - Paletização dos respetivos sacos de cimento (C e D)

## 2.2 Constituição do Cimento Portland

O cimento é uma matéria pulverulenta que tem como base calcário e argila transformados em clínquer com posterior adição de gesso. Na área da construção civil, esta conjugação de materiais juntamente com a adição de água, leva à formação de cimento, uma argamassa fina denominada por cimento de Portland com propriedades de endurecimento e adesão. É através de reações e processos de hidratação que o cimento ganha presa e endurece, conservando a sua capacidade de resistência e estabilidade mesmo debaixo de água <sup>[3]</sup>.

Na família dos cimentos correntes abrangidos pela Norma Portuguesa EN 197-1 2012, agrupam-se 5 tipos principais de cimento como demonstrado na tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Os cinco principais tipos de cimento corrente segundo a NP EN 197-1 2012

<b>CEM I</b>	Cimento Portland
<b>CEM II</b>	Cimento Portland composto
<b>CEM III</b>	Cimento de alto-forno
<b>CEM IV</b>	Cimento pozolânico
<b>CEM V</b>	Cimento composto

A composição de cada tipo de cimento deve estar de acordo com o Anexo A, composta pelos 27 produtos da família dos cimentos correntes. Nesta tabela apresentam-se os cimentos correntes de baixa resistência inicial, cimentos CEM III de alto-forno, que diferem dos outros cimentos correntes nos requisitos da resistência inicial. Ainda existem 7 produtos da família dos cimentos correntes resistentes aos sulfatos, abrangidos pela mesma Norma e indicados no Anexo A1.

Como os variados produtos da família dos cimentos podem conter diferentes constituintes, os vários tipos de cimento são avaliados em relação às suas características:

- **Mecânicas** – resistência à compressão e flexão aos 2, 7 e 28 dias desde a sua preparação;
- **Químicas** – composição, calor de hidratação, resíduo insolúvel, perda ao fogo, entre outras;
- **Físicas** – tempo de início e fim de presa, resíduo de peneiração, blaine (superfície específica), entre outros.

Segundo a NP EN 197-1 2012, há requisitos mecânicos e físicos que devem ser assegurados para as variadas classes de resistência. Compreende-se por resistência inicial a resistência à compressão principalmente aos 2 dias de hidratação. Estão então estabelecidas três classes de resistência inicial:

**N**, classe com normal resistência inicial;

**R**, classe com elevada resistência inicial;

**L**, classe com baixa resistência inicial (aplicadas apenas aos cimentos CEM III – cimentos de alto-forno de baixas resistências iniciais).

Na tabela 2.2 estão explícitos os valores referentes às resistências iniciais à compressão, aos 2 e 7 dias, e a resistência de referência à compressão, isto é, aos 28 dias, existindo um total de 9 classes de resistências.

Tabela 2.2 - Requisitos mecânicos expressos como valores característicos especificados (NP EN 197-1 2012)

Classe de resistência	Resistência à compressão (Mpa)			
	Resistência inicial		Resistência de referência	
	aos 2 dias	aos 7 dias	aos 28 dias	
<b>32,5 L<sup>a)</sup></b>	-	≥ 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5
<b>32,5 N</b>	-	≥ 16,0		
<b>32,5 R</b>	≥ 10,0	-		
<b>42,5 L<sup>a)</sup></b>	-	≥ 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5
<b>42,5 N</b>	≥ 10,0	-		
<b>42,5 R</b>	≥ 20,0	-		
<b>52,5 L<sup>a)</sup></b>	≥ 10,0	-	≥ 52,5	-
<b>52,5 N</b>	≥ 20,0	-		
<b>52,5 R</b>	≥ 30,0	-		

<sup>a)</sup> Classe de resistência definida apenas para os cimentos CEM III

## 2.2.1 Clínquer de Cimento Portland

O clínquer do cimento de Portland é o resultado da sinterização de uma mistura específica de matérias-primas já referidas – farinha ou pasta, que contém elementos calcários e siliciosos juntamente com uma proporção de alumina, ferro e ainda pequenas quantidades de impurezas. Este clínquer é um material hidráulico e é constituído por cerca de 80% em massa de silicatos de cálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )<sup>[3]</sup> e o restante por fases do clínquer contendo alumínio, ferro e outros compostos.

Na figura 2.6, está representado a forma e tamanho dos nódulos arredondados de clínquer, com uma cor cinza-escuro variando os seus tamanhos.



Figura 2.6 - Clínquer do forno 5 e 6, recolhido nas passadeiras transportadoras do mesmo

O clínquer do cimento Portland no fim de arrefecido, contém quatro fases ou quatro principais minerais. A proporção de cada um destes quatro minerais varia consoante a composição das matérias-primas. A tabela 2.3 ilustra as várias definições e percentagens para estes minerais do clínquer.

Tabela 2.3 - Constituintes principais do clínquer<sup>[3,6]</sup>

Descrição Química	Composição do Óxido	Quantidade Relativa (%)	Notação e Fase
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	20 – 65	C3S, Alite
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	10 – 55	C2S, Belite
Aluminoferrite tetracálcico	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	5 – 15	C4AF, Ferrite
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	0 – 15	C3A, Celite

Contudo, é costume descrever as análises químicas como teores de óxidos, uma vez que os compostos possuem fórmulas empíricas dadas pela adição das fórmulas dos óxidos. Por exemplo, o silicato tricálcico, cuja fórmula é  $(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ , é equivalente a  $3\text{CaO} + \text{SiO}_2$ <sup>[4]</sup>. Assim,

estas fórmulas dos óxidos são substituídas por uma notação abreviada adotada pela indústria cimenteira. A designação e a respetiva percentagem do óxido encontram-se na tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Constituintes do clínquer do cimento de Portland <sup>[3]</sup>

	ÓXIDO	DESIGNAÇÃO	NOTAÇÃO	% PONDERAL
<b>PRINCIPAIS</b>	CaO	Cal	C	60 - 68%
	SiO <sub>2</sub>	Sílica	S	17 - 25%
<b>SECUNDÁRIOS</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina	A	2 - 9%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de Ferro	F	0,5 - 6%
	MgO	Óxido de Magnésio	M	0,1 - 4%
	SO <sub>3</sub>	Trióxido de Enxofre	Š	1 - 3%
	Na <sub>2</sub> O	Álcalis	N	0,5 - 1,5%
	K <sub>2</sub> O		K	

Com os avanços da tecnologia de XRD (difração de raios X), equipamento mais utilizado para medir a mineralogia do clínquer atualmente, nos laboratórios de controlo de qualidade este equipamento mede diretamente a mineralogia do clínquer ao invés da recorrência a cálculos, como no método de Bogue. Assim, a composição mineralógica do clínquer pelo método de Bogue <sup>[5]</sup> não apresenta valores exatos das diferentes proporções de minerais por causa das considerações tidas nas equações 2.1 a 2.4:

$$C4AF = 3.043 \times F \quad \text{Equação 2.1}$$

$$C3A = 2.65 \times A - 1.692 \times F \quad \text{Equação 2.2}$$

$$C2S = -3.071 \times (C - FL - 0.7 \times SO_3) + 8.602 \times S + 5.068 \times A + 1.079 \times F \quad \text{Equação 2.3}$$

$$C3S = 4.071 \times (C - FL - 0.7 \times SO_3) - 7.602 \times S - 6.719 \times A - 1.43 \times F \quad \text{Equação 2.4}$$

Onde:

FL - % de cal livre

Referente à produção do clínquer, tem-se que este constituinte é controlado por três rácios que são determinantes na composição da farinha. Deste modo, o rácio mais importante e de maior controlo é o LSF, fator de saturação de cal, que é uma medida da proporção de calcário expresso em percentagem. Na prática, o valor de LSF anda por volta dos 94% a 98% <sup>[2]</sup>, e um valor de 100 no LSF significa que a proporção de alite é maximizada, ou seja, a força principal vinda do silicato de cálcio <sup>[2]</sup> é apresentada abaixo pela equação 2.5 do LSF:

$$\text{LSF} = 100 \times \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad \text{Equação 2.5}$$

Existem ainda mais dois rácios, o rácio de sílica (SR) e o rácio de alumina (AR) que influenciam a qualidade do clínquer e a capacidade da queima [6], ou seja, é a facilidade com que a alite se forma na parte mais quente do forno, a zona da queima. São apresentadas pelas equações 2.6 e 2.7 estes dois rácios.

$$\text{SR} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad \text{Equação 2.6}$$

$$\text{AR} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Equação 2.7}$$

Os minerais estão sujeitos a alterações mineralógicas  medida que a temperatura aumenta ou diminui no forno, zona de clínquerização. Assim, os cristais são agrupados em sete sistemas de cristal conhecidos como triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, trigonal ou romboédrica, hexagonal e cúbico. Dependendo da temperatura de formação dos cristais e da forma de arrefecimento dos mesmos, eles poderão apresentar mais que um sistema de cristal.

### 2.2.1.1 Silicato tricálcico ou alite (C3S)

As reações para a apresentação do C3S puro estão implícitas numa sequência de transformações polimórficas representadas pela figura 2.7.

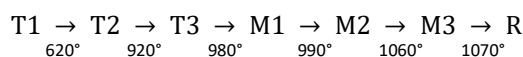


Figura 2.7 - Sequência de transformações polimórficas do C3S (Adaptado de *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*) [6]

As letras correspondem à simetria do cristal, sendo T representativo de um sistema triclínico, M sistema monoclínico e R representa um sistema trigonal. Através do suporte por dados ticos, existem duas formas triclnicas entre os 620-980C e duas formas monoclnicas entre os 980-1070C [6]. Acima de 1070C, o C3S apresenta simetria romboédrica e esta fase incorpora vários iões em solução sólida como Mg, Al, Fe, entre outros. Estes iões, designados de impurezas, têm um papel de fixação, pois influenciam a sequência de transformações de fases menores e ajudam na estabilização do mineral C3S [6] (que normalmente  instável contra a decomposição em C2S e cal livre a temperaturas abaixo de 1250C).

A alite apresenta-se sobretudo nas formas M<sub>1</sub> e M<sub>3</sub> (M<sub>1</sub> no núcleo e M<sub>3</sub> no seu exterior) [6], segundo pesquisas com clínquer comercial onde estas duas fases são as mais prováveis de serem encontradas. A quantidade de MgO e SO<sub>3</sub> influencia a quantidade de polimorfos M<sub>1</sub> e M<sub>3</sub>, onde rácios mais elevados destes compostos tendem a produzir uma maior proporção de M<sub>3</sub> e rácios mais baixos tendem a produzir uma maior proporção de M<sub>1</sub> [6].

### 2.2.1.2 Silicato bicálcico ou belite (C2S)

A quantidade de rearranjos estruturais que transformam um polimorfo noutro durante o ciclo térmico varia consoante a cinética e a sequência de transformações de fase durante o aquecimento e o arrefecimento. De seguida, na figura 2.8 são mostradas as várias fases que a belite apresenta consoante a temperatura, sendo  $\alpha$  um sistema cristalino trigonal,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  e  $\gamma$  sistemas cristalinos ortorrômbicos e  $\beta$  um sistema monoclinico [6].

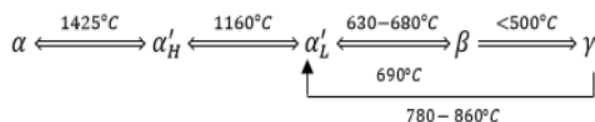


Figura 2.8 - Sequência de transformações polimórficas do C2S (Adaptado de *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*) [6]

O uso de letras gregas, demonstra que a sua estrutura está relacionada, por exemplo,  $\alpha'_H$  e  $\alpha'_L$  que significam respetivamente temperatura mais baixa e mais alta, mas mesma estrutura. Estas letras correspondem ao uso de pouca energia para efetuar mudanças de fase dentro da mesma família, concluindo-se que estas tais transformações são rápidas e reversíveis conforme a mudança de temperatura.

As transformações a baixa temperatura, fases  $\beta$  e  $\gamma$  obtidas à temperatura ambiente, são afetadas por fatores como o tamanho do grão, o stress mecânico na moagem do clínquer e o seu arrefecimento [6]. Contudo, é a pureza química que desempenha um papel com maior importância no controle da sequência de reação que ocorre no arrefecimento para transformação da belite no clínquer. A fase  $\beta$  encontrada no clínquer comum é estabilizada contra a inversão para a fase  $\gamma$ , a fase estável, que é muito pouco reativa em relação à água a  $20^\circ\text{C}$  [6].

### 2.2.1.3 Aluminato tricálcico (C3A)

Geralmente, o C3A apresenta uma estrutura cristalina cúbica, e como partícula única é composta por iões  $\text{Ca}^{2+}$  e anéis com seis tetraedros de  $\text{AlO}_4$  [6]. A relação de polimorfismo deste mineral está dependente do teor em  $\text{Na}_2\text{O}$  [6], uma vez que conforme este teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  varie, o seu polimorfismo também tem alterações. Como se pode ver na tabela 2.5, existem vários patamares onde este mineral assume uma estrutura cubica, CI e CII, uma estrutura ortorrômbica, O ou por fim uma estrutura monoclinica designada por M.

Tabela 2.5 - Polimorfismo do C3A em soluções sólidas (Adaptado de *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*)<sup>[6]</sup>

Gama de percentagem de Na <sub>2</sub> O (%)	Polimorfo obtido a ≈ 20°C
0 – 1,9	CI (polimorfo cúbico)
1,9 – 3-7	CII e O (polimorfo cúbico e ortorrômbico)
3,7 – 4,6	O (polimorfo ortorrômbico)
4,6 – 5,9	M (polimorfo monoclinico)

Para C3A puro e suas soluções sólidas com baixo teor de Na, a estrutura CI é a mais estável, sendo construída por anéis Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> ligados por iões Ca<sup>[6]</sup>. Como a estrutura exibe um empacotamento bastante aberto, onde iões Na<sup>+</sup> podem substituir iões cálcio, a eletroneutralidade é mantida pela adição extra de Na nos sítios da cavidade.

À medida que a quantidade de sódio aumenta no clínquer leva a uma maior concentração de C3A ocorrendo uma segunda modificação cúbica, CII, que contém cerca de 2,4% em peso de Na<sub>2</sub>O<sup>[6]</sup>. Esta estrutura contém os mesmos anéis de aluminato que em CI, mas empilhados de maneira diferente. De seguida, voltando a aumentar o teor de Na, a estrutura cúbica deixa de ser preservada ocorrendo polimorfos ortorrômbicos e monoclinicos<sup>[6]</sup>. Assim, a quantidade de sódio é determinante no polimorfismo do aluminato tricálcico.

#### 2.2.1.4 Ferroaluminato tetracálcico (C4AF)

O C4AF possui um sistema cristalino ortorrômbico, sistema mais estável, e as substituições em óxidos podem atingir cerca de 10%<sup>[7]</sup>. De todas as fases do clínquer é a mais complexa pelo alto grau de substituição de iões Fe<sup>3+</sup> por iões como Mg<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ti<sup>2+</sup> e Mn<sup>3+</sup><sup>[7]</sup>.

Este mineral contém ferro como Fe<sup>3+</sup> em estruturas tetraédricas e octaédricas, sendo mais comum em sistemas octaédricos. À medida que o Al é incorporado, entra inicialmente nos sítios tetraédricos, e aquando preenchidos todos esses espaços, entra nas estruturas octaédricas mudando os parâmetros de rede e por sua vez, mudança de simetria<sup>[6]</sup>.

A fase de ferrite também pode alojar Mg em solução sólida e assim muito do Ti do clínquer, titânio, fica concentrado em ferrite reduzindo substancialmente a reatividade da ferrite<sup>[6]</sup> no que concerne à hidratação.

#### 2.2.1.5 Cal livre (CaO)

O clínquer no fim de sofrer arrefecimento contém alguma cal livre que fica principalmente na zona de queima do forno. Esta cal ainda não se combinou para formar alite, belite ou outros minerais. Esta cal livre em combinação com a belite tem como principal função produzir alite (mineral responsável pelas resistências iniciais).

Referente ao valor de LSF, este se for superior a 100% significa que há excesso de óxido de cálcio que não tem com que reagir, permanecendo no clínquer em forma de óxido de cálcio livre <sup>[8]</sup>. Quanto maior for a quantidade de cal livre na constituição do clínquer, mais baixas são as resistências iniciais <sup>[6]</sup>.

#### **2.2.1.6 Periclase (MgO)**

O periclase é pouco solúvel em clínquer fundido e as superfícies dos grãos do mesmo são cineticamente inertes, ou seja, resistentes à dissolução <sup>[6]</sup>. Este composto é um constituinte indesejável no clínquer devido à sua difícil combinação química.

Produz brucite aquando da hidratação lenta em produtos endurecidos <sup>[6]</sup>,  $Mg(OH)_2$ , o que resulta num aumento de volume em determinados sítios localizados provocando possíveis ruturas no cimento endurecido. Contudo, quando o óxido de magnésio está distribuído uniformemente e em muito pouca quantidade em fases como belite e ferrite, normalmente não causa danos <sup>[6]</sup>.

#### **2.2.1.7 Alcalis ( $Na_2O$ e $K_2O$ )**

Os dois principais alcalis são o sódio e o potássio. Estes dois óxidos são provenientes de fontes alcalinas, principalmente de carvão e xisto. O calcário extraído das pedreiras, apesar de baixo teor em alcalis, contribui com alguns alcalis devido ao seu teor em argila <sup>[6]</sup>.

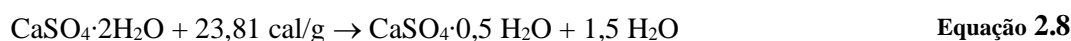
Durante o processo de clinquerização, há uma aglomeração de alcalis e poeiras dentro do forno que irão ter de aparecer nas descargas sólidas e/ou gasosas para que o clínquer não contenha muito destes óxidos. Existe ainda uma relação entre alcalis e enxofre, pois as pressões de vapor das 3 espécies (enxofre,  $Na_2O$  e  $K_2O$ ) são comparáveis em termos de magnitude fazendo com que pareçam mover-se as 3 juntas <sup>[6]</sup>.

Torna-se importante compreender o papel dos alcalis na medida em que as pressões ambientais irão significar menos alcalis como poeira ou como gás de combustão o que implica uma maior quantidade destes dois óxidos no clínquer. É fundamental referir que os fabricantes de cimento pretendem produzir cimentos com baixo teor alcalino, para evitar a reação álcali-agregado <sup>[6]</sup>.

## 2.2.2 Gesso (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)

Este mineral é produzido a partir do aquecimento da gipsite ou pedra de gesso, composto principalmente por sulfatos de cálcio, sendo estes os mais importantes para a indústria cimenteira. A pedra de gesso é uma rocha sedimentar que apresenta na sua composição a gipsite, a anidrita e algumas impurezas como argilo-minerais, calcita, dolomita e material orgânico <sup>[9]</sup>.

O gesso é adicionado nas moagens de cimento, vindo direto das extrações de matéria-prima. A calcinação é o processo térmico que desidrata a gipsite, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, numa gama entre os 140°C a 160°C, para que 75% da água seja retirada da estrutura obtendo-se assim o hemi-hidratado, CaSO<sub>4</sub>·0,5H<sub>2</sub>O <sup>[9]</sup>. A equação 2.8 mostra este processo de calcinação.



O gesso é um conjunto de ligantes simples constituído maioritariamente por sulfatos de cálcio mais ou menos hidratados e por sulfatos anidros de cálcio. As 3 formas encontradas na tabela 2.5 só ocorrem após a moagem, visto que com a temperatura do moinho, acontece a desidratação do gesso <sup>[9]</sup>.

Tabela 2.6 - As 3 formas principais de encontrar o sulfato de cálcio e suas origens

Tipo de sulfato de cálcio	Fórmula química	Origem
di-hidratado	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Gipsite – matéria-prima
hemi-hidratado	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	Gesso – gipsite no fim de sofrer o processo de calcinação perde 75% água
anidro	CaSO <sub>4</sub>	Forma desidratada do sulfato de cálcio

A desidratação do gesso natural di-hidratado durante o processo de moagem influencia a qualidade do cimento em termos de finura e na resistência à compressão <sup>[29]</sup>. Há medida que o gesso se torna parcialmente desidratado há um melhoramento das resistências iniciais à compressão <sup>[29]</sup>. Já para idades mais tardias, uma melhor resistência à compressão é conseguida quando houver uma desidratação completa da fonte de SO<sub>3</sub> <sup>[26]</sup>.

### 2.2.3 Filler

O *filler* é uma palavra que deriva do verbo *fill* em inglês, que significa preencher. Assim, o filler é obtido através da moagem fina de calcário, basalto ou materiais carbonatados, possuindo uma característica muito específica - granulometria muito fina <sup>[10]</sup>. Pelo facto deste material apresentar grãos muito pequenos e baixa reatividade mineral, é designado de material de preenchimento, facilitando a trabalhabilidade do cimento e diminuindo a capilaridade e a permeabilidade das argamassas <sup>[6]</sup>.

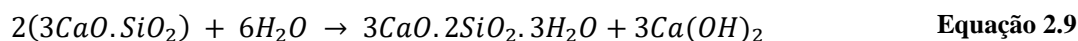
Foi demonstrado que ao se misturar clínquer de cimento Portland com filler calcário a resistência inicial irá dar um valor mais elevado, uma vez que a área superficial do filler é maior proporcionando área para deposição e formação de hidratos – fenómeno designado de nucleação <sup>[10]</sup>. Com a adição de calcário ao cimento haverá menos poros e uma maior densidade do cimento fazendo com que a resistência do cimento seja intensificada nas primeiras idades.

## 2.3 Hidratação do Cimento

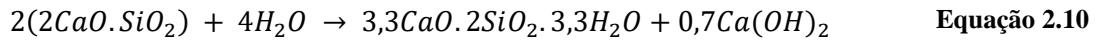
O cimento adquire muitas propriedades ao longo de todo o processo de hidratação. Assim, este processo será explicado de seguida com base nas suas principais reações que visam o aumento de resistência ao longo do tempo e a durabilidade do cimento.

A junção de água é o iniciador de todas as reações que acontecem no processo de hidratação, havendo várias reações químicas entre a água e os silicatos e aluminatos presentes no cimento <sup>[6]</sup>. Há a formação de um sistema de compostos hidratados estáveis que cristalizam e dão origem às várias propriedades do cimento, sendo a propriedade mais importante a da resistência do mesmo.

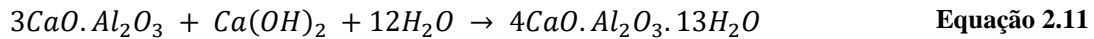
Começando pelo mineral que maior contributo tem para o endurecimento do cimento, o silicato tricálcico ou C3S, que ao reagir com a água liberta hidróxido de cálcio, ficando este dividido em duas partes, uma certa parte que cristaliza e o restante que fica em solução <sup>[5]</sup>. Este silicato ao perder cálcio da sua constituição dá origem ao bisilicato tricálcico como ilustrado na equação 2.9:



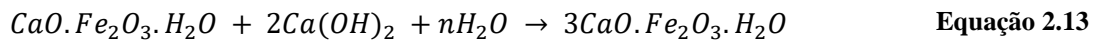
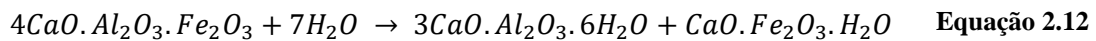
O silicato bicálcico, C2S, reage com a água libertando também hidróxido de cálcio, contudo a libertação de Ca(OH)<sub>2</sub> é em menor quantidade do que no caso do C3S <sup>[5]</sup>. Também há a formação de um silicato hidratado com maior estabilidade do que o bisilicato tricálcico, de acordo com a seguinte reação:



Tem-se a hidratação do aluminato tricálcico ou C3A com uma reação rápida durante as primeiras horas de hidratação conduzindo a uma presa repentina <sup>[5]</sup>. Contudo este tempo de presa será regulado graças à presença de gesso na mistura. O C3A ao encontrar uma solução saturada com hidróxido de cálcio, proveniente das reações 2.9 e 2.10, fixa este mesmo composto dando origem ao aluminato tetracálcico hidratado <sup>[5]</sup> como se mostra na equação 2.11.



A reação de hidratação do aluminoferrato tetracálcico, C4AF, é uma reação muito lenta comparativamente à reação do C3A <sup>[5]</sup>. O C4AF ao reagir com a água liberta dois compostos, o aluminato tricálcico e o ferrato monocálcico, sendo que o segundo composto reage com o hidróxido de cálcio transformando-se em ferrato tricálcico <sup>[6]</sup>. Estes dois compostos, aluminato tricálcico e ferrato tricálcico, formam soluções sólidas de acordo com as equações 2.12 e 2.13:



Acima já foi referido que é a adição da gipsite (gesso) que vai controlar o tempo de presa, não havendo um endurecimento rápido deste agregado, pois o clínquer em contacto com a água endurecia rapidamente devido ao comportamento do mineral C3A <sup>[6]</sup>. Com a adição de gesso é possível garantir o manuseamento do cimento, uma vez que o sulfato de cálcio na forma de gipsite é capaz de controlar as reações iniciais dos aluminatos com a água e assim prevenir a presa imediata <sup>[6]</sup>.

Este impedimento, por parte do gesso, do tempo de presa imediato resulta na combinação do gesso com os aluminatos, estes que formam um mineral designado de etringita <sup>[2]</sup>. Este mineral é dos primeiros a ser formado durante o processo de hidratação, cristalizando em forma de pequenas agulhas prismáticas na superfície do aluminato tricálcico, impedindo a reação do C3S e do C4AF com a água levando a uma redução do tempo de hidratação dos aluminatos <sup>[11]</sup>. O sulfato de cálcio é consumido inicialmente de forma rápida, pondo isto a formação de etringite cessa quando não houver mais iões sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) na fase líquida <sup>[2]</sup>.

A hidratação dos principais minerais do clínquer juntamente com a adição de gesso é que provoca a presa no cimento e o endurecimento do mesmo. Relativamente aos minerais, existem algumas causas que devem ser cumpridas como:

- ✓ Razão C3S/C2S determina a rapidez do tempo de presa <sup>[6]</sup>, sendo que quanto maior quantidade houver de C3S mais rápido será a presa do cimento.
- ✓ Baixos teores de C3A oferecem resistência aos sulfatos <sup>[6]</sup>.

Por fim, na tabela 2.7 estão explícitos os valores do calor de hidratação e a tensão de rotura para os 4 principais constituintes do cimento.

Tabela 2.7 - Propriedades dos principais minerais do cimento <sup>[2]</sup>

Minerais	Calor desenvolvido na Hidratação		Tensão de rotura após a hidratação			Resistência química
	J/g	Cal/g	7 Dias	28 Dias	1 Ano	
<b>C3S</b>	502	120	42,5	50,0	72,5	<b>Baixa</b> , uma vez que necessita de contactar com soluções sobressaturadas de Ca(OH) <sub>2</sub>
<b>C2S</b>	260	62	2,0	6,7	70,0	<b>Média</b> , pela necessidade de contacto com soluções de pH < 12
<b>C3A</b>	867	207	2,0	3,4	6,7	<b>Muito Baixa</b> , uma vez que origina sulfoaluminato tricálcico
<b>C4AF</b>	419	100	2,0	3,6	3,8	<b>Boa</b>

## 2.4 Fatores que mais influenciam as resistências mecânicas do cimento

Existem vários fatores que influenciam as resistências mecânicas do cimento, e neste propósito vão ser designadas as que tiveram maior influência neste estudo.

## 2.4.1 Efeitos da Moagem e da Homogeneização

A função da moagem é reduzir o tamanho do clínquer de milímetros a micrómetros, esta moagem que compreende duas etapas: a primeira de esmagamento dos grandes grãos de clínquer até um pó e de seguida a moagem do respetivo pó obtendo-se o tamanho necessário. A finura pretendida no clínquer é medida pela área de superfície do cimento, estando esta entre os 3000 a 4500 cm<sup>2</sup>/g [6] conforme o tipo de cimento.

A redução de tamanho na moagem é importante para a formação de produtos de hidratação que dão resistência ao cimento, pois como a água só reage inicialmente na superfície de cada grão, quanto maior for a área disponível para reagir também maior será a hidratação e o ganho de resistência.

Nesta moagem haverá sempre grãos de maiores e menores dimensões, havendo mais ou menos espaços entre os mesmos. Deste modo, o espaço livre entre grãos precisa de ser preenchido com água para dar trabalhabilidade às misturas de cimento. Para compensar a trabalhabilidade, é necessário preencher os espaços vazios, e o material mais comum para este uso é o calcário que apresenta uma finura mais baixa que o clínquer [6].

Na figura 2.9 é ilustrado o efeito da adição de calcário relativamente à procura de água, este material que ao possuir granulometria mais fina que o clínquer preenche mais facilmente os espaços vazios aumentando a capacidade da água em chegar mais facilmente a todas as partículas.

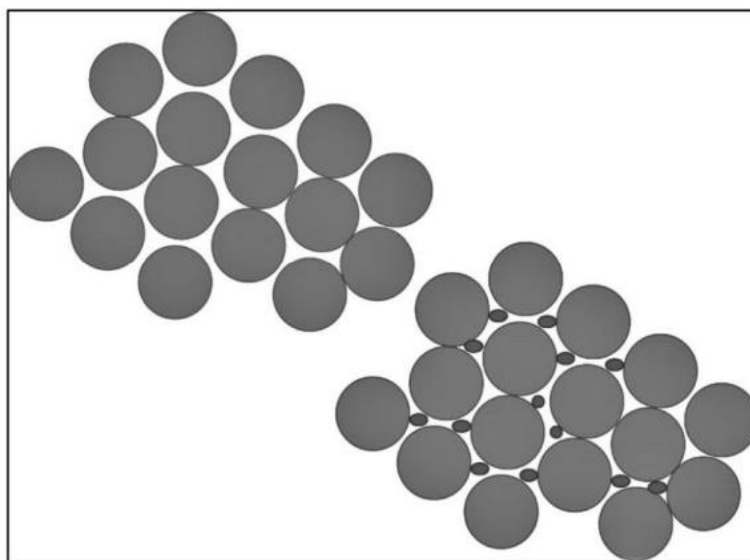


Figura 2.9 – Efeito do calcário fino na redução da procura de água. (Adaptado de *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*) [6]

Referente à homogeneização do material, principalmente da farinha e do clínquer, é necessária uma boa homogeneização para que a matriz do cimento apresente sempre alta qualidade. Nas fábricas de produção de cimento são feitos vários investimentos e testes ao nível da homogeneização da farinha e do clínquer de forma a minimizar a variabilidade na química destes constituintes. A falta de homogeneização química leva à instabilidade do material <sup>[6]</sup> que tem posteriormente uma influência negativa nas resistências mecânicas.

No decorrer da parte prática no laboratório da Secil a homogeneização do clínquer foi feita em barricas de grande quantidade (método manual), já para as amostras de cimento esta mistura foi feita no misturador de laboratório. Estas homogeneizações de material são métodos que não têm o mesmo nível de eficácia que à escala industrial, uma vez que os aparelhos são mais antiquados e o desgaste ao longo do tempo influencia a competência dos mesmos.

## 2.4.2 Efeito do SO<sub>3</sub> presente no cimento

O teor de SO<sub>3</sub> no cimento é fundamental na taxa de hidratação, isto porque à medida que o nível de sulfato aumenta a taxa de hidratação é reduzida, permitindo um maior tempo de trabalhabilidade do cimento (o tempo de presa aumenta).

O gesso que se adiciona ao clínquer é desidratado na moagem do cimento, formando hemi-hidrato rapidamente solúvel. O desempenho da resistência de um cimento depende do grau de desidratação do gesso, pois quanto mais desidratado se apresentar o gesso, maior será a força <sup>[6]</sup>. O principal papel do sulfato de cálcio é controlar o tempo de presa embora também influencie na resistência de compressão do cimento <sup>[4]</sup>. Assim, um valor ótimo do gesso depende da composição e finura do clínquer e também da temperatura de hidratação, havendo várias otimizações do teor em SO<sub>3</sub> no gesso <sup>[12]</sup> dependendo de todas as características referidas.

Como retirado da literatura e da NP EN 197-1 2012, há um limite máximo de teor em SO<sub>3</sub> que deixa de favorecer as resistências mecânicas e passa a reduzir esta mesma força. Esse teor em SO<sub>3</sub> não deve exceder os 4%, contudo depende do tipo de cimento como se pode averiguar pela tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Requisitos químicos expressos como valores característicos especificados (Adaptado de NP EN 197-1 2012)

Propriedade	Método de Ensaio	Tipo de ensaio	Classe de resistência	Requisitos <sup>a)</sup>
Teor de sulfatos (em SO <sub>3</sub> )	EN 196-2	CEM I CEM II <sup>b)</sup>	32,5 N 32,5 R 42,5 N	≤ 3,5 %
		CEM IV CEM V	42,5 R 52,5 N 52,5 R	≤ 4,0 %
		CEM III <sup>b)</sup>	Todas	
<sup>a)</sup> Os requisitos são indicados em percentagem da massa do cimento como produto final.				
<sup>b)</sup> Exceções do teor de sulfato (SO <sub>3</sub> ) em alguns tipos de cimento de CEM II e CEM III, estes que podem conter até 4,5% em teor de SO <sub>3</sub> .				

### 2.4.3 Efeito da mineralogia do cimento nas resistências mecânicas

Os principais elementos minerais do cimento (C3S, C2S, C3A e C4AF) são relevantes no que toca à sua resistência mecânica, dependendo da reação de hidratação e do seu comportamento com os restantes elementos do cimento.

O C3S é responsável pelo desenvolvimento rápido da resistência mecânica em cimentos com idades mais iniciais <sup>[13,14]</sup> sendo responsável por grande parte da libertação de calor que acontece na hidratação.

O C2S apresenta-se em proporções mais reduzidas que o C3S. Ainda assim, tem influência significativa nas resistências mecânicas de cimentos com idades mais avançadas, libertando menos calor na hidratação comparativamente ao C3S <sup>[6,13]</sup>. Em idades mais jovens, a contribuição do C2S para a resistência do cimento é moderada visto que apresenta um lento desenvolvimento na hidratação.

O C3A tem uma contribuição muito baixa tanto a resistências mecânicas como a resistências químicas, libertando grande quantidade de calor no processo de hidratação.

Tal como o C3A, o C4AF contribui muito pouco no que toca a resistências mecânicas <sup>[6]</sup>. Ainda assim, é um mineral que oferece uma elevada resistência química <sup>[13,14]</sup>, libertando uma pequena quantidade de calor aquando da hidratação.

A finura do cimento tem especial influência na hidratação do mesmo. Quanto maior a finura do cimento maior é a velocidade de hidratação, mais rápida a libertação de calor, proporcionando um desenvolvimento de resistências mecânicas mais rapidamente em cimentos com idades iniciais.

O aumento do conteúdo de  $SO_3$ , dependendo da idade do cimento, provoca reações opostas no desenvolvimento de resistência à compressão. Em idades precoces, o teor de  $SO_3$  provoca um aumento da resistência à compressão, já em idades avançadas, observa-se uma diminuição desta propriedade <sup>[13,14]</sup>. Assim, em cimentos mais velhos o  $SO_3$  vai originar um aumento da porosidade que atua negativamente nas resistências mecânicas do cimento.

## 2.5 Melhoria das Propriedades Mecânicas – estudos passados (literatura)

Na melhoria das propriedades mecânicas são usados auxiliares de moagem, principalmente no que diz respeito à resistência à compressão. Estes auxiliares de moagem têm um efeito muito benéfico na química do cimento, levando a que vários parâmetros sejam otimizados. A quantidade de gesso tem uma forte influência nas interações entre os aditivos químicos, na hidratação do cimento e na resistência à compressão <sup>[27]</sup>.

Um ótimo teor de gesso no cimento leva a que tanto amostras com mais ou menos teor de gesso retratem uma resistência à compressão menos elevada <sup>[12]</sup>, do que para o ponto ótimo de adição de gesso. Vários estudos onde houve a variação da quantidade de  $SO_3$  mostraram este facto. Num estudo em que a quantidade de  $SO_3$  variou de 1,5% a 4,5% <sup>[22]</sup> em argamassas de cimento Portland, o desenvolvimento da resistência à compressão aos 3 dias (idade inicial neste estudo) prevaleceu maior entre a gama entre os 3% a 3,5% em teor de  $SO_3$  <sup>[22]</sup>. Já para os 28 dias de hidratação, a resistência à compressão aumentou a partir dos 3% em  $SO_3$ . Constatou-se então uma fraca importância do enxofre nas resistências a longo prazo <sup>[22]</sup>, contudo em idades precoces, a influência do teor de gesso nas propriedades iniciais aumenta até 48 horas <sup>[24]</sup>.

Para melhor confirmação dos resultados, a análise de DRX mostrou a estimulação da hidratação do silicato de cálcio durante as primeiras horas e a formação de etringita após 24 horas <sup>[24,30]</sup> (esta formação de etringita que já foi referida anteriormente).

Da mesma forma, outro estudo de otimização do teor de  $SO_3$  no cimento levou à potencialização da resistência à compressão comparativamente às restantes com um valor obtido de 3,02% em  $SO_3$  <sup>[12]</sup>.

Assim, o teor de gesso é uma variável significativa após os 2 dias de hidratação produzindo um aumento de resistência à compressão<sup>[30]</sup>.

As características da matéria-prima são afetadas pela composição química e mineralógica, pela finura das partículas e pela homogeneização do material <sup>[25]</sup>. O clínquer, o gesso e o calcário têm diferentes capacidades de moagem <sup>[32]</sup> e cada um destes materiais possui uma distribuição granulométrica diferente, com influência na hidratação inicial do cimento.

Relativamente à hidratação do cimento, esta é estimulada por partículas mais finas de enchimento, como calcário, que dispersam os grãos do cimento e atuam como sítios de nucleação já referidos anteriormente <sup>[31]</sup>. Também um maior teor de gesso leva a mistura a adquirir uma maior finura <sup>[12]</sup>. Tal como com o calcário, igualmente o SO<sub>3</sub> influencia a finura do cimento <sup>[28]</sup>. Mencionar ainda que o sistema de moagem, a carga do moinho e a duração do processo determinam a distribuição do tamanho das partículas <sup>[27,33]</sup>.

Existem várias otimizações de gesso e/ou teor de SO<sub>3</sub> consoante a fonte de material utilizada, sendo a origem do material o iniciador das diferentes características apresentadas pelos cimentos.

Referente à interação mineralógica, a fase C3A reage com o carbonato de cálcio do calcário formando monocarbonato que influencia a estabilização da etringita <sup>[24]</sup>. A interação gesso-calcário no controlo da hidratação precoce de C3A pode interferir no tempo de presa e no início da resistência do cimento <sup>[24,26]</sup>, dependendo da composição do cimento e do seu tamanho de partículas. Referir novamente que o mineral C3S é importante para o desenvolvimento da resistência iniciais e que uma adição excessiva de sulfato pode criar instabilidade dimensional no agregado <sup>[25]</sup>. Por fim, um aumento na quantidade de SO<sub>3</sub> no clínquer ou mesmo no cimento reduz o teor de alita aumentando o teor de belita <sup>[23]</sup>.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentadas todas as matérias-primas utilizadas para a formulação dos dois tipos de cimento, cimento tipo I e tipo II, tais como as suas características. Assim, foi necessária a recolha de clínquer, do gesso e do filler para a produção das amostras de cimento. A confeção do cimento, com as diferentes percentagens de gesso, foi desenvolvida dentro do laboratório da Secil utilizando os equipamentos do mesmo e respeitando as normas que vigoram e controlam a qualidade do cimento na atualidade. Na tabela 3.1 são apresentados todos os equipamentos que conduziram para o estudo do cimento produzido.

Tabela 3.1 - Equipamentos utilizados dentro do laboratório durante a elaboração do cimento

Nome do equipamento		Marca	Modelo
Prensa hidráulica	Flexão	Ibertest	Autotest – 200/10
	Compressão		
Permeabilímetro		Ibertest	AutoBlaine
Moinho	bolas	-	-
	discos	-	-
Misturador de amostras		TURBINA	-
Estufa		BINDER	ETEM 1565/21
Misturador de cimento		Ibertest	IB32.040F
Compactador		Ibertest	IB32.045E
Britador		-	-
Câmara climatizadora		Aralab	Fitoclima D1200
Peneiro 32		Analysensieb	200 LS
Aparelho de peneiração		Alpine	200 LS
Aparelho de Difração		BRUNKER	D4 ENDEAVOR
Aparelho de Fluorescência		PANalytical	Axios cement

Tabela 3.1 - Equipamentos utilizados dentro do laboratório durante a elaboração do cimento (continuação)

<b>Balança</b>	Analítica (máx. Xg)	METTLER TOLEDO	HB43-S
	Analítica (máx. 6,2Kg)	Swiss made	Precisa - XB 6200D
	(máx. 60Kg)	METTLER TOLEDO	Spider 1
<b>Forno de Indução</b>		LECO	CS-200
<b>Analisador de partículas</b>		MALVERN	Mastersizer

### 3.1 Metodologia Experimental

Na figura 3.1 estão esquematizados os passos essenciais para a elaboração da parte prática deste trabalho experimental.

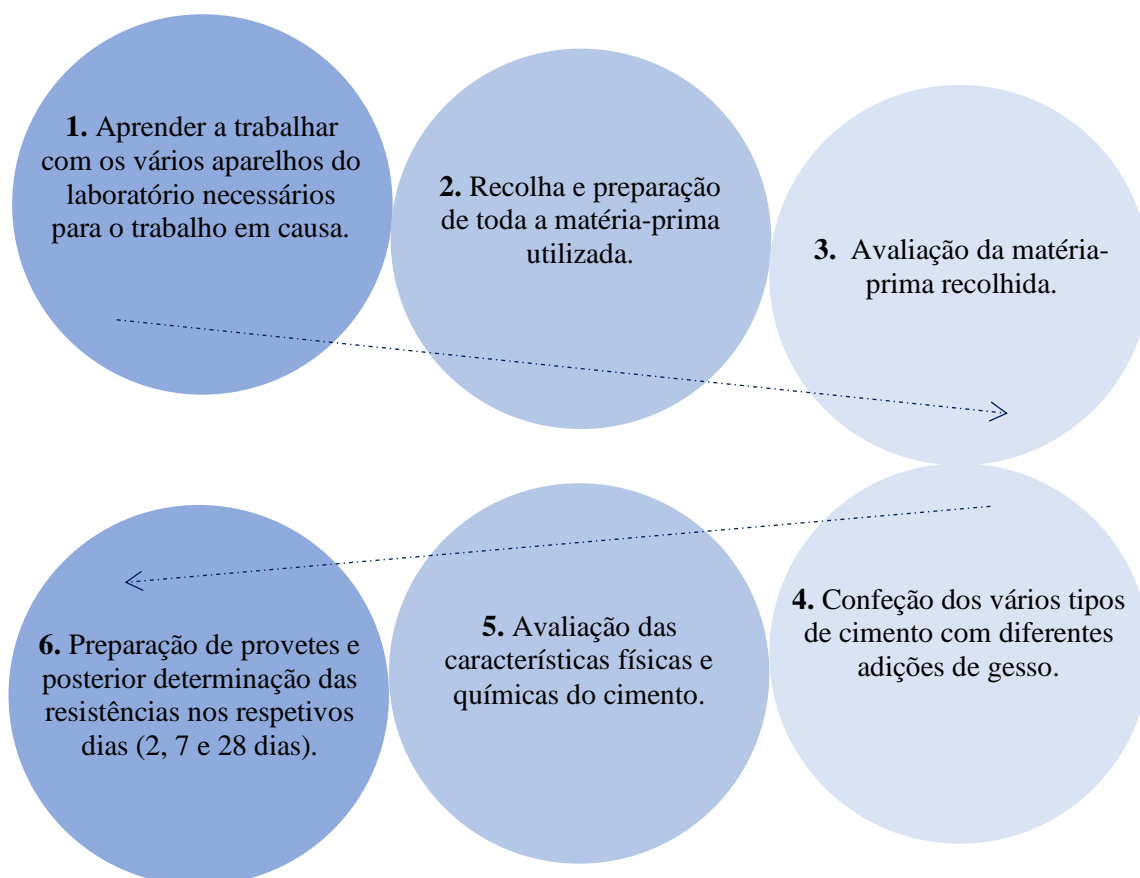


Figura 3.1 - Esquema da metodologia experimental praticada

Foi através desta metodologia que se analisaram quimicamente as matérias-primas e de seguida as amostras de cimento produzidas. Por fim, obtiveram-se os resultados das resistências mecânicas para as várias amostras de cimento ao fim dos respetivos dias.

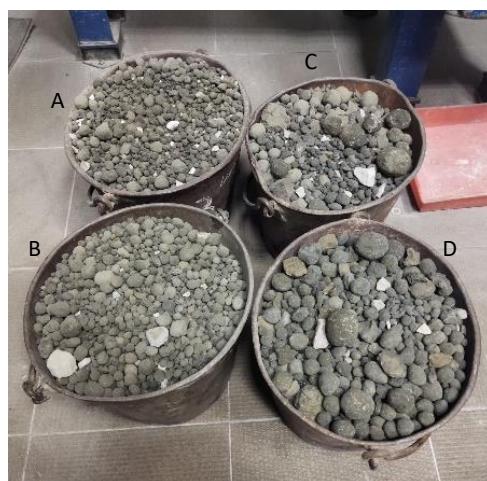
Para o cimento do tipo I, apenas constituído por clínquer e diferentes adições de gesso, variando de 2,5% a 6%. Para as amostras de cimento do tipo II, com clínquer e diferentes percentagens de gesso e de filler, começou-se inicialmente com percentagens de 4% de gesso.

## 3.2 Matérias-Primas

### 3.2.1 Clínquer

Recolheram-se 4 baldes de clínquer diretamente dos colhedores depois do arrefecimento do clínquer do forno 5 e 6, este mesmo clínquer que será transportado para os respetivos silos de armazenamento. A recolha foi de aproximadamente 70kg deste material para posterior uso nas misturas de cimento.

Como podemos ver na figura 3.2, os dois baldes da esquerda são diferentes dos dois baldes da direita na medida em que foram amostras de clínquer recolhidos em dias distintos.



Legenda da figura:

A e B: recolha dia 08/03/2022

C e D: recolha dia 15/03/2022

Figura 3.2 - Baldes com a recolha do clínquer

Existe uma diferença perceptível nas bolas de clínquer recolhidas, uma vez que o clínquer recolhido nos baldes dia 15 apresenta bolas de clínquer de maiores dimensões e com uma tonalidade mais escura, que reflete uma melhor cozedura do clínquer neste mesmo dia. As marcas mais brancas existentes nos 4 baldes é clínquer com processo de cozedura incompleto, que dentro do forno não sofreu do mesmo modo o processo de clinquerização.

### Britagem e Moagem do Clínquer

Este clínquer foi inicialmente britado no britador (figura 3.3), apenas no dia seguinte à última recolha, pois este clínquer vindo dos colhedores ainda se apresentava muitas vezes quente e entendia-se dar um tempo para que este arrefecesse na totalidade.

No fim da britagem do clínquer procedeu-se à moagem do mesmo introduzindo-se 7kg de clínquer britado para dentro do moinho de bolas (figura 3.3). Colocava-se o moinho de bolas em rotação e ao longo do processo retiravam-se pequenas amostras pontuais de clínquer de dentro do moinho para verificar como se apresentava o clínquer em termos de finura - permeabilidade (método de Blaine).



Figura 3.3 - Britador e Moinho de bolas respetivamente

O tempo de moagem do clínquer variou bastante de amostra para amostra, uma vez que ao se introduzir 7kg de clínquer britado não se retiravam os 7kg de clínquer moído. Respeitando o objetivo na finura do clínquer por volta dos  $4000\text{cm}^2/\text{g}$ , apenas se trocava da tampa de moagem para a tampa de descarga quando a amostra apresentasse uma finura próxima do desejado (conforme as leituras dadas pelo permeabilímetro das amostras pontuais recolhidas).

Esta situação aconteceu devido ao tempo de moagem e ao tempo de descarga, ambos diferentes para cada unidade de 7 quilos de clínquer britado, pois só se procedia para a descarga do clínquer quando este apresentava uma finura por volta dos  $4000\text{cm}^2/\text{g}$ . Assim, o tempo de moagem e de descarga variou sendo ambos consecutivamente maiores devido à aglomeração de partículas em redor das paredes do moinho e em volta das esferas de aço que se apresentavam dentro do mesmo.

### Homogeneização do clínquer

Homogeneizaram-se todos os outros ensaios em dois recipientes de 30kg cada. Não se conseguia homogeneizar uma amostra tão grande a nível laboratorial, pois o homogeneizador que

o Laboratório da Secil Maceira e Pataias possui concerne apenas 1,5kg de material (homogeneizador utilizado apenas para as misturas de 1,2kg de cimento).

Deste modo, usou-se uma barrica, como ilustrado na figura 3.4 para homogeneizar todo o clínquer moído e onde o mesmo foi armazenado evitando contacto com agentes que pudessem causar a degradação deste material.



Figura 3.4 - Barrica de homogeneização e armazenamento do clínquer (A e B representam os movimentos de homogeneização do clínquer moído)

### 3.2.2 Gesso

Os dois fornecedores de gesso utilizados para o estudo, gesso Sogerela e Secil-Britas representados pela figura 3.5, foram recolhidos no local de descarga do fornecedor no dia 22/03/2022. Ambos os gessos estavam dentro de sacos de plásticos bem fechados para que não houvesse contacto com o ar e para não perderem as suas próprias características.

Seguiu-se a secagem de ambos os gessos em estufa a 50°C durante 24 horas, procedeu-se ao cálculo da humidade de cada um deles e ambos foram britados num moinho de discos.



Figura 3.5 - Gesso Sogerela e gesso Secil-Britas respetivamente

Observando a figura 3.5 é fácil de distinguir estes dois fornecedores, uma vez que o gesso Sogerela tem uma tonalidade mais escura que o Secil-Britas. No que diz respeito há humidade relativa, o gesso Sogerela apresenta 2,70% e o Secil-Britas apresenta 1,41%. Diferenças químicas entre estes dois gessos são: o gesso Sogerela contém mais gesso puro e sílica (gesso puro entre os 60-70%), já o gesso Secil-Britas contém maioritariamente gesso puro e argila (gesso puro entre os 40-65%).

Os dois fornecedores de gesso foram armazenados dentro de sacos de plástico (polietileno de baixa densidade) que não têm qualquer interferência com a composição química do gesso, mantendo assim as propriedades importantes do gesso.

O gesso foi sujeito a vários testes tais como: forno de indução (para saber a percentagem de  $\text{SO}_3$  e  $\text{CO}_2$  existente no mesmo) e composição por DRX (para saber a composição de cada tipo de gesso).

### **3.2.3 Filler**

O filler ou mais conhecido por calcário, recolhido no local de descargas de material do laboratório da Secil Maceira e Pataias, foi moído no moinho de discos e armazenado num saco de plástico sem estar em contacto com o exterior.

Este calcário vai ser inserido unicamente nas misturas do tipo II (clínquer + gesso + filler). É um material que apresenta cor branca, alta finura e contém um alto teor de carbonato de cálcio. Foi sujeito ao teste de DRX para se saber mais satisfatoriamente a sua composição a fim de apurar resultados comparativamente ao cimento tipo I.

### **3.2.4 Areia**

A areia utilizada na preparação dos provetes é normalizada pela NP EN 196-1 2017, cumprindo a composição granulométrica adequada. Esta areia normalizada é produzida pela empresa Sociéte Nouvelle du Littoral contendo um teor de sílica  $\geq 98\%$  e uma percentagem de água  $< 0,2\%$ . Esta areia está acondicionada em sacos de plástico contendo  $(1350\text{g} \pm 5)\text{g}$ .

### **3.2.5 Água**

A água utilizada nos ensaios de preparação dos provetes de cimento era água do laboratório, água com que os trabalhadores de laboratório preparam também os seus provetes. Esta água deve ser destilada ou desionizada como referido na NP EN 196-1 2017.

### 3.3 Preparação das amostras de cimento

Na preparação das várias amostras de cimento teve-se em especial atenção as várias proporções de cada constituinte do cimento (clínquer, gesso e filler) e a sua respetiva percentagem. No fim de todas as proporções serem devidamente pesadas, adicionou-se todo este conteúdo dentro de um frasco com um volume total de 1,5kg (figura 3.6) e procedeu-se à homogeneização do mesmo durante um período de 25 minutos para cada amostra.



Figura 3.6 - A: representa o frasco com capacidade para 1,5kg; B: Homogeneizador/misturador do laboratório

Ao longo deste processo também se teve de registar o dia em que as amostras de cimento foram realizadas como também o dia em que se procedeu à preparação dos respetivos provetes de cada amostra. Com a ajuda dos vários trabalhadores do laboratório coloquei todas as amostras dentro do meu projeto – PCEP com início no dia 19/04/2022, início da preparação dos primeiros moldes para o estudo em concreto.

#### 3.3.1 Formulação de 2 tipos de cimento

Procedeu-se à formulação de 2 tipos de cimento com características diferentes como ilustrado na figura 3.7.

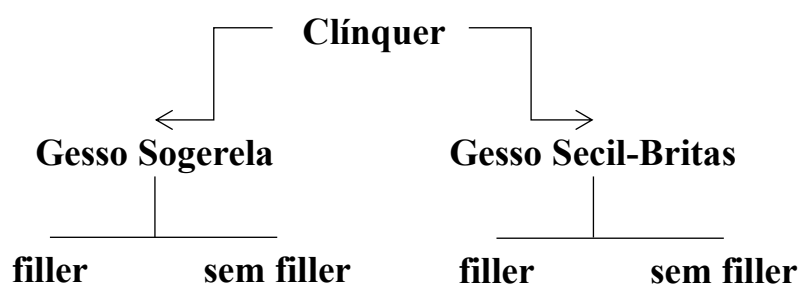


Figura 3.7 - Ilustração da composição dos 4 cimentos preparados no laboratório

A grande diferença entre o cimento do tipo I e do tipo II é a adição de filler, sendo que o filler só é adicionado no cimento do tipo II. Houve então a formulação de 4 cimentos distintos:

- 1) Clínquer + Gesso Sogerela (tipo I) → I-S
- 2) Clínquer + Gesso Secil-Britas (tipo I) → I-SB
- 3) Clínquer + Gesso Sogerela + Filler (tipo II) → II-S
- 4) Clínquer + Gesso Secil-Britas + Filler (tipo II) → II-SB

### **3.3.2 Formulação de cimentos com diferentes percentagens de gesso – tipo I**

Para determinação da percentagem ótima de adição de gesso, tanto no gesso Sogerela como no gesso Secil-Britas, que permitisse ao cimento no fim de preparado uma maior resistência, iniciou-se este processo com percentagens de 2,5% de gesso até 6% do mesmo para o tipo I (cimento apenas formulado com clínquer e gesso).

Contudo, para este tipo de cimento averiguou-se mais tarde que percentagens acima de 6% iriam permitir atingir melhores resultados nas resistências mecânicas, procedendo-se à preparação de mais amostras com maior adição de gesso para permitir melhores respostas e um maior número de pontos para retirar conclusões mais concretas.

Na tabela 3.2 está ilustrada a percentagem de adição dos vários constituintes como a quantidade em massa de cada um deles para as misturas do tipo I.

Tabela 3.2 - Percentagens e quantidades dos vários constituintes para as amostras do tipo I

Tipo I								
Amostras	Clínquer (%)	Gesso (%)		Total (%)	Clínquer (g)	Gesso (g)		Total (g)
		Sogerela	Secil-Britas			Sogerela	Secil-Britas	
1-tipo I_S	97,5	2,5	x	100	1170	30	x	1200
2-tipo I_S	97,0	3,0	x	100	1164	36	x	1200
3-tipo I_S	96,5	3,5	x	100	1158	42	x	1200
4-tipo I_S	96,0	4,0	x	100	1152	48	x	1200
5-tipo I_S	95,5	4,5	x	100	1146	54	x	1200
6-tipo I_S	95,0	5,0	x	100	1140	60	x	1200
7-tipo I_S	94,5	5,5	x	100	1134	66	x	1200
8-tipo I_S	94,0	6,0	x	100	1128	72	x	1200
9-tipo I_S	93,5	6,5	x	100	1122	78	x	1200
10-tipo I_S	93,0	7,0	x	100	1116	84	x	1200
1-tipo I_SB	97,5	x	2,5	100	1170	x	30	1200
2-tipo I_SB	97,0	x	3,0	100	1164	x	36	1200
3-tipo I_SB	96,5	x	3,5	100	1158	x	42	1200
4-tipo I_SB	96,0	x	4,0	100	1152	x	48	1200
5-tipo I_SB	95,5	x	4,5	100	1146	x	54	1200
6-tipo I_SB	95,0	x	5,0	100	1140	x	60	1200
7-tipo I_SB	94,5	x	5,5	100	1134	x	66	1200
8-tipo I_SB	94,0	x	6,0	100	1128	x	72	1200
9-tipo I_SB	93,5	x	6,5	100	1122	x	78	1200
10-tipo I_SB	93,0	x	7,0	100	1116	x	84	1200
11-tipo I_SB	92,5	x	7,5	100	1110	x	90	1200

Cada amostra produzida continha 1200g de material, onde 900g de cada amostra servia para a produção dos provetes e o restante conteúdo para as restantes análises. Todas as amostras de cimento tinham o seu respetivo nome de mistura e o seu respetivo número de amostra, este número que era atribuído pela aplicação de gestão da informação do laboratório, o Lims. Esta aplicação é simples e fácil de usar, onde rapidamente qualquer trabalhador pode ter acesso a ela e modificar os dados disponibilizando-os rapidamente para a restante comunidade do laboratório.

No caso do cimento do tipo I, os respetivos números de molde encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Nomenclatura usada para cada mistura e o seu respetivo nº amostra e caracterização (tipo I)

<b>Mistura</b>	<b>Nº amostra</b>	<b>Caracterização do Cimento</b>
<b>1-I-S</b>	<b>126986</b>	Clínquer + 2,5% Gesso Sogerela
<b>2-I-S</b>	<b>126987</b>	Clínquer + 3% Gesso Sogerela
<b>3-I-S</b>	<b>126988</b>	Clínquer + 3,5% Gesso Sogerela
<b>4-I-S</b>	<b>126989</b>	Clínquer + 4% Gesso Sogerela
<b>5-I-S</b>	<b>127280</b>	Clínquer + 4,5% Gesso Sogerela
<b>6-I-S</b>	<b>127281</b>	Clínquer + 5% Gesso Sogerela
<b>7-I-S</b>	<b>127282</b>	Clínquer + 5,5% Gesso Sogerela
<b>8-I-S</b>	<b>127283</b>	Clínquer + 6% Gesso Sogerela
<b>9-I-S</b>	<b>128062</b>	Clínquer + 6,5% Gesso Sogerela
<b>10-I-S</b>	<b>128075</b>	Clínquer + 7% Gesso Sogerela
<b>1-I-SB</b>	<b>127478</b>	Clínquer + 2,5% Gesso Secil-Britas
<b>2-I-SB</b>	<b>127479</b>	Clínquer + 3% Gesso Secil-Britas
<b>3-I-SB</b>	<b>127796</b>	Clínquer + 3,5% Gesso Secil-Britas
<b>4-I-SB</b>	<b>127797</b>	Clínquer + 4% Gesso Secil-Britas
<b>5-I-SB</b>	<b>127798</b>	Clínquer + 4,5% Gesso Secil-Britas
<b>6-I-SB</b>	<b>127799</b>	Clínquer + 5% Gesso Secil-Britas
<b>7-I-SB</b>	<b>127800</b>	Clínquer + 5,5% Gesso Secil-Britas
<b>8-I-SB</b>	<b>127801</b>	Clínquer + 6% Gesso Secil-Britas
<b>9-I-SB</b>	<b>128076</b>	Clínquer + 6,5% Gesso Secil-Britas
<b>10-I-SB</b>	<b>128077</b>	Clínquer + 7% Gesso Secil-Britas
<b>11-I-SB</b>	<b>129162</b>	Clínquer + 7,5% Gesso Secil-Britas

Por exemplo, 10-I-S representa a mistura 10 do tipo I com gesso Sogerela, já 10-I-SB representa a mistura 10 do tipo I com gesso Secil-Britas.

### 3.3.3 Formulação de cimentos com diferentes percentagens de gesso e de filler – tipo II

As misturas do tipo II (Clínquer + Gesso + Filler) foram analisadas no forno de indução e averiguou-se que percentagens de 2,5%, 3% e 3,5% de gesso neste tipo de cimento não conduziriam a quaisquer resultados pois apresentavam baixos teores de SO<sub>3</sub>. Assim, pelo facto de estas misturas iniciais apresentarem um teor de SO<sub>3</sub> inferior a 2% não foram contabilizadas para o estudo, iniciando-se a preparação dos provetes neste caso com quantidades de gesso de 4% a 7,5%.

Na tabela 3.4 estão representadas as percentagens e as quantidades de cada material para cada amostra.

Tabela 3.4 - Percentagens e quantidades dos vários constituintes para as amostras do tipo II

<b>Tipo II</b>					
Amostras	Clinker: (%) e (g)	Gesso: (%) e (g)		Filler: (%) e (g)	Total: (%) e (g)
		Sogerela	Secil-Britas		
<b>4-tipo II_S</b>	83% = 996g	4,0% = 48g	x	13,0% = 156g	100% = 1200g
<b>5-tipo II_S</b>	83% = 996g	4,5% = 54g	x	12,5% = 150g	100% = 1200g
<b>6-tipo II_S</b>	83% = 996g	5,0% = 60g	x	12,0% = 144g	100% = 1200g
<b>7-tipo II_S</b>	83% = 996g	5,5% = 66g	x	11,5% = 138g	100% = 1200g
<b>8-tipo II_S</b>	83% = 996g	6,0% = 72g	x	11,0% = 132g	100% = 1200g
<b>9-tipo II_S</b>	83% = 996g	6,5% = 78g	x	10,5% = 126g	100% = 1200g
<b>10-tipo II_S</b>	83% = 996g	7,0% = 84g	x	10,0% = 120g	100% = 1200g
<b>11-tipo II_S</b>	83% = 996g	7,5% = 90g	x	9,5% = 114g	100% = 1200g
<b>4-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	4,0% = 48g	13,0% = 156g	100% = 1200g
<b>5-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	4,5% = 54g	12,5% = 150g	100% = 1200g
<b>6-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	5,0% = 60g	12,0% = 144g	100% = 1200g
<b>7-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	5,5% = 66g	11,5% = 138g	100% = 1200g
<b>8-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	6,0% = 72g	11,0% = 132g	100% = 1200g
<b>9-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	6,5% = 78g	10,5% = 126g	100% = 1200g
<b>10-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	7,0% = 84g	10,0% = 120g	100% = 1200g
<b>11-tipo II_SB</b>	83% = 996g	x	7,5% = 90g	9,5% = 114g	100% = 1200g

Como já referido, cada amostra tem o seu nome de mistura, com o respetivo nº amostra e caracterização da mistura de cimento para ser fácil distinguir cada uma como ilustrado na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Nomenclatura usada para cada mistura e o seu respetivo nº amostra e caracterização (tipo II)

<b>Mistura</b>	<b>Nº amostra</b>	<b>Caracterização do Cimento</b>
<b>4-II-S</b>	<b>128284</b>	Clínquer + 4% Gesso Sogerela + Filler
<b>5-II-S</b>	<b>128285</b>	Clínquer + 4,5% Gesso Sogerela + Filler
<b>6-II-S</b>	<b>128286</b>	Clínquer + 5% Gesso Sogerela + Filler
<b>7-II-S</b>	<b>128287</b>	Clínquer + 5,5% Gesso Sogerela + Filler
<b>8-II-S</b>	<b>128288</b>	Clínquer + 6% Gesso Sogerela + Filler
<b>9-II-S</b>	<b>129163</b>	Clínquer + 6,5% Gesso Sogerela + Filler
<b>10-II-S</b>	<b>129164</b>	Clínquer + 7% Gesso Sogerela + Filler
<b>11-II-S</b>	<b>129333</b>	Clínquer + 7,5% Gesso Sogerela + Filler
<b>4-II-SB</b>	<b>128799</b>	Clínquer + 4% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>5-II-SB</b>	<b>128800</b>	Clínquer + 4,5% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>6-II-SB</b>	<b>128801</b>	Clínquer + 5% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>7-II-SB</b>	<b>128802</b>	Clínquer + 5,5% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>8-II-SB</b>	<b>128803</b>	Clínquer + 6% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>9-II-SB</b>	<b>129330</b>	Clínquer + 6,5% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>10-II-SB</b>	<b>129331</b>	Clínquer + 7% Gesso Secil-Britas + Filler
<b>11-II-SB</b>	<b>129332</b>	Clínquer + 7,5% Gesso Secil-Britas + Filler

### 3.3.4 Formulação de cimentos com diferentes teores de SO<sub>3</sub>

A variação da percentagem de gesso ao longo dos dois tipos de cimento vai fazer variar o teor de SO<sub>3</sub> no cimento. Quanto maior a percentagem de gesso na incorporação do cimento, maior teor de SO<sub>3</sub> o cimento adquire e maior será a resistência mecânica do mesmo, esta resistência mecânica que irá sempre a crescer consoante maior for a adição de gesso. Contudo haverá um patamar em que já não compensa a adição de maior quantidade de gesso, pois a resistência mecânica tende a reduzir ou a estabilizar num certo patamar.

Através do forno de indução, analisaram-se todas as amostras de cimento e os dois gessos utilizados no estudo para se saber qual a quantidade de SO<sub>3</sub> nas misturas de cimento e nos gessos utilizados para o estudo. Também o clínquer foi analisado relativamente à sua composição em SO<sub>3</sub> sem a adição de qualquer tipo de gesso ou filler.

### 3.3.5 Conteúdo total de material recolhido para as misturas

Como apresentado ao longo deste capítulo é de notar que foi preciso bastante quantidade de material para a formulação de todas as amostras. Então de seguida é apresentado pela tabela 3.6 o conteúdo total em clínquer, gesso e filler para ambos os tipos de cimento utilizados na preparação de todas as misturas. O conteúdo de cada mistura serviu para a preparação dos provetes e para as várias análises realizadas aos cimentos. De seguida, a tabela 3.7 apresenta a soma total de cada um dos materiais.

Tabela 3.6 - Quantidades de material para o tipo I e tipo II de cimento

Materiais	Tipo I (com...)		Tipo II (com...)	
	Gesso Sogerela	Gesso Secil-Britas	Gesso Sogerela	Gesso Secil-Britas
Clínquer	11,43kg	12,54kg	7,97kg	7,97kg
Gesso	0,57kg	0,66kg	0,56kg	0,56kg
Filler	-	-	1,08kg	1,08kg

Tabela 3.7 - Quantidade total de cada material necessária/recolhido para a parte prática do estudo

	Necessário (kg)	Recolhido (kg)
<b>Total de Clínquer:</b>	≈ 40	≈ 70
<b>Total de Gesso Sogerela:</b>	1,13	1,5
<b>Total de Gesso Secil-Britas:</b>	1,22	1,7
<b>Total de Filler:</b>	2,16	3,0

## 3.4 Ensaios de análise e caracterização

### 3.4.1 Forno de Indução

O forno de indução é uma ferramenta de medição de Carbono-Enxofre.

A amostra introduzida num cadinho de cerâmica é queimada pelo fluxo de oxigénio usando indução para aquecer a amostra. O carbono e o enxofre presentes na amostra são oxidados em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), pois o enxofre é detetado como SO<sub>2</sub> sendo depois convertido em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>)<sup>[15]</sup> onde é posteriormente removido por um filtro. Existe também um controlador de pressão que permite a manutenção da pressão nas células

que detetam estes compostos de modo a reduzir a interferência das variações da pressão atmosférica [15].

Como usar:

1. Inicialmente coloca-se uma medida apropriada de partículas fundentes e uma medida de partículas de ferro (acelerador da reação) no cadinho de cerâmica, conforme manda o manual de instruções do aparelho.



Figura 3.8 - A: Lecocel II (partículas contendo tungstênio e estanho que facilitam a ignição das amostras para análise de combustão); B: Acelerador de lascas de ferro (partículas de ferro que facilitam a ignição de pequenas amostras não ferrosas durante a análise de carbono/enxofre)

2. Tarar a balança com o cadinho de cerâmica e colocar a amostra a ser analisada.
3. Colocar entre 0,10 a 0,12g de cimento. Caso a análise seja feita ao gesso, coloca-se aproximadamente 0,050g. A quantidade de gesso a colocar é menor, uma vez que este possui maior teor de enxofre e assim iria contaminar rapidamente os filtros.  
Anotar o valor introduzido dentro do copo.
4. Neste forno o aglomerado vai fundir e irá haver formação de  $\text{SO}_3$  e  $\text{CO}_2$ .
5. Anotar os valores percentuais do teor de  $\text{SO}_3$  e  $\text{CO}_2$  disponibilizados no leitor.

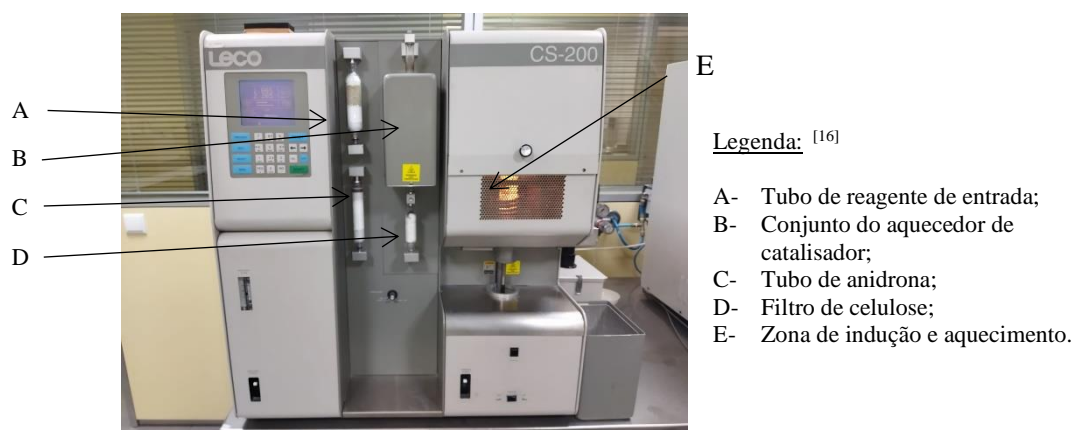


Figura 3.9 - Forno de Indução do Laboratório Secil Maceira

### 3.4.2 Determinação da Finura

A finura do cimento é uma das características mais importantes no cimento, havendo sempre verificação desta característica tanto na moagem do clínquer como na análise individual de cada amostra de cimento.

Foi determinada a superfície específica do constituinte maioritário, o clínquer, e para as amostras de cimento preparadas no laboratório utilizou-se o método de peneiração por jato de ar (resíduo 32 micrómetros) bem como o aparelho Malvern para análise da distribuição de partículas de cada amostra de cimento.

Estes métodos foram elaborados segundo a NP EN 196-6 2019, sempre com o devido cuidado.

#### 3.4.2.1 Método de Blaine (determinação da superfície específica)

Este método baseia-se na quantidade de tempo que uma certa quantidade de ar demora a atravessar a amostra (seja ela de cimento ou de clínquer) ou a facilidade que o ar tem em atravessar determinadas partículas com dimensão e porosidade específicas. Com as condições normalizadas, a superfície específica é proporcional à  $\sqrt{t}$ , sendo  $t$  o tempo de escoamento de uma determinada quantidade de ar através de uma camada de clínquer ou cimento. A porosidade,  $e$ , terá de ser igual a 0,500, conseguindo-se este valor quando a massa a pesar para o ensaio for igual a:

$$massa_{ensaio} = \rho \times Volume_{camada\ de\ cimento} \times e_{pretendido} \quad \text{Equação 3.1}$$

Este método apenas foi utilizado para as amostras pontuais vindas do moinho de moagem do clínquer, onde o objetivo como já referido era obter uma superfície específica por volta dos 4000cm<sup>2</sup>/g (NP EN 196-6 2019).

Para o cálculo da superfície específica das amostras de clínquer utilizou-se a seguinte equação 15:

$$S = \frac{k}{\rho} \times \frac{\sqrt{e^3}}{(1 - e)} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{10 \times \eta}} \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

$k$  – constante do aparelho - depende da calibração (Pa/cm);

$S$  – superfície específica (cm<sup>2</sup>/g);

$e$  – porosidade da camada (%);

$t$  – tempo medido em segundos (s);

$\rho$  – massa volúmica do cimento/clínquer, em (g/cm<sup>3</sup>)

$\eta$  – viscosidade do ar à temperatura do ensaio, em (Pa.s) (NP EN 196-6 2019)

O clínquer foi alvo de inúmeras medições relativamente à sua finura através do aparelho da figura 3.10, admitindo-se uma densidade por volta dos  $3,17\text{g/cm}^3$  para o clínquer, o que dava de seguida a respetiva massa a pesar deste mesmo clínquer segundo a tabela B.1 representada no Anexo B.

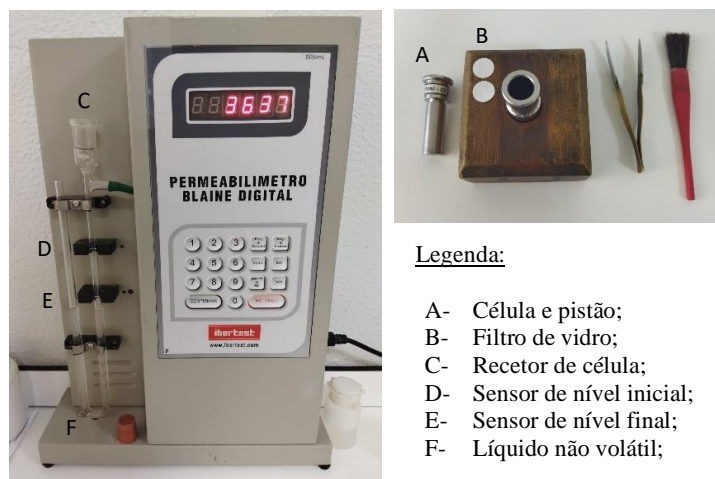


Figura 3.10 - Permeabilímetro de Blaine

Este ensaio baseava-se na pesagem de uma certa quantidade de clínquer ou cimento, compactação do mesmo na célula utilizando um pistão de modo a formar uma camada capaz de ir ao ensaio de permeabilidade. Introduzem-se inicialmente os valores relativos ao clínquer ou cimento, neste caso a massa volúmica e a porosidade e o aparelho faz a leitura do tempo decorrido desde o sensor inicial até ao sensor final de um líquido não volátil, não higroscópico e com baixa densidade como por exemplo o dibutilftalato, dando por fim o valor da superfície específica. Quanto mais fino se apresentar o clínquer ou cimento, maior será a superfície específica.

### 3.4.2.2 Método de peneiração por jato de ar (peso seco)

Este método consiste na determinação da distribuição granulométrica das partículas de cimento, com recurso a um equipamento de peneiração por jato de ar como está ilustrado na NP EN 196-6 2019. Também se utilizam peneiros com malhas metálicas em aço inoxidável (material resistente à corrosão) com 3 aberturas específicas:  $32\ \mu\text{m}$ ,  $45\ \mu\text{m}$  e  $90\ \mu\text{m}$  conforme ISO 3310-1.

Determinou-se a percentagem de peso seco dos grãos superiores às malhas já especificadas dos peneiros, pesando-se inicialmente  $(25 \pm 0,5)\text{g}$  de cada amostra (m), segundo a NP EN 196-6 2019. Colocava-se dentro do peneiro, tapava-se com a tampa para evitar perdas e colocava-se o aparelho em funcionamento. Há a criação de um jato de ar com vácuo na câmara onde se coloca a amostra, e ao fim de 5 minutos o material que se apresentar no peneiro deve ser pesado, multiplicado por 4 e assim temos o nosso resíduo. A equação 3.3 explica mais sucintamente como se chega à percentagem de resíduo:

$$M = R \times \frac{100}{m}$$

**Equação 3.3**

Onde:

M – percentagem de massa retida (%);

R – massa de resíduo retido no peneiro (g);

m – massa da amostra de cimento inicial a analisar (g) (NP EN 196-6 2019)

Este ensaio foi realizado duas vezes para cada amostra de cimento apenas utilizando o peneiro de menor malha, o peneiro de 32 micrómetros. Este resultado apresentou-se como uma média aritmética referente às duas análises.

### 3.4.2.3 Determinação do tamanho de partículas (aparelho Malvern Mastersizer)

O aparelho Malvern Panalytical oferece instrumentação para uma vasta gama de análises e caracterização dos tamanhos de partículas, desde sub-nanômetros até milímetros. O aparelho Malvern do laboratório de processo é do tipo Mastersizer, usando difração a laser ou espalhamento de luz de baixo ângulo, compreendendo uma gama de partículas entre 0,02µm a 2000µm <sup>[17]</sup>. Este software Mastersizer fornece um controlo e gerenciamento de todas as tarefas de medição de tamanho, uma vez que possui amplos recursos analíticos <sup>[17]</sup>.



Figura 3.11 - Aparelho Malvern Mastersizer do laboratório de controlo do processo

Intervalo de tamanho de partículas	0,1 nm	1 nm	10 nm	100 nm	1µm	10µm	100µm	1mm	10 mm
Dispersão de raios x em pequeno ângulo 1 nm a 100 nm			Empyrean	Empyrean					
Espalhamento de luz dinâmico <1 nm a >1 µm			Zetazier						
Análise de rastreamento de nanopartículas < 10 nm a >2mm				NanoSight					
A Difração Laser < 100 nm a > 2mm						Mastersize			
Velocidade de filtro espacial < 50µm a 6 mm							Parsu m		
Imagens automatizadas <1 µm a >3 mm						Morphologi			

Figura 3.12 - Gama de partículas deste tipo de aparelho Mastersizer.<sup>[17]</sup>

Este aparelho mede a distribuição granulométrica a partir de uma combinação de laser vermelho e azul para diferentes comprimentos de onda da luz de forma a criar uma faixa de tamanhos de partícula. Este dispositivo usa uma combinação de deteção de ângulo direto e uma série de detetores de dispersão lateral permitindo medir a tal distribuição de tamanho das partículas.

No caso do Malvern da figura 3.13, é adicionado o cimento numa bandeja metálica que por sua vez tem uma tampa onde assim é possível manter a salvo a amostra selecionada. De seguida, a mistura entra em contacto com ar comprimido onde o operador seleciona a pressão de ar apropriada para dispersar as partículas e através do feixe de laser as partículas espalham a luz num ângulo inversamente proporcional ao seu tamanho. A intensidade angular da luz espalhada é medida por uma série de detetores fotossensíveis e assim é medida a distribuição do tamanho das partículas. <sup>[18] [19]</sup>



Figura 3.13 - A: Bandeja metálica onde é colocado o cimento e B: respetiva tampa que previne possíveis contaminações com outras amostras

Para calcular o tamanho das partículas é usado o mapa de intensidade de espalhamento versus o ângulo, ou seja, esta dispersão é prevista pelo modelo de Mie. Este modelo é aplicado rigorosamente dentro do Mastersizer permitindo um dimensionamento preciso de uma ampla faixa da mistura selecionada, que neste estudo foram os vários tipos de cimento.

Na figura 3.14 está ilustrado como se processa esta difração a laser dentro do aparelho Malvern.

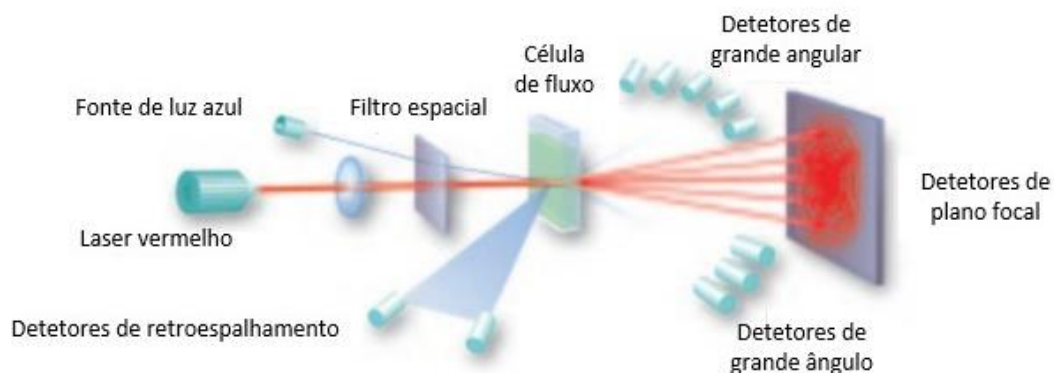


Figura 3.14 - Fundamento do processo decorrente dentro do aparelho Malvern Mastersizer (Adaptado da *Técnica a Laser pra descrição do tamanho das partículas*)<sup>[22]</sup>

O uso deste aparelho tem inúmeras vantagens tais como:

- Medições rápidas com resultados gerados em muito pouco tempo;
- Repetibilidade e resposta rápida - grande número de partículas analisadas em cada medição como o monitoramento e controlo do processo de dispersão das partículas;
- Alta produtividade de amostras – inúmeras medições por dia;
- Técnica bem estabelecida – coberta pela ISO 13320 (2009).

Esta técnica tem vindo a evoluir com o passar dos anos ultrapassando a análise da granulometria através de peneiros, visto que é uma técnica simples, rápida e com melhor resolução.

### 3.4.3 Análise por Fluorescência e Difração de Raio-X

Para uma análise química detalhada das várias amostras de cimento recorreu-se à análise por Fluorescência e Difração de Raio-X. No laboratório de controlo de processo esta análise desenrola-se em 3 etapas.

O primeiro compartimento serve para colocar a amostra a analisar dentro dos copos metálicos, este material que vai ser moído num moinho dentro deste sistema, figura 3.15, irá sofrer compactação e por fim formará a chamada ‘pastilha’ que irá passar pelo FRX e pelo DRX.



Figura 3.15 - Compartimento de introdução de matérias-primas ou cimento e formação da pastilha para posterior análise

As análises de DRX (Difração Raio-X) foram realizadas no difratômetro D4 Endeavor da Bruker e as análises FRX (Fluorescência Raio-X) foram feitas no equipamento Axios Cement da Panalytical, respetivamente como mostra a figura 3.16.



Figura 3.16 - Aparelho DRX e FRX respetivamente do Laboratório de controlo da Secil Maceira e Pataias

A análise por FRX é uma técnica analítica que fornece informações qualitativas e quantitativas sobre determinada amostra, sendo uma técnica de alta precisão e exatidão com preparação de amostras simples e de forma rápida. Em suma é utilizada para determinar a composição química de uma ampla variedade de amostras, sejam elas sólidas, líquidas ou até mesmo pastas.

A FRX é um método de emissão atômica, onde é medido o comprimento de onda e a intensidade da luz (nesta caso, raios-X) emitida pelos átomos energizados na amostra. Existe uma ampola de raios-X que causa a emissão de raios-X fluorescentes com energias discretas <sup>[20]</sup>, estas energias que são características dos elementos presentes na amostra que está a ser analisada.

A difração de Raio-X identifica compostos cristalinos inorgânicos e orgânicos revelando informações estruturais como: composição química, estrutura e tamanho do cristal e a espessura da camada <sup>[20]</sup>. Esta técnica automatizada resulta num melhor controlo da produção em locais de produção de materiais de mineração como é o caso do cimento e de todas as matérias que o constituem.

Num espetro é registada a intensidade versus o ângulo de difração, onde os átomos dos sólidos ordenados em planos cristalinos estão separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza que os comprimentos de onda raio-X <sup>[20]</sup>. Assim, ao se incidir um feixe de raios num cristal ocorre o fenómeno de difração segundo a Lei de Bragg, esta mesma lei que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os determinados planos <sup>[20]</sup> que lhe dão origem. Esta distância entre os planos é uma característica de cada fase cristalina e pode ser descrita pela equação 3.4 e pela figura 3.17:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$$

**Equação 3.4**

Onde,

$n$  – número inteiro

$\lambda$  – comprimento de onda

$\theta$  – ângulo de difração

$d$  – distância interplanar

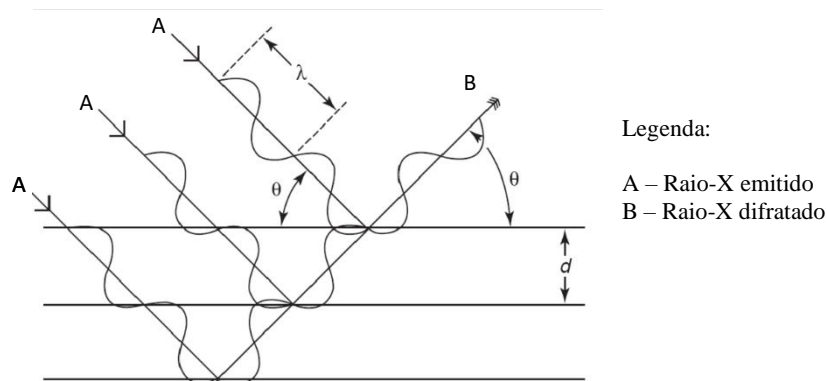


Figura 3.17 - Ilustração do efeito da difração de raios-X num arranjo cristalino <sup>[20]</sup> (Adaptado de *Comparison between X-ray diffraction and hole-drilling for measuring residual stresses in cylindrical bars*)

Nesta secção fazem-se análises ao clínquer, aos cimentos sem e com adições, às matérias-primas como calcário, às farinhas, ao gesso entre outros materiais em que o objetivo seja descobrir a sua composição.

Por sua vez, neste estudo procedeu-se às análises das amostras de cimento dos gessos (Sogerela e Secil-britas), do clínquer usado para as amostras e ainda do filler.

Estas análises consistiram na colocação do material no respetivo copo de metal do compartimento da figura 3.15 e introduzir os dados de identificação de cada amostra a analisar. Após uma boa preparação da pastilha por parte deste compartimento, o próprio equipamento envia esta mesma pastilha para a análise DRX e FRX retornando ao aparelho inicial. Na figura 3.18 está ilustrado um padrão de difração de raio-X de cimento portland.

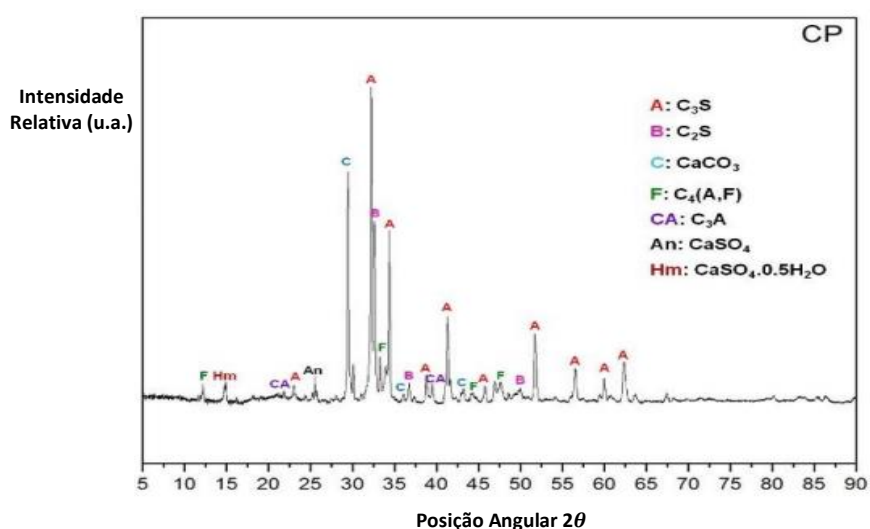


Figura 3.18 - Espectro de DRX de um cimento portland <sup>[21]</sup> (Adaptado da *Revista ALCONPAT*)

### 3.5 Preparação de Provetes

Para a análise das resistências mecânicas tiveram de se preparar os provetes de cimento, provetes estes que têm forma de prismas quadrangulares com 40 mm × 40mm de base e 160 mm de altura. Estes provetes são fabricados com uma argamassa plástica, contendo uma parte de cimento, três partes de areia normalizada e meia parte de água, com uma razão entre água/cimento de 0,5. Em termos de quantidades, tem-se um peso de 450g de cimento, 225g de água e 1350g de areia, estas quantidades servem para fazer um molde que integra a produção de 3 provetes (como ilustrado na figura 3.19).

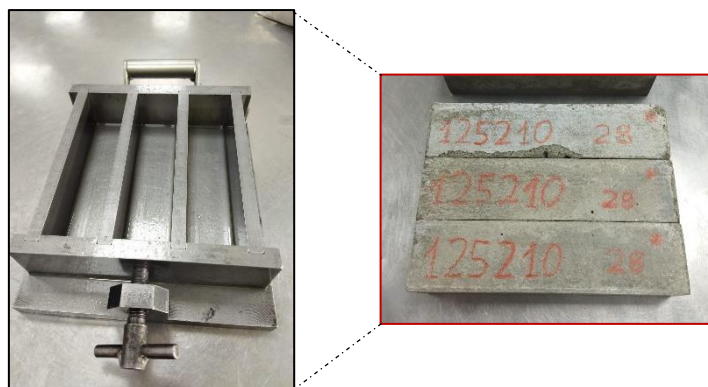


Figura 3.19 - Molde de aço inox e respetivos 3 provetes

Para a realização deste ensaio mecânico, fizeram-se 2 moldes para cada mistura de cimento, um total de 6 provetes para cada amostra. Teve de se fazer 2 moldes para cada amostra de cimento para se obter 2 provetes para cada dia, para os 2 dias, 7 dias e para os 28 dias de hidratação.

### 3.5.1 Amassadura da argamassa

Com o cimento e a água pesada, coloca-se esta mistura dentro de um recipiente em aço inoxidável com capacidade de cerca de 5 l, coloca-se a pá misturadora também do mesmo material no misturador e liga-se o misturador, começando assim o nosso tempo zero, tempo de produção dos provetes em causa.

No começo a rotação é lenta, depois há uma pequena paragem de cerca de 20s onde é adicionado o saco de areia normalizada e ao fim desse tempo o misturador volta de novo a trabalhar com uma rotação cerca de 2 vezes superior para homogeneizar bem toda a argamassa dentro do recipiente.

Tabela 3.8 - Velocidades da pá misturadora (NP EN 196-1 2017)

	Rotação ( $\text{min}^{-1}$ )	Movimento Planetário ( $\text{min}^{-1}$ )
Lenta	$140 \pm 5$	$62 \pm 5$
Rápida	$285 \pm 10$	$125 \pm 10$

No fim da agitação rápida, a argamassa está pronta a introduzir nos respetivos moldes – moldagem e compactação da argamassa.

### 3.5.2 Moldagem e Compactação

Na preparação dos provetes, estes são moldados logo após a amassadura. A mistura é colocada em duas camadas no molde, havendo duas compactações, uma primeira depois de colocar a mistura no molde, e uma segunda no fim de encher todo o molde. Este método só é possível com a ajuda de uma espátula com diferentes pontas como ilustrado na figura 3.20.

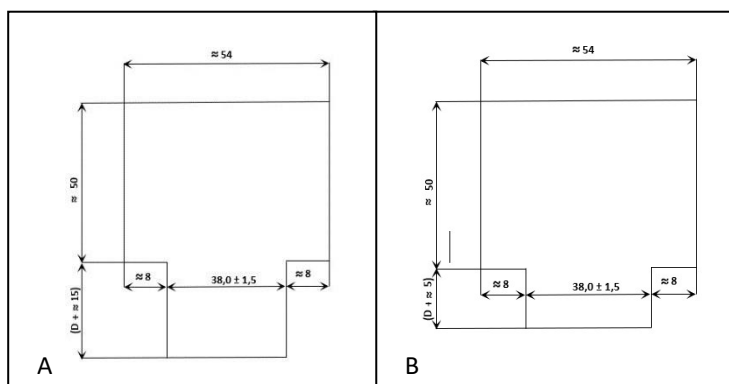


Figura 3.20 - Espátula grande (A) e espátula pequena (B) respetivamente utilizada na moldagem (NP EN 196-1 2017)

É usado um compactador que produz 60 pancadas em 60 segundos, ajudando na deposição do cimento de baixo para cima, havendo uma boa compactação do mesmo. No fim deste processo de moldagem e compactação, retira-se o excesso de argamassa das bordas do molde e termina-se com a etapa de alisamento da superfície dos provetes.

### 3.5.3 Condicionamento dos provetes

Segue-se a fase de acondicionamento dos provetes, onde devidamente identificados e tapados com uma placa de vidro são conservados numa câmara húmida a uma temperatura por volta dos  $(20,0 \pm 1,0)$  °C e uma humidade relativa não inferior a 90%, durante 24 horas.

Assim, no dia seguinte da realização destes passos para produção dos provetes (na mesma hora de introdução do cimento com a água no misturador do dia anterior) retira-se os moldes da câmara húmida e desmolda-se estes moldes com ajuda de um martelo de cobre sem danificar os provetes de teste e os moldes de aço inoxidável.

São então conservados em tanques de água potável a uma temperatura de  $(20,0 \pm 1,0)$  °C e devidamente identificados, tanto com o número da amostra como com o dia respetivo para determinação da sua resistência.

## 3.6 Determinação de Resistências Mecânicas

A idade dos provetes é calculada a partir do momento da amassadura, isto é, no instante em que se mistura o cimento com a água. Assim, para cada idade há uma tolerância de compressão nos provetes que não deve ser excedida (tabela 3.9).

Tabela 3.9 - Tempo de tolerância para as diferentes idades no ensaio de resistências mecânicas

Idade (dias)	Tolerância (horas)
2	0,5
7	2
28	8

A prensa hidráulica utilizada contém dois dispositivos, um correspondente à flexão dos provetes e outro correspondente à compressão dos mesmos.

### 3.6.1 Ensaio de Resistência à Flexão

Este dispositivo de flexão apresenta dois cilindros de apoio em aço, onde se coloca o provete que irá ser partido a meio. Os três planos verticais (três cilindros) devem estar paralelos e permanecer paralelos no decorrer do ensaio, equidistantes e perpendiculares à direção do provete como ilustrado na figura 3.22.

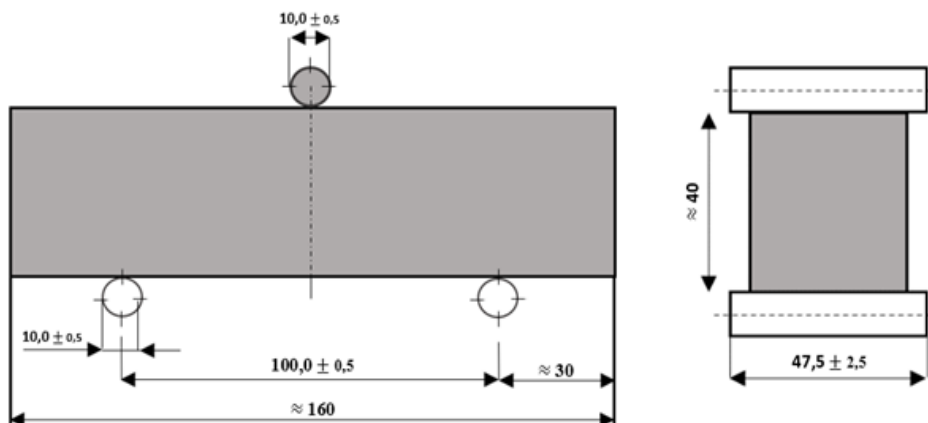


Figura 3.21 - Dispositivo de carga para a determinação da resistência à flexão

Deste ensaio restam no final os semi-prismas, usados para posterior ensaio da resistência à compressão. A equação 3.5 demonstra como foi calculado a resistência à flexão de cada provete.

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

**Equação 3.5**

Onde,

$R_f$  – resistência à flexão (MPa);

$b$  – lado de secção quadrada do prisma (mm);

$F_f$  – carga aplicada no centro do prisma (Newton);

$l$  – distância entre os apoios (mm). (NP EN 196-1 2017)

Este ensaio consiste na média aritmética dos dois valores dados pelos respectivos dois provetes para cada amostra referente às três idades.

### 3.6.2 Ensaio de Resistência à Compressão

Neste ensaio são usados os dois semi-prismas obtidos do ensaio de flexão de cada provete. Assim, cada idade irá ter 4 valores de resistência à compressão dados pelos 2 provetes correspondentes (4 semi-prismas). Considerou-se novamente uma média aritmética destes 4 valores.

Cada semi-prisma é então colocado no equipamento alinhado com o prato inferior do dispositivo semi-distantes para que a carga aplicada seja uniforme ao longo deste semi-prisma. A carga aplicada continuamente até rotura é de 2400 ( $\pm 200$ ) N/s. A NP EN 196-1 2017 ilustra toda esta descrição da resistência à compressão.

Os valores obtidos da resistência à compressão são calculados com base na equação 3.6:

$$R_c = \frac{F_c}{1600}$$

**Equação 3.6**

Onde,

$R_c$  – resistência à compressão (MPa);

$F_c$  – carga máxima de rotura (Newton);

1600 – área dos pratos dos dispositivo (40mm  $\times$  40mm) (mm<sup>2</sup>).

## **4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS OBTIDOS**

Neste capítulo são apresentados os resultados provenientes dos ensaios realizados ao clínquer, aos gessos, ao filler e às misturas de cimento preparadas no laboratório. À medida que estes resultados vão sendo apresentados, vão sendo também analisados e discutidos fazendo-se referência ao Estado de Arte.

Estes resultados procedentes das análises químicas, físicas e mecânicas das várias amostras de cimento são analisados tendo em conta os resultados obtidos durante a execução dos testes de análise e com o apoio da informação retirada de documentos resultantes de outros estudos idênticos. Com ambos os suportes, resultados obtidos na prática e resultados obtidos de outros estudos haverá inúmeras comparações e características para compreender os diferentes comportamentos apresentados pelas amostras de cimento.

Todas as análises realizadas no laboratório de controlo de processo e qualidade da Secil – Maceira e Pataias são resultados que derivam da utilização dos aparelhos de instrumentação do mesmo, havendo apoio integral dos vários trabalhadores de laboratório e da Eng. Célia Santos.

### **4.1 Caracterização dos constituintes das amostras de Cimento**

Como já referido, houve recolha de uma grande quantidade de clínquer em dois dias distintos, para que o clínquer usado em todas as amostras de cimento tivesse as mesmas propriedades, não afetando as características das amostras de diferentes maneiras.

#### **4.1.1 Clínquer - caracterização química e física**

De seguida, são apresentadas as características químicas e mineralógicas do clínquer recolhido e usado nas várias amostras de cimento.

##### Análise química por FRX

Na tabela 4.1 apresentam-se os resultados obtidos por Fluorescência de Raio-X do clínquer no fim de moído e homogeneizado.

Tabela 4.1 - Análise química feita por FRX ao clínquer usado nas amostras de cimento

<b>Composição em Óxidos</b>	<b>Clínquer</b>
SiO <sub>2</sub>	21,41%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,37%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24%
CaO	65,74%
MgO	2,09%
SO <sub>3</sub>	0,64%
K <sub>2</sub> O	0,44%
Na <sub>2</sub> O	0,22%
Outros	0,85%

Com os resultados obtidos em percentagem para o clínquer pode comparar-se com a tabela 2.4 que apenas o valor de SO<sub>3</sub> está fora do parâmetro normal, contudo pode justificar-se pela pouca sensibilidade do aparelho em ler baixos teores de SO<sub>3</sub>, uma vez que este valor de 0,64% não reflete de todo a quantidade de SO<sub>3</sub> presente no clínquer.

Também o facto deste clínquer ter sido recolhido em dois dias distintos pode levar a que no primeiro dia de recolha ou no segundo este não se apresentasse tão cozido como o habitual e assim o seu teor em SO<sub>3</sub> fosse menor que o esperado (entre 1 a 3%). Também a homogeneização deste clínquer pode não ter sido a mais eficiente, tendo sido a análise feita com porções de clínquer com menos quantidade de SO<sub>3</sub> devido à qualidade de homogeneização a nível laboratorial.

#### Análise mineralógica por DRX

Referente à análise por DRX, a tabela 4.2 mostra a composição mineralógica deste clínquer.

Tabela 4.2 - Análise mineralógica feita por DRX ao clínquer usado nas amostras de cimento

<b>Composição mineralógica do clínquer</b>	<b>Clínquer</b>
<b>C3S</b>	67,28%
<b>C2S</b>	8,42%
<b>C3A</b>	5,88%
<b>C4AF</b>	9,30%
<b>Cal livre</b>	0,99%

Observando os valores da tabela, vemos uma predominância do mineral C3S, principal responsável pelas resistências iniciais do cimento. Esta predominância deste mineral reflete-se no facto do clínquer apresentar um teor em SO<sub>3</sub> um pouco menor que o esperado (entre 1 a 2% seria o ideal) havendo assim uma alta razão de C3S/C2S sendo o tempo de presa mais repentino. Contudo este tempo de presa será regulado com a adição de gesso como se poderá constatar a seguir. A alite é o único constituinte acima da gama pretendida (entre 20% a 65%), já as restantes fases encontram-se dentro dos valores esperados (conforme a tabela 2.3).

Também há que realçar que a quantidade de C3S está dividida em duas partes, alite na forma M<sub>1</sub> e alite na forma M<sub>3</sub>, que têm respetivamente 22,81% e 44,47% de teor no clínquer, refletindo pouco teor de MgO e SO<sub>3</sub>.

#### Análise do teor de SO<sub>3</sub> - forno de indução

Contudo, como a quantidade de SO<sub>3</sub> no clínquer é um caso importante para saber a qualidade do mesmo, este constituinte foi analisado no forno de indução, aparelho com uso apropriado apenas e só para o cálculo do teor de trióxido de enxofre e dióxido de carbono em percentagem de uma determinada amostra.

Devido à fraca leitura do teor de SO<sub>3</sub> através da FRX, realizou-se neste aparelho vários ensaios com amostras brancas e com a amostra ATILH 2021 para calibração do aparelho. A amostra ATILH 2021 é uma amostra com percentagem certa de SO<sub>3</sub> = (2,61% ± 0,12%) usado na calibração do forno de indução. Analisou-se o clínquer por 4 vezes, como mostrado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Análise do teor de Enxofre e Carbono através do forno de indução

	% CO <sub>2</sub>	% SO <sub>3</sub>	
<b>Clínquer</b>	0,79	1,12	1º ensaio
	0,82	1,13	2º ensaio
	0,75	1,15	3º ensaio
	0,85	1,12	4º ensaio
	0,80	1,13	Média aritmética

Com uma média de 0,80% de CO<sub>2</sub> e 1,13% de SO<sub>3</sub> podemos averiguar que a composição de clínquer em termos de trióxido de enxofre está dentro da gama pretendida para o principal constituinte do cimento, entre 1% a 3%. Os 4 valores do teor de SO<sub>3</sub> são todos muito próximos, deduzindo-se que a leitura do forno de indução é mais apropriada que no aparelho FRX.

Fica provado a boa composição química do clínquer usado nas misturas, uma vez que todos os parâmetros estão dentro do expectável relativamente à tabela 2.4.

### Superfície específica (blaine)

A tabela seguinte mostra os ensaios que foram introduzidos inicialmente dentro do moinho de bolas, a quantidade retirada e a respetiva finura de cada uma delas.

Tabela 4.4 - Quantidade de entrada e de saída do moinho e finura de cada ensaio

<b>ENSAIOS</b>	<b>ENTRADA MOINHO</b>	<b>SAÍDA MOINHO</b>	<b>BLAINE</b>
<b>1</b>	7 kg	3,40 kg	3940 cm <sup>2</sup> /g
<b>2</b>	7 kg	4,98 kg	3787 cm <sup>2</sup> /g
<b>3</b>	7 kg	10,30 kg	3614 cm <sup>2</sup> /g
<b>4</b>	7 kg	5,72 kg	3994 cm <sup>2</sup> /g
<b>5</b>	7 kg	6,86 kg	3916 cm <sup>2</sup> /g
<b>6</b>	7 kg	4,92 kg	3915 cm <sup>2</sup> /g
<b>7</b>	7 kg	7,48 kg	3962 cm <sup>2</sup> /g
<b>8</b>	7 kg	6,38 kg	3891 cm <sup>2</sup> /g
<b>9</b>	7 kg	4,50 kg	4259 cm <sup>2</sup> /g
<b>10</b>	7 kg	6,24 kg	4165 cm <sup>2</sup> /g
<b>11</b>	7 kg	7,54 kg	4225 cm <sup>2</sup> /g

Pela tabela podemos ver que a descarga do 3ºensaio não teve uma boa eficiência na moagem das partículas devido à quantidade exagerada de matéria dentro do moinho. Assim a finura desta amostra deu bastante abaixo do pretendido levando a que o mesmo ensaio fosse descartado.

Tabela 4.5 - Quantidade de entrada e saída do moinho e a finura de cada ensaio utilizados (descartar ensaio 3)

<b>ENSAIOS</b>	<b>ENTRADA MOINHO</b>	<b>SAÍDA MOINHO</b>	<b>BLAINE</b>
<b>1</b>	7 kg	3,40 kg	3940 cm <sup>2</sup> /g
<b>2</b>	7 kg	4,98 kg	3787 cm <sup>2</sup> /g
<b>4</b>	7 kg	5,72 kg	3994 cm <sup>2</sup> /g
<b>5</b>	7 kg	6,86 kg	3916 cm <sup>2</sup> /g
<b>6</b>	7 kg	4,92 kg	3915 cm <sup>2</sup> /g
<b>7</b>	7 kg	7,48 kg	3962 cm <sup>2</sup> /g
<b>8</b>	7 kg	6,38 kg	3891 cm <sup>2</sup> /g
<b>9</b>	7 kg	4,50 kg	4259 cm <sup>2</sup> /g
<b>10</b>	7 kg	6,24 kg	4165 cm <sup>2</sup> /g
<b>11</b>	7 kg	7,54 kg	4225 cm <sup>2</sup> /g

No fim da homogeneização foram retiradas 4 amostras onde se armazenou o clínquer moído, obtiveram-se os seguintes resultados relativamente à finura:

Tabela 4.6 - Resultados da finura do clínquer no fim da homogeneização

	<b>blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>
1º colheita	4015
2º colheita	4028
3º colheita	4013
4º colheita	4005
<b>média</b>	<b>4015</b>

Contudo, na teoria o resultado esperado seria:

Tabela 4.7 - Valor teórico da finura do clínquer no fim da homogeneização

<b>Ensaio</b>	<b>kg's de cada amostra</b>	<b>% correspondente da amostra total</b>	<b>blaine × %correspondente (cm<sup>2</sup>/g)</b>
1	4,40	7,46	293,73
2	4,98	8,44	319,54
4	5,72	9,69	387,08
5	6,86	11,62	455,16
6	4,92	8,34	326,36
7	7,48	12,67	502,13
8	6,38	10,81	420,61
9	4,50	7,62	324,73
10	6,24	10,57	440,35
11	7,54	12,78	539,76
<b>total</b>	<b>69,32kg</b>	<b>100,00</b>	<b>4009,46</b>

A diferença é mínima entre os resultados práticos e os teóricos, contudo o mais relevante é que ambos os resultados estão na gama pretendida, situada perto dos 4000 cm<sup>2</sup>/g.

#### Malvern Mastersizer

Para uma melhor caracterização do clínquer, procedeu-se à análise da granulometria através do aparelho Malvern Mastersizer, de onde se retirou características como a densidade do clínquer e os seus resíduos.

Na tabela 4.8 estão explícitos estes mesmos valores dando novas características ao clínquer.

Tabela 4.8 - Análise no Malvern Mastersizer do clínquer

**Características Físicas do Clínquer utilizado na preparação das amostras de cimento**

Densidade  $\approx 3,17 \text{ g/cm}^3$

Resíduo 32 $\mu\text{m}$ = 22,93%	Resíduo 45 $\mu\text{m}$ = 16,31%
Resíduo 63 $\mu\text{m}$ = 10,10%	Resíduo 90 $\mu\text{m}$ = 5,57%
Resíduo 210 $\mu\text{m}$ = 0%	

De seguida, são apresentadas duas curvas granulométricas logarítmicas apresentadas pelo aparelho Malvern Mastersizer. Está ilustrada a curva acumulativa e a curva de distribuição granulométrica normal (designadas na figura 4.1).

Relativamente à curva de distribuição granulométrica, curva B, retira-se que o clínquer assume uma distribuição bimodal, com dois máximos, havendo duas distribuições preferenciais de partículas, que espelha a diferente moagem das várias amostras de clínquer introduzido no moinho.

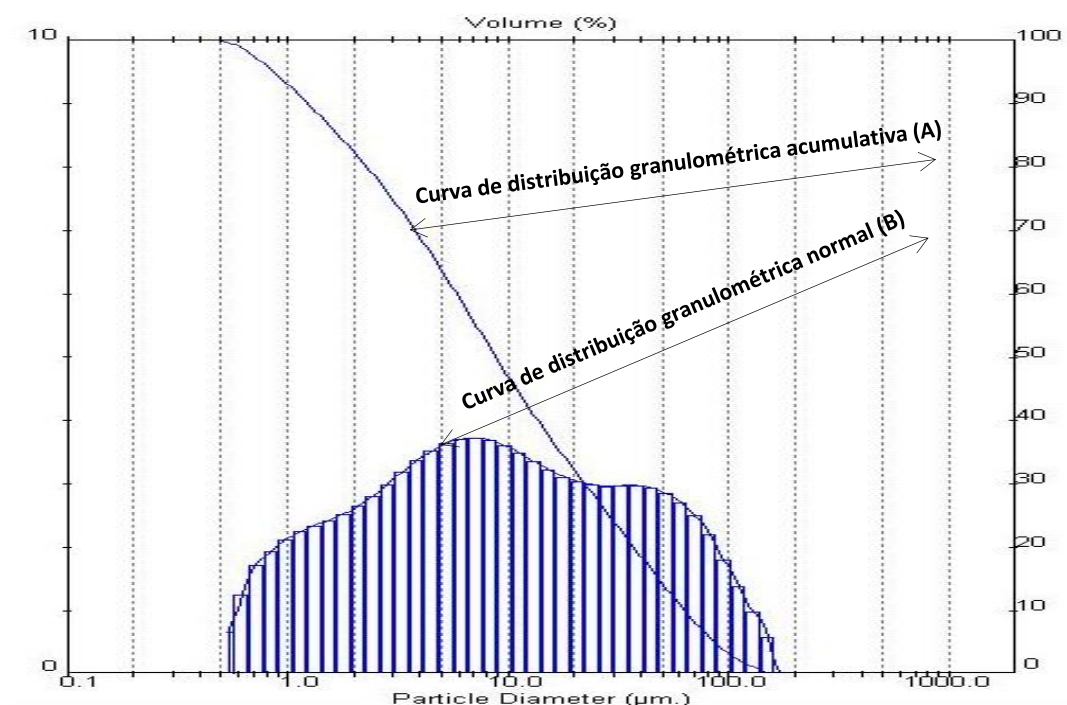


Figura 4.1 - Curva Granulométrica e seleção de tamanhos das partículas pelo aparelho Malvern

Pela curva de distribuição granulométrica, curva B, o clínquer apresenta duas modas distintas, uma vez que a moagem do mesmo não foi controlada com o máximo rigor, havendo uma grande parte de partículas muito finas e outra parte de partículas mais grosseiras. Porém estes resultados só realçam a grande diferença entre o modo de moagem laboratorial com o industrial, em que a moagem a nível laboratorial promove uma maior variação da granulometria das partículas.

#### 4.1.2 Gesso – caracterização química

O uso de dois fornecedores de gesso, cada qual com as suas próprias características tem implicação nas resistências do cimento. Seguidamente, são apresentadas as características químicas e mineralógicas dos gessos utilizados nas amostras de cimento.

##### Análise do Aparelho de Raio-X

Para a análise dos gessos no aparelho de Raio-X foi tido em conta a quantidade de sulfato presente no mesmo e as suas impurezas. Também se retirou a quantidade de SO<sub>3</sub> dos gessos. Estes resultados encontram-se na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados do Aparelho de Raio-X para os gessos

Sulfato de Cálcio	% de cada sulfato	
	gesso Sogerela	gesso Secil-Britas
di-hidrato (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	74,25	61,68
Hemi-hidratado (CaSO <sub>4</sub> .0,5H <sub>2</sub> O)	0,17	0
Anidro (CaSO <sub>4</sub> )	0	0,13
<b>Impurezas</b>	25,75	38,32
<b>% SO<sub>3</sub></b>	<b>34,62</b>	<b>28,76</b>

Como se pode constatar pela tabela, o gesso Sogerela apresenta maior quantidade de sulfatos e por sua vez o seu teor em SO<sub>3</sub> também irá ser substancialmente maior. Posto isto, é possível antecipar que para a mesma quantidade de ambos os gessos, o Sogerela irá conter maior teor de SO<sub>3</sub> e chegará à sua máxima resistência com menos adição de gesso que no caso do gesso Secil-Britas.

Para este mesmo facto, também o valor das impurezas no caso do gesso Secil-Britas é maior, motivo pelo qual poderá não apresentar resistências mecânicas tao elevadas como o gesso Sogerela, visto que as impurezas são prejudiciais para o ganho de força do cimento.

### Análise do teor de SO<sub>3</sub> - forno de indução

Como o teor de SO<sub>3</sub> é o tema principal em estudo, houve a recolha de dados através do forno de indução da quantidade de enxofre dos gessos mencionados. Foram então realizados dois ensaios para cada gesso, e os seus resultados são demonstrados na tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Teores de SO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> para os gessos no forno de indução

Tipo de Gesso	Média	2 ensaios		Média	2 ensaios	
	%C (CO <sub>2</sub> )			%S (SO <sub>3</sub> )		
<i>Sogerela</i>	<b>4,49</b>	4,40	4,57	<b>35,80</b>	36,9	34,7
<i>Secil-Britas</i>	<b>6,37</b>	6,41	6,33	<b>28,75</b>	28,5	29,0

Pode concluir-se pelos resultados retirados do forno de indução, que as percentagens de SO<sub>3</sub> do forno de indução são muito idênticas às percentagens dadas pelo aparelho de Raio-X. O forno de indução deu 0,01% a menos no teor em SO<sub>3</sub> para o gesso Secil-Britas, já para o Sogerela deu um valor de 1,18% a mais.

Em relação ao teor de CO<sub>2</sub>, o gesso Secil-Britas inclui maior teor, cerca de 2%, o que leva a comprovar o maior teor de impurezas para este gesso. Estas impurezas são materiais carbonatados que retratam o maior teor de Carbono.

### **4.1.3 Filler – caracterização química**

O filler também foi analisado no aparelho de Raio-X para se conhecer a sua composição. Foi o único teste feito ao filler uma vez que este já apresenta granulometria muito fina e não contém enxofre na sua constituição. Assim, na tabela 4.11 são explícitos os teores do filler, material usado nas misturas tipo II.

Tabela 4.11 – Teor de calcite no filler

Constituinte maioritário	% de calcite
	95,78

O filler utilizado nas misturas do tipo II tem cerca de 96% de calcite, sendo uma grande fonte de cálcio e cal, constituintes principais do calcário. Estes constituintes, deverão ser benéficos aumentando as resistências mecânicas, uma vez que existe uma maior proporção de cálcio favorável à formação de sulfatos de cálcio. E mais sulfato de cálcio implica maior resistência mecânica.

## 4.2 Estudo da influência do teor de SO<sub>3</sub> nas resistências mecânicas das Amostras de Cimento

O estudo da relação das resistências mecânicas com o teor de SO<sub>3</sub> é o principal estudo desta dissertação, tanto que vão ser apresentados estes teores em enxofre das várias amostras, seguido da respetiva resistência mecânica. A resistência que será mencionada será apenas a resistência à compressão, resistência que as normas definem como sendo relevante.

O objetivo será encontrar o pico máximo de adição de gesso em cada tipo de mistura que estimule uma maior resistência à compressão.

Começando pelas misturas do tipo I, primeiras misturas de cimento produzidas no laboratório, são exibidos os valores de carbono e enxofre dados pelo forno de indução bem como a resistência para os respetivos moldes de cada amostra.

Realçar que dos dados fornecidos pelo forno de indução o mais significativo é o trióxido de enxofre, SO<sub>3</sub>, para aumento ou diminuição da resistência à compressão.

Na tabela 4.12 é mostrado o teor de SO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> de cada mistura preparada de clínquer e gesso Sogerela (Misturas I-S), indo de 1,98% a 3,45% de SO<sub>3</sub>.

Tabela 4.12 - Valores de SO<sub>3</sub> para as amostras do tipo I com gesso Sogerela (I-S)

Mistura	Nº amostra	Caracterização tipo de Cimento	%C (CO <sub>2</sub> )	%S (SO <sub>3</sub> )
1-I-S	126986	Clínquer + 2,5% Gesso Sogerela	0,88	1,98
2-I-S	126987	Clínquer + 3% Gesso Sogerela	0,89	2,13
3-I-S	126988	Clínquer + 3,5% Gesso Sogerela	0,92	2,43
4-I-S	126989	Clínquer + 4% Gesso Sogerela	0,96	2,54
5-I-S	127280	Clínquer + 4,5% Gesso Sogerela	0,97	2,69
6-I-S	127281	Clínquer + 5% Gesso Sogerela	0,90	2,78
7-I-S	127282	Clínquer + 5,5% Gesso Sogerela	1,02	3,01
8-I-S	127283	Clínquer + 6% Gesso Sogerela	1,00	3,26
9-I-S	128062	Clínquer + 6,5% Gesso Sogerela	0,93	3,32
10-I-S	128075	Clínquer + 7% Gesso Sogerela	0,90	3,45

De seguida, é apresentada na tabela 4.13 e na figura 4.2 o valor das resistências à compressão dos provetes destas determinadas amostras com clínquer e gesso Sogerela.

Tabela 4.13 - Média da compressão dos provetes de clínquer e gesso Sogerela para as 3 idades (I-S)

% Gesso Sogerela	Média da Compressão		
	2 dias	7 dias	28 dias
	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)
2,5	21,2	42,0	52,6
3,0	21,2	41,8	52,1
3,5	22,2	42,9	52,2
4,0	23,0	42,3	52,6
4,5	24,8	42,9	52,4
5,0	25,6	43,1	52,3
5,5	26,9	43,4	52,7
6,0	27,8	44,6	53,1
6,5	25,7	43,6	51,0
7,0	26,6	43,4	52,6

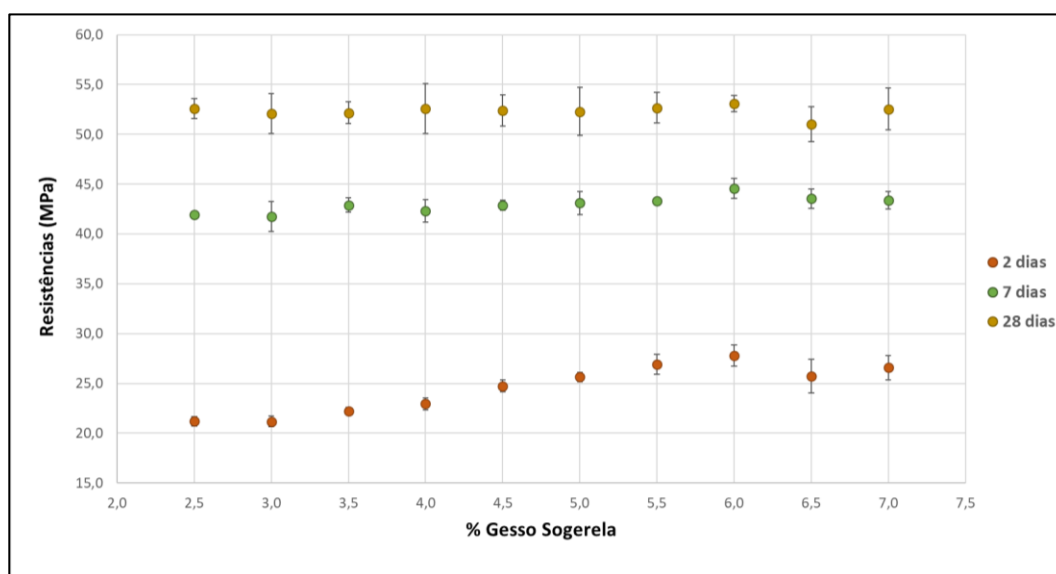


Figura 4.2 - Valor das resistências aos 2,7 e 28 dias com a respectiva percentagem de gesso (I-S)

Constata-se que para este tipo de cimento aos 2 dias existe um crescimento das resistências mecânicas até os 6% de gesso Sogerela e depois começa a decrescer. Para os 7 dias há um ligeiro crescimento, não tão acentuado como aos 2 dias, contudo depois há uma perda de resistência aquando maior adição de gesso. Por fim, aos 28 dias de hidratação os valores apresentam-se todos muito idênticos, contudo ressalta na tabela um valor de 53,1 MPa relativamente à compressão, com 6% de adição de gesso.

O máximo de resistência para o cimento com clínquer e gesso Sogerela corresponde de igual forma para as três idades com uma adição de gesso de 6%. Analisada pelo forno de indução, esta amostra apresenta um teor de 3,26% em SO<sub>3</sub>.

Seguidamente, vamos para o tipo I novamente, mas desta vez com os resultados do gesso Secil-Britas (Misturas I-SB). A tabela 4.14 mostra os valores de SO<sub>3</sub> para estas amostras de cimento.

Tabela 4.14 - Valores de SO<sub>3</sub> para as amostras do tipo I com gesso Secil-Britas (I-SB)

<b>Mistura</b>	<b>Nº amostra</b>	<b>Caracterização tipo de Cimento</b>	<b>%C (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>%S (SO<sub>3</sub>)</b>
<b>1-I-SB</b>	<b>127478</b>	Clínquer + 2,5% Gesso Secil-Britas	<b>0,85</b>	<b>1,79</b>
<b>2-I-SB</b>	<b>127479</b>	Clínquer + 3% Gesso Secil-Britas	<b>0,86</b>	<b>2,01</b>
<b>3-I-SB</b>	<b>127796</b>	Clínquer + 3,5% Gesso Secil-Britas	<b>1,01</b>	<b>2,13</b>
<b>4-I-SB</b>	<b>127797</b>	Clínquer + 4% Gesso Secil-Britas	<b>1,00</b>	<b>2,29</b>
<b>5-I-SB</b>	<b>127798</b>	Clínquer + 4,5% Gesso Secil-Britas	<b>0,98</b>	<b>2,58</b>
<b>6-I-SB</b>	<b>127799</b>	Clínquer + 5% Gesso Secil-Britas	<b>1,03</b>	<b>2,55</b>
<b>7-I-SB</b>	<b>127800</b>	Clínquer + 5,5% Gesso Secil-Britas	<b>1,02</b>	<b>2,71</b>
<b>8-I-SB</b>	<b>127801</b>	Clínquer + 6% Gesso Secil-Britas	<b>1,03</b>	<b>2,89</b>
<b>9-I-SB</b>	<b>128076</b>	Clínquer + 6,5% Gesso Secil-Britas	<b>0,91</b>	<b>3,14</b>
<b>10-I-SB</b>	<b>128077</b>	Clínquer + 7% Gesso Secil-Britas	<b>1,10</b>	<b>3,18</b>
<b>11-I-SB</b>	<b>129162</b>	Clínquer + 7,5% Gesso Secil-Britas	<b>1,16</b>	<b>3,47</b>

O valor das resistências à compressão para estas amostras encontra-se ilustrado na tabela 4.15 com o respetivo gráfico da figura 4.3.

Tabela 4.15 - Média de compressão dos provetes de clínquer e gesso Secil-Britas para as 3 idades (I-SB)

% Gesso Secil-Britas	Média da Compressão		
	2 dias	7 dias	28 dias
	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)
2,5	21,8	41,7	51,8
3,0	22,1	41,9	52,6
3,5	22,5	42,5	51,1
4,0	23,2	42,5	52,0
4,5	23,6	41,5	50,3
5,0	25,4	43,9	52,5
5,5	26,5	43,9	52,8
6,0	25,8	43,7	51,5
6,5	28,3	44,3	53,4
7,0	27,5	42,5	51,5
7,5	28,4	43,0	52,1

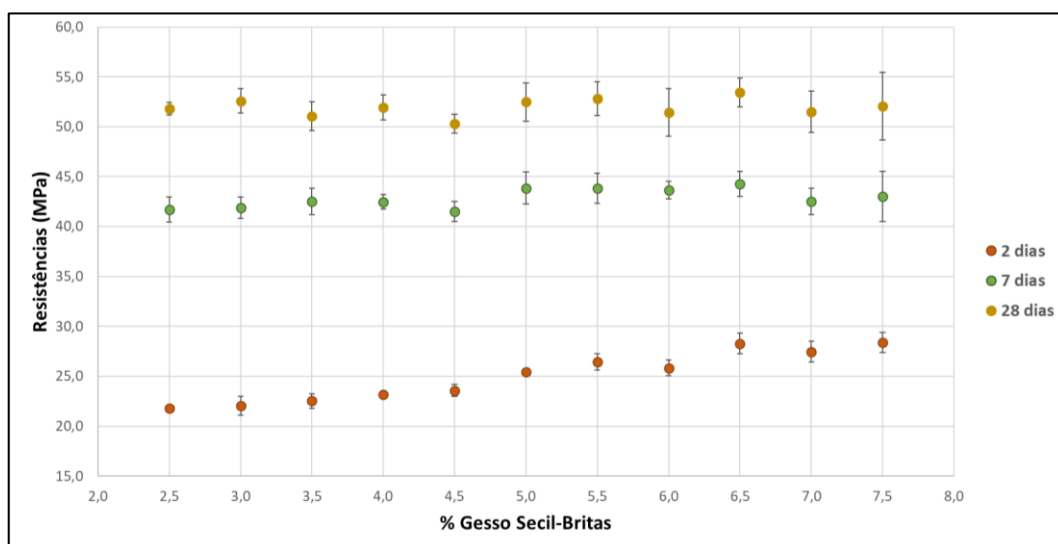


Figura 4.3 - Valor das resistências aos 2,7 e 28 dias com a respectiva percentagem de gesso (I-SB)

Para este tipo de cimento, revela-se um pico máximo para 2 idades nos 6,5% de adição de gesso. Aos 2 dias há um aumento progressivo relativamente à compressão, com um pico máximo nos 6,5% e nos 7,5%, respetivamente de 28,3 MPa e 28,4 MPa, contudo deve-se com certeza a erros praticados pelo trabalhador de laboratório, neste caso trata-se possivelmente de um erro humano. Já o comportamento aos 7 dias pode ser descrito por 3 fases, onde dos 2,5% aos 4,5% a resistência é baixa, aumentando de 4,5% até o seu pico máximo de 6,5% e de seguida

volta a descer. Aos 28 dias, a compressão dos provetes varia muito como se pode observar pela figura 4.3, contudo atinge um valor máximo de 53,4 MPa aos 6,5% de gesso Secil-Britas. Esta amostra, representada pelo número 128076 apresenta um teor de SO<sub>3</sub> de 3,14%, e assim chega-se a um pico máximo de resistência neste cimento com 6,5% de adição de gesso para as 3 idades.

De referir que os provetes do tipo I foram inicialmente preparados sem a análise no forno de indução, uma vez que este se encontrava em processo de arranjo e calibração. Apesar disso, começou-se inicialmente com porções demasiado reduzidas em termos de quantidade de gesso, uma vez que amostras abaixo dos 4% de gesso continham teores de SO<sub>3</sub> inferiores a 2%, valores não relevantes para o estudo em causa.

À vista disso, na preparação dos provetes do tipo II, primeiro passaram-se as misturas pelo forno de indução para saber o teor de enxofre que compreendiam, e só depois é que se prepararam os respetivos provetes, não acontecendo o mesmo problema para este tipo de misturas.

São então apresentados os resultados das amostras do tipo II. Inicialmente mediu-se o teor de SO<sub>3</sub> através do forno de indução, obtendo-se os resultados demonstrados na tabela 4.16 com clínquer, gesso Sogerela e filler (Mistura II-S).

Tabela 4.16 - Valores de SO<sub>3</sub> para as amostras do tipo II com gesso Sogerela e filler (II-S)

Mistura	Nº Amostra	Caracterização tipo de Cimento	%C (CO2)	%S (SO3)
1-II-S	-	Clínquer + 2,5% Gesso Sogerela + Filler	-	-
2-II-S	-	Clínquer + 3% Gesso Sogerela + Filler	-	-
3-II-S	-	Clínquer + 3,5% Gesso Sogerela + Filler	-	-
4-II-S	128284	Clínquer + 4% Gesso Sogerela + Filler	4,87	2,45
5-II-S	128285	Clínquer + 4,5% Gesso Sogerela + Filler	7,52	2,56
6-II-S	128286	Clínquer + 5% Gesso Sogerela + Filler	6,20	2,70
7-II-S	128287	Clínquer + 5,5% Gesso Sogerela + Filler	6,30	2,94
8-II-S	128288	Clínquer + 6% Gesso Sogerela + Filler	5,90	3,15
9-II-S	129163	Clínquer + 6,5% Gesso Sogerela + Filler	4,16	3,29
10-II-S	129164	Clínquer + 7% Gesso Sogerela + Filler	4,46	3,48
11-II-S	129333	Clínquer + 7,5% Gesso Sogerela + Filler	3,87	3,56

A tabela 4.17 e a figura 4.4 mostram os valores da resistência à compressão destas amostras em tabela e em gráfico respetivamente.

Tabela 4.17 -Média de compressão dos provetes para as 3 idades (II-S)

% Gesso Sogerela	Média da Compressão		
	2 dias	7 dias	28 dias
	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)
2,5	-	-	-
3,0	-	-	-
3,5	-	-	-
4,0	23,3	38,8	46,7
4,5	23,9	39,8	46,6
5,0	24,4	41,1	48,1
5,5	25,6	41,1	47,9
6,0	26,1	40,9	48,4
6,5	24,6	40,5	48,0
7,0	25,3	42,4	49,5
7,5	24,4	38,8	46,0

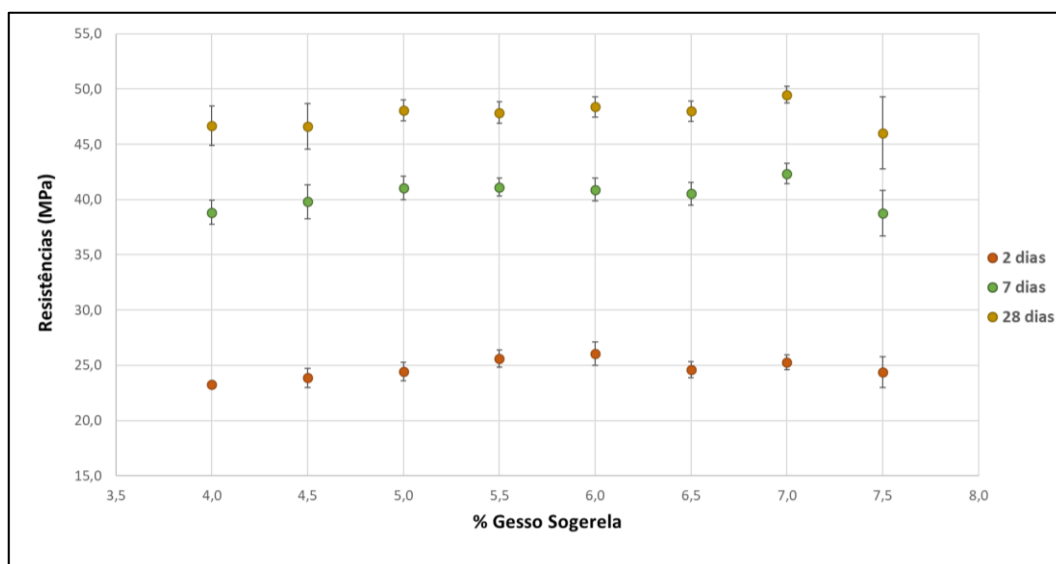


Figura 4.4 - Valor das resistências aos 2, 7 e 28 dias com a respectiva percentagem de gesso (II-S)

Em relação aos dois dias de hidratação, é nos 6% de adição de gesso que se atinge o máximo de resistência à compressão (3,15% SO<sub>3</sub>). Contudo, para idades de 7 e 28 dias o máximo de resistência é com 7% de adição de gesso, esta amostra que engloba um teor de SO<sub>3</sub> de 3,48%. A resistência máxima é de 49,5 MPa aos 28 dias, resistência inferior ao máximo de resistência para o mesmo tipo de gesso mas sem a adição de filler.

É de notar que para as idades mais avançadas, de 7 e 28 dias, o comportamento do cimento no que diz respeito à compressão é instável, possivelmente devido à adição de filler que oferece uma resistência menos variável no que concerne à gama de valores de resistência (valores próximos uns dos outros) e oferece vários picos alternados que levam a uma complicada conclusão referente à melhor adição de gesso para idades posteriores.

Contudo, como os sulfatos têm maior peso no desenvolvimento das resistências aos 2 dias que em idades posteriores, a melhor adição de gesso para este cimento é com 6% de adição de gesso Sogerela (3,15% SO<sub>3</sub>).

Para o último tipo de mistura (Mistura II-SB) com clínquer, gesso Secil-Britas e filler os teores de enxofre para as várias amostras são ilustrados na tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Valores de SO<sub>3</sub> para as amostras do tipo II com gesso Secil-Britas e filler (II-SB)

<b>Mistura</b>	<b>Nº amostra</b>	<b>Caracterização tipo de Cimento</b>	<b>%C (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>%S (SO<sub>3</sub>)</b>
<b>1-II-S</b>	-	Clínquer + 2,5% Gesso Sogerela + Filler	-	-
<b>2-II-S</b>	-	Clínquer + 3% Gesso Sogerela + Filler	-	-
<b>3-II-S</b>	-	Clínquer + 3,5% Gesso Sogerela + Filler	-	-
<b>4-II-SB</b>	<b>128799</b>	Clínquer + 4% Gesso Sogerela + Filler	<b>6,62</b>	<b>2,13</b>
<b>5-II-SB</b>	<b>128800</b>	Clínquer + 4,5% Gesso Sogerela + Filler	<b>6,57</b>	<b>2,27</b>
<b>6-II-SB</b>	<b>128801</b>	Clínquer + 5% Gesso Sogerela + Filler	<b>6,34</b>	<b>2,42</b>
<b>7-II-SB</b>	<b>128802</b>	Clínquer + 5,5% Gesso Sogerela + Filler	<b>6,06</b>	<b>2,66</b>
<b>8-II-SB</b>	<b>128803</b>	Clínquer + 6% Gesso Sogerela + Filler	<b>6,03</b>	<b>2,80</b>
<b>9-II-SB</b>	<b>129330</b>	Clínquer + 6,5% Gesso Sogerela + Filler	<b>4,33</b>	<b>2,90</b>
<b>10-II-SB</b>	<b>129331</b>	Clínquer + 7% Gesso Sogerela + Filler	<b>4,11</b>	<b>3,13</b>
<b>11-II-SB</b>	<b>129332</b>	Clínquer + 7,5% Gesso Sogerela + Filler	<b>3,93</b>	<b>3,26</b>

Pela tabela 4.19 e figura 4.5 percebe-se o comportamento destas misturas de cimento.

Tabela 4.19 - Média de compressão dos provetes para as 3 idades (II-SB)

% Gesso Secil-Britas	Média da Compressão		
	2 dias	7 dias	28 dias
	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)	Comp. (MPa)
2,5	-	-	-
3,0	-	-	-
3,5	-	-	-
4,0	22,3	39,9	47,8
4,5	22,7	39,4	46,4
5,0	23,0	39,5	46,7
5,5	24,2	41,1	47,3
6,0	24,6	40,6	48,5
6,5	25,6	41,0	47,4
7,0	24,5	39,1	46,2
7,5	26,1	40,8	48,7

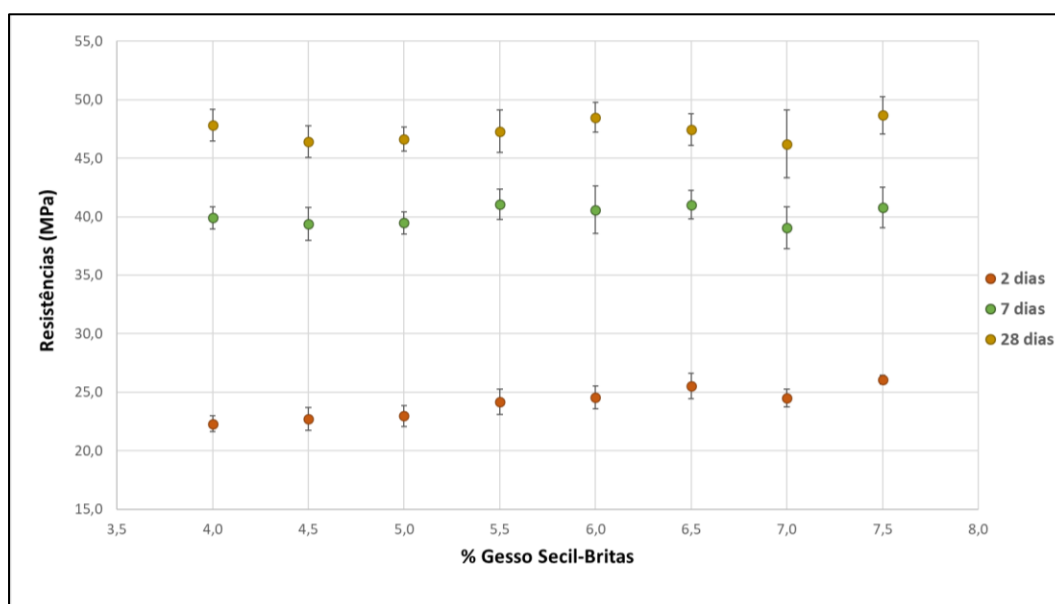


Figura 4.5 - Valor das resistências aos 2, 7 e 28 dias com a respectiva percentagem de gesso (II-SB)

Para estas amostras de cimento os resultados mostram que para os 2 dias atinge-se um pico nos 6,5% com um valor de 25,6 MPa, diminuindo com 7% de gesso e aumentando com 7,5% de gesso com um valor de 26,1 MPa. Era de esperar que este valor de compressão com 7,5% de gesso Secil-Britas fosse inferior pico dos 6,5%, todavia este cimento mostrou resultados não congruentes para as 3 idades.

Para os 7 dias os valores da compressão sobem e descem com um máximo nos 5,5%, já para os 28 dias o máximo de resistência atinge-se com 7,5% de adição de gesso. Pode concluir-se que possivelmente houve erro humano na preparação da mistura 11-II-SB pelos resultados obtidos nas 3 idades.

Assume-se que para este cimento o ótimo teor de  $SO_3$  ronda os 2,90%, pois aos dois dias verifica-se um aumento gradual na compressão dos semi-prismas até os 6,5% de adição de gesso diminuindo cerca de 1 MPa com 7% de gesso, e como já referido os sulfatos têm maior influência nas idades iniciais (aos 2 dias).

Em suma, na tabela a baixo (tabela 4.20) é apresentado um resumo de todos os tipos de cimento, com a percentagem de gesso que otimiza a resistência mecânica e respetivamente os seus valores de compressão nas três idades.

Tabela 4.20 - Resumo de dados de compressão, % de  $SO_3$  e adição de gesso

Tipos de cimentos	% ótima de adição de gesso	% ótima de $SO_3$	Resistência à Compressão		
			2 dias	7 dias	28 dias
<b>Misturas I-S</b>	6% Sogerela	3,26	27,8	44,6	53,1
<b>Misturas I-SB</b>	6,5% Secil-britas	3,14	28,3	44,3	53,4
<b>Misturas II-S</b>	6% Sogerela	3,15	26,1	40,9	48,4
<b>Misturas II-SB</b>	6,5% Secil-Britas	2,90	25,6	41,0	47,4

Desta tabela e de todos os gráficos e tabelas retiraram-se as seguintes conclusões:

- 1) Nas misturas do tipo I, sem a adição de filler, os picos máximos de resistência mecânica à compressão são superiores em todas as idades;
- 2) Com a adição de filler os valores de resistência à compressão são instáveis, principalmente nas idades posteriores;
- 3) Como já se tinha deduzido, o gesso Sogerela mais rico em sulfato de cálcio e por essa razão mais rico em  $SO_3$ , atinge o pico máximo de resistência mais rapidamente que o gesso Secil-Britas;
- 4) A percentagem ótima do teor de  $SO_3$  no cimento para potencializar a resistência à compressão ronda os 2,90% a 3,26%, conforme os cimentos em causa;
- 5) Existem vários comportamentos para as diferentes idades, não coincidindo sempre todas. Contudo, como os sulfatos têm maior peso no desenvolvimento das resistências aos 2 dias, esta era a idade com maior influência para determinar o ponto ótimo de adição de gesso;

- 6) Ao contrário do esperado, as misturas com *filler* não ofereceram maiores valores de resistência à compressão.

### 4.3 Estudo da influência da mineralogia nas resistências mecânicas das Amostras de Cimento

Referente à mineralogia das várias amostras de cimento, são a seguir apresentados 4 gráficos que ilustram as quantidades dos principais minerais, C3S, C2S, C3A e C4AF em todas as amostras preparadas.

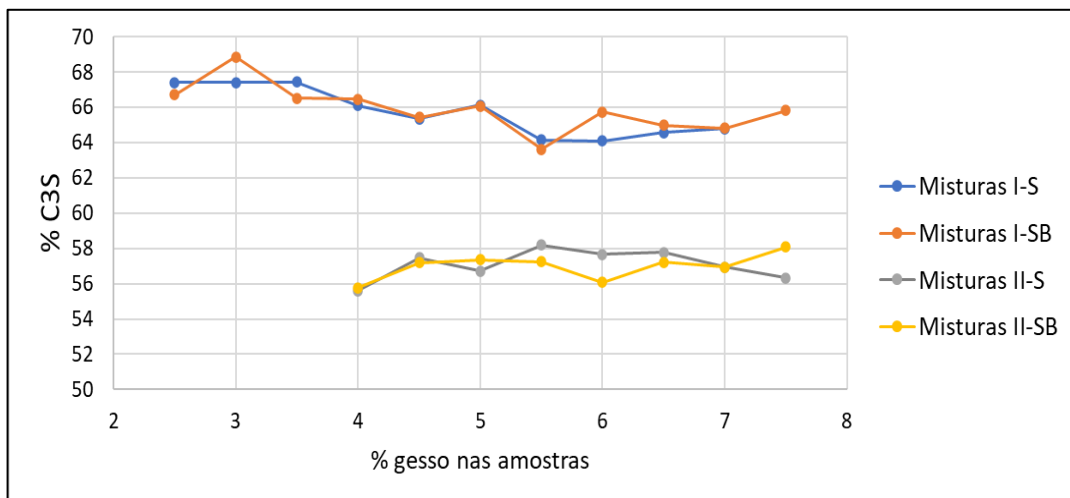


Figura 4.6 - Percentagem de C3S para as várias amostras de gesso

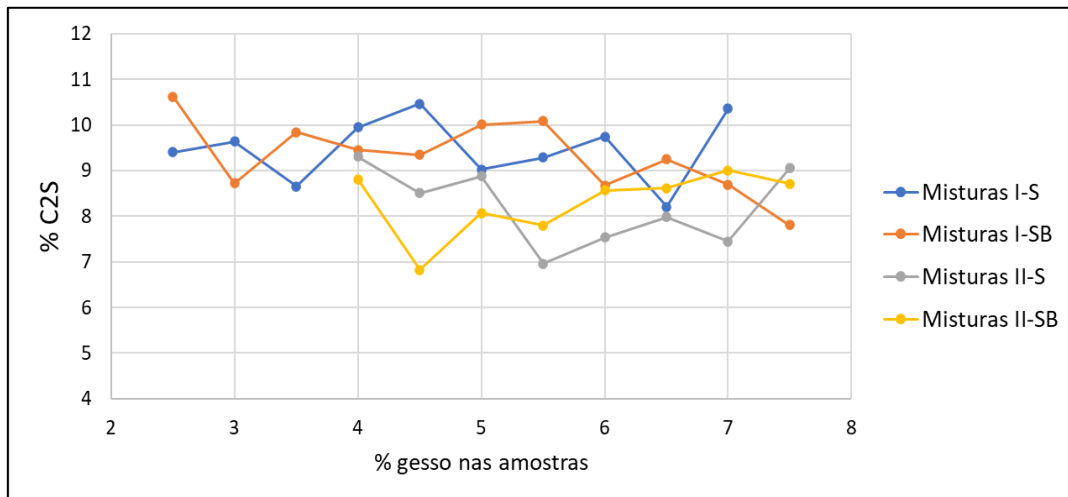


Figura 4.7 - Percentagem de C2S para as várias amostras de gesso

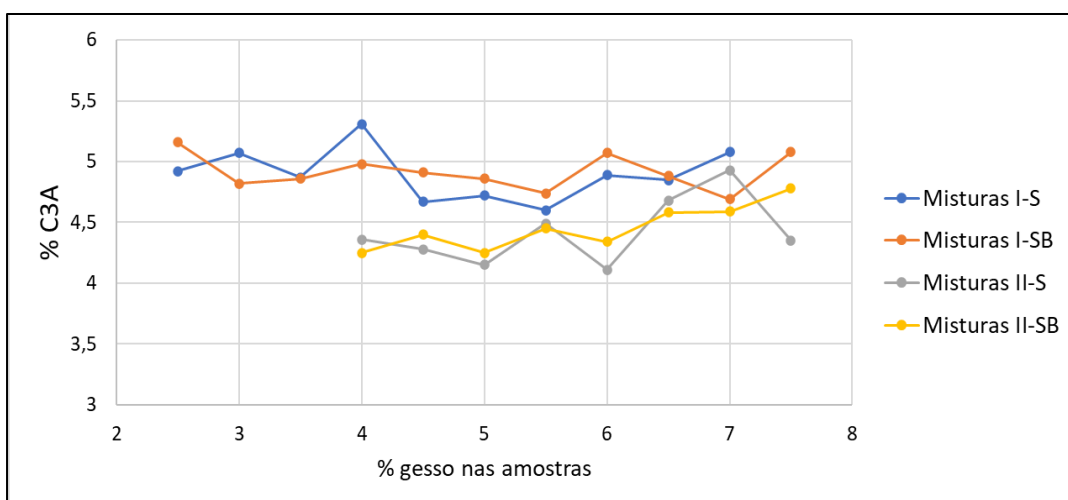


Figura 4.8 - Percentagem de C3A para as várias amostras de gesso

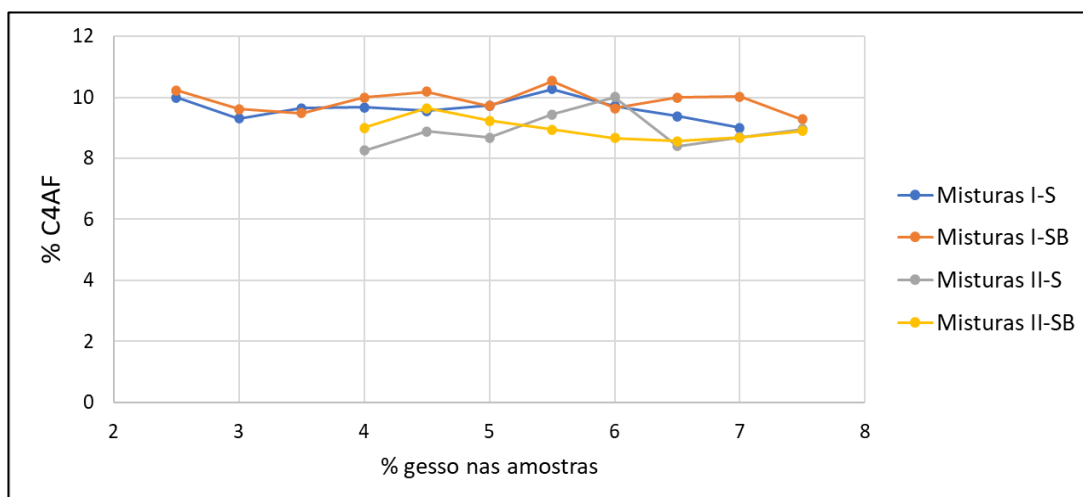


Figura 4.9 - Percentagem de C4AF para as várias amostras de gesso

Pela figura 4.6, percentagem de C3S para as várias misturas, existem dois patamares bem evidentes. As misturas do tipo I (clínquer + gesso Sogerela/Secil-Britas) encontram-se com teores deste mineral na gama dos 64% a 69%, já as misturas do tipo II (clínquer + gesso Sogerela/Secil-Britas + filler) apresentam teores entre os 55% a 58%, no que resulta num decréscimo das resistências mecânicas à compressão como ilustrado na tabela 4.20. O C3S é responsável por conferir resistência inicial ao cimento, e as amostras do tipo II que incluem menos teor deste mineral têm menos resistência, visto que a quantidade de clínquer nestas amostras era bastante inferior à quantidade de clínquer das amostras do tipo I.

Pode ver-se pelos resultados das figuras 4.6 e 4.7 que o teor de alite reduziu das amostras do tipo I para o tipo II, pois como a quantidade de clínquer nesta mistura era inferior (apenas 88% da mistura) não contrairam em tanta quantidade o teor de  $SO_3$  do clínquer e por sua vez o seu rácio em alite é inferior.

Pelo mesmo motivo, menos quantidade de clínquer nas misturas do tipo II, os restantes minerais (C2S, C3A e C4AF) estão relativamente em inferioridade às misturas de clínquer com gesso (inferioridade pouca significativa).

#### **4.4 Estudo da influência da granulometria nas resistências mecânicas**

Como a finura das partículas é uma característica com influência nas resistências mecânicas, todas as amostras foram analisadas pelo aparelho de granulometria, Malvern Mastersizer e ainda foi feito o resíduo de peneiração para o peneiro de 32  $\mu m$  em todas as amostras.

O resultado do resíduo de peneiração com o peneiro 32  $\mu m$  deu resultados idênticos para todas as amostras, tanto para o tipo I como para o tipo II.

Na figura 4.10 está ilustrado o comportamento em termos de resíduo pelo peneiro 32  $\mu\text{m}$  em função da percentagem de gesso.

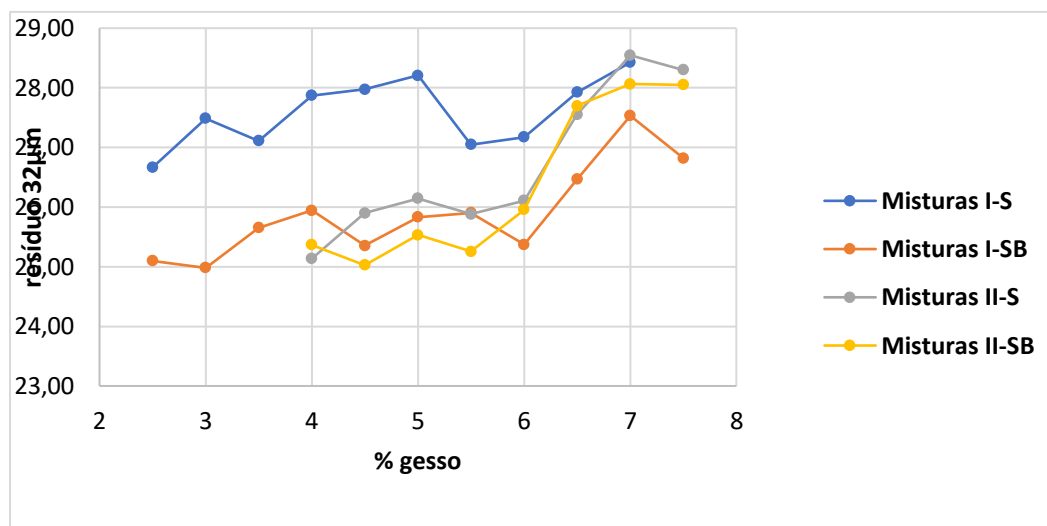


Figura 4.10 - Percentagem de resíduo 32  $\mu\text{m}$  em função da percentagem de gesso

Constata-se que as amostras contendo gesso Sogerela (misturas I-S e II-S) despertam maiores quantidades de resíduo de peneiração, contudo as misturas do tipo I com clínquer e gesso Sogerela despertam especial atenção devido ao alto resíduo para percentagens entre 2,5% a 6% de gesso comparativamente às restantes amostras.

É de notar também um aumento significativo de resíduo a partir dos 6% de gesso. Este facto pode ser explicado pelo facto das amostras superiores a 6% terem sido produzidas mais adiante e não na mesma semana que as restantes amostras. Assim, com o passar do tempo, tanto o clínquer como o gesso podem ter adquirido grânulos de maiores dimensões devido à humidade do laboratório ou devido a outros fatores externos, como ineficácia no armazenamento dos produtos.

Contudo, são valores expetáveis para amostras feitas em laboratório, já que o processo de moagem a nível laboratorial é de difícil controlo, pois os meios para moer o clínquer e os gessos são mais irregulares e menos eficazes que a nível industrial.

Por fim, no âmbito da granulometria, vai ser exibido o comportamento granulométrico de uma só amostra de cada uma das misturas de cimento, dado que não há necessidade de falar de todos os ensaios porque um ensaio por mistura é suficiente para caracterizar todas as amostras daquele tipo de cimento. A amostra escolhida foi a dos 4%, contudo no Anexo C são apresentadas todas as outras análises de granulometria através do Malvern para as restantes amostras.

Perante a curva granulométrica de distribuição bimodal, notasse um aumento relativo do segundo pico, na ordem do 40  $\mu\text{m}$ , levando a argumentar que o gesso Sogerela apresentava uma granulometria perto do segundo pico, tendo assim aumentado a quantidade de partículas por volta do mesmo. Também para as misturas do tipo II, mas com gesso Secil-Britas há um aumento do segundo pico na ordem dos 40  $\mu\text{m}$ , aumento esse vindo da adição de gesso Secil-britas.

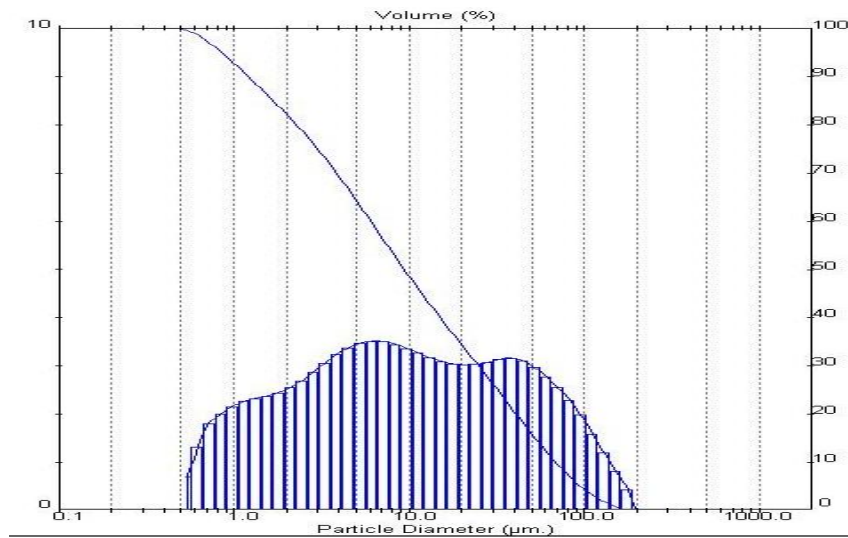


Figura 4.11 - Distribuição Granulométrica da amostra 126989 (4% gesso Sogerela + clínquer)

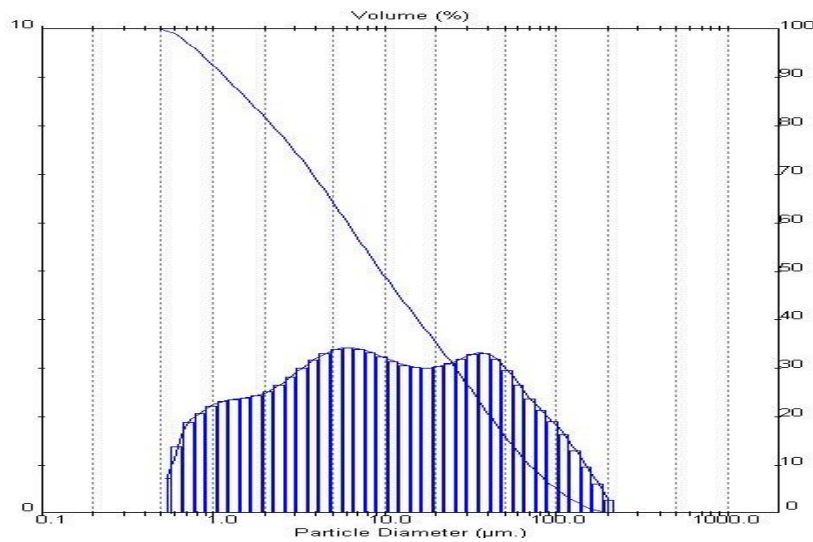


Figura 4.12 - Distribuição Granulométrica da amostra 127797 (4% gesso Secil-Britas + clínquer)

Nas seguintes figuras (figura 4.13 e 4.14) será apresentado a distribuição granulométrica de duas misturas do tipo II, uma com gesso Sogerela, clínquer e filler e a outra com gesso Secil-Britas, clínquer e filler.

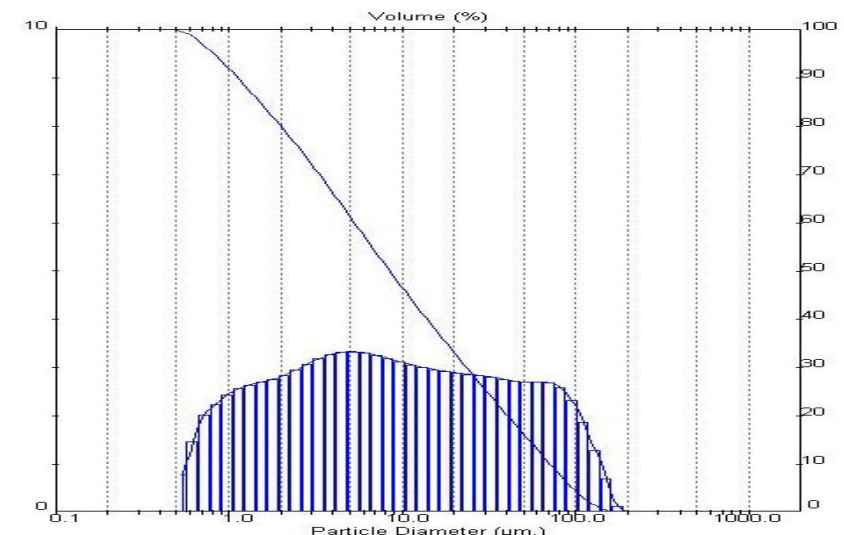


Figura 4.13 - Distribuição Granulométrica da amostra 128284 (4% gesso Sogerela + clínquer + filler)

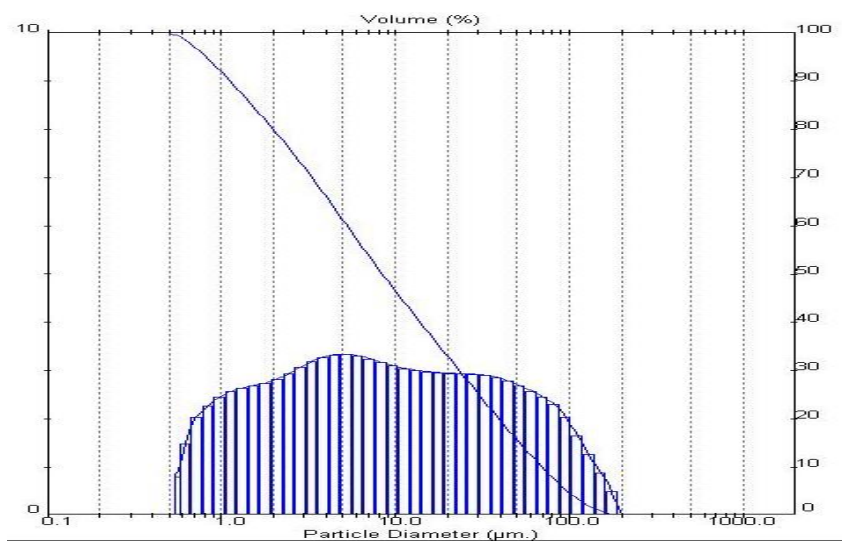


Figura 4.14 - Distribuição Granulométrica da amostra 128799 (4% gesso Secil-Britas + clínquer + filler)

Esta curva contém a ser bimodal, contudo o seu conteúdo reflete num erro de mistura da amostra ou erro do aparelho, pois deveria obter-se uma curva granulométrica bimodal, com certa parte do filler a favorecer o pico por volta dos 5 µm, uma vez que este material é um material com elevada finura.

O mesmo se sucede para a amostra 128799 do tipo II, que contém visivelmente 1 pico nos 5 µm fruto da adição de filler (figura 4.14).

Pode constatar-se que todas as curvas de granulometria apresentam sensivelmente 1 pico mais acentuado e outro mais disfarçado, ou então dois picos distintos. Por este motivo é possível averiguar que a granulometria das misturas de cimento contém mais que um pico devido à variabilidade do diâmetro dos grãos de cada constituinte do cimento, sendo que esta variabilidade do cimento é habitual devido às diferenças de tamanho de grão entre as várias matérias que o constituem.

As amostras de cimento apresentam-se relativamente todas com um pico nos 7  $\mu\text{m}$  (partículas mais finas) e o outro pico por volta dos 40  $\mu\text{m}$  (partículas mais grossas).

# 5 CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

## 5.1 Conclusões do estudo

Nos dias de hoje, a investigação serve de estudo para resolver e/ou otimizar os processos industriais. Deste modo, esta dissertação apoia o estudo das matérias-primas do cimento, na produção do clínquer (maior constituinte do cimento) e na formulação dos cimentos. Com base no estudo e compreensão de todo o processo de fabrico do cimento, esta tese baseia-se na otimização da adição de gesso no cimento, sendo que o principal objetivo é a obtenção da maior resistência à compressão e posteriormente saber qual o seu teor em  $SO_3$  que maximiza a resistência. O  $SO_3$  provem da adição de gesso e tem como principais características o controlo do tempo de presa e o aumento de resistência a partir de uma certa quantidade de enxofre.

Os resultados obtidos vão de encontro com a literatura, com percentagens de  $SO_3$  entre os 2,90% a 3,26% para estes tipos de cimento, estas percentagens que otimizam as resistências à compressão. Foram utilizados dois fornecedores de gesso, Sogerela e Secil-Britas, cujas amostras utilizadas tinham respetivamente 35,80% e 28,75% de trióxido de enxofre, e por esse motivo é esperado que nas amostras onde se utiliza gesso Sogerela a percentagem de gesso adicionada para potencializar a resistência seja menor.

Assim, para o tipo I de cimento, que contém apenas clínquer e gesso, tem-se uma otimização na casa dos 6% de gesso, 3,26% em teor de  $SO_3$ , para as amostras de clínquer com gesso Sogerela. Já para as amostras contendo clínquer e gesso Secil-Britas a otimização é nos 6,5% de gesso, 3,14% em  $SO_3$ . Este teor de 6% e 6,5% de gesso (valores que otimizam a adição do gesso) foi coerente para as várias idades (2, 7 e 28 dias de hidratação), levando a uma melhor análise destes cimentos.

Para os cimentos do tipo II - cimentos com clínquer, gesso e filler, chegou-se à conclusão de que apresentavam comportamentos discrepantes para as várias idades. Como os sulfatos têm mais interferência na força às idades precoces, foi a análise aos 2 dias de hidratação que deu resposta à otimização em termos do quantia de gesso a ser adicionado. Para as amostras de clínquer, gesso Sogerela e filler obteve-se uma potencialização nos 6% de adição, com um teor de  $SO_3$  de 3,15%. Para as amostras constituídas por clínquer, gesso Secil-Britas e filler esta percentagem foi de 6,5% em gesso, com um valor de  $SO_3$  de 2,90%.

Tem-se então 4 valores de teores de  $SO_3$  que potenciam as resistências mecânicas à compressão: 3,26%; 3,14; 3,15% e 2,90%. Estes valores encontram-se todos dentro do conjunto esperado e adequado para estes tipos de cimento.

Realçar também que as amostras do tipo I (sem o filler) concederam maiores valores de resistência à compressão em todas as idades, porque se encontra numa quantidade tal que leva à redução significativa da percentagem dos minerais do clínquer que mais contribuem para o desenvolvimento das resistências mecânicas.

## 5.2 Desenvolvimentos futuros e melhorias

Para posterior continuação deste estudo, ou para complementar parte deste estudo, há certas análises que se poderiam fazer para obtenção de mais conclusões:

- Investigar a variação dos tempos de presa, expansibilidade e o calor de hidratação para as várias amostras de cimento, interligando depois com a quantidade de enxofre que estas mesmas amostras continham.
- Avaliar a influência das diferentes formas hidratadas do gesso nas resistências mecânicas, havendo uma procura das melhores constituições do gesso que possam garantir uma otimização na resistência à compressão.
- Averiguar as porções dos principais minerais do cimento e do clínquer: verificar qual a melhor proporção para obtenção de melhores resistências entre C3A/C4AF e C3S/C2S (diferentes composições do clínquer).
- Estudar a diferente granulometria dos materiais para obtenção de resistências, usando as mesmas matérias, mas com diferente granulometria para se estudar qual a melhor finura que dá lugar a altas resistências no cimento.

# REFERÊNCIAS

## BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Coutinho, J. S. (2006). *Materiais de Construção 2*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - FEUP
- [2] Coutinho, A. S. (1998). *Fabrico e propriedades do Betão: Propriedades das matérias-primas. (5ª edição)*. Lisboa: Laboratório de Engenharia Civil de Lisboa
- [3] Lucas, A. (2000). *Acção de Formação; Processo de Fabrico - Moagem de Cimento*. (Trabalho original publicado em 2000)
- [4] Bye G., Struble L., Livesey P., (2011) *Portland Cement* (3ª edição). ICE Publishing. [www.icevirtuallibrary.com](http://www.icevirtuallibrary.com)
- [5] Menino A. *Otimização de Resistências Mecânicas do Cimento com base nas suas Características Químicas e Mineralógicas*. (2015). Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa.
- [6] Hewlett, P. C., e Liska, M. (2019). *Lea's chemistry of cement and concrete* (5ª edição). Elsevier Ltd. [www.elsevier.com/permissions](http://www.elsevier.com/permissions)
- [7] Barbosa, W., & Portella, K. F. (2019). Synthesis and characterization of mineral phases C3S, C2S, C3A and C4AF for use in Portland cement. *Cerâmica*, 65(373), 54–62. <https://doi.org/10.1590/0366-69132019653732460>
- [8] Winter, N. B. (2009). *Understanding Cement An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete* (1ª edição). WHD Microanalysis Consultants. [www.understanding-cement.com](http://www.understanding-cement.com)
- [9] Barbosa A.A., Ferraz A.V., Santos G.A., (2014). *Caracterização química e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe*. *Cerâmica* 60 (356), 501-508. doi:10.1590/S0366-69132014000400007
- [10] Rafael C. (2019). *Influência do uso de filler calcário como material cimentício suplementar nas propriedades de fratura de pastas de cimento*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- [11] Senff L., Folgueras M. V., Hotza D. (2005). Hidratação do cimento cp v ari-rs: influência da água nas reações de hidratação.
- [12] Mohammed S., e Safiullah O. (2018). Optimization of the SO<sub>3</sub> content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties. *Materiais de Construção e Construção*. 164() 362–370. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.218>

- [13] Zajac M., Rossberg A., Le Saout G., Lothenbach B. (2014). Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. *Cement & Concrete Composites*, 46 () 99-108. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007>
- [14] Taylor, H. F. W. (1997). *Cement Chemistry* (2ª edição). Thomas Telford Publishing.
- [15] LECO (2003). *CS-200 Carbon/Sulfur Determinator*. LECO corporation. Manual de Instrução do Forno de Indução
- [16] LECO (2010). *CS-200/C-200/S-200/WC-200 Consumables & Spare Parts Reference Card*. LECO corporation. United States e Canadá. Manual de peças e valores padrão do Forno de Indução
- [17] Integrated systems for particle sizing particle sizing. Malvern Panalytical (2022). Disponível em : [www.malvern.co.uk/ms2000](http://www.malvern.co.uk/ms2000) Acedido a 17/07/2022.
- [18] Panalytical, Malvern. “Espalhamento de Luz Dinâmico DLS.” [Malvernpanalytical.com](http://Malvernpanalytical.com), 2022, [www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering](http://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering). Acedido a 30 setembro 2022.
- [19] Rocha A. S., Nunes R. M., Hirsch, T. K. (2009). Comparison between X-ray diffraction and hole-drilling for measuring residual stresses in cylindrical bars. *Materia (Rio de Janeiro)*, 14(3), 965–976. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762009000300008>
- [20] Gómez-Zamorano, L. Y., García-Guillén, G., Acevedo-Dávila, J. L. (2015). Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland com substituições de escória granulada de alto forno, cinza volante e metacaulim: efeito da utilização de dois aditivos superplastificantes. *Revista ALCONPAT*, 5(3), 203-218. <http://www.revistas-conacyt.unam.mx/alconpat/index.php/RA>
- [21] Maria S., Elizeu A., Didoné J. (2011). Universidade federal de santa maria centro de ciências rurais departamento de solos programa de pós-graduação em ciência do solo. Técnica a Laser pra descrição do tamanho das partículas. [http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/FisicaSolo/SEM\\_granulometria\\_laser.pdf](http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/FisicaSolo/SEM_granulometria_laser.pdf)
- [22] Riccardo S., Raffaele C., Giuseppe F., Fortunato Z. (1991). Relationship between gypsum content, porosity and strength in cement. *Cement and concrete research* 21(1), 120-126. doi:10.1016/0008-8846(91)90038-j
- [23] Yamashita, M., Tanaka, H., Sakai E., Tsuchiya K. (2019). Mineralogical study of high SO<sub>3</sub> clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln. *Construction and building materials*, 217(), 507-517. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.05.098
- [24] Irassar E.F., Violini D., Rahhal V.F., Milanesi C., Trezza M.A., Bonavetti V.L. (2011) Influence of limestone content, gypsum content and fineness on early age properties of Portland limestone cement produced by inter-grinding. *Cement and concrete research*, 33(2), 192-200. doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.10.001
- [25] Sayed H., Roger L., Toufic R. (2011). Influence of the clinker SO<sub>3</sub> on the cement characteristics. *Cement and concrete research*, 41(8), 913 - 919. doi:10.1016/j.cemconres.2011.04.015

- [26] Winnefeld, F., Lothenbach, B., Figi, R., Rytz, G., e Plötze, M. (2005). A influência de diferentes sulfatos de cálcio na hidratação do cimento Portland - um estudo prático. Em *Ciência de Materiais ZKG internacional* (Vol. 58, Issue 3).
- [27] Padovani, D., & Magistri, M. (2008). Improvement of mechanical strengths by the use of grinding aids: optimization of sulphate content in cement. In *15th Arab International Cement Conference and Exhibition*, Cairo.
- [28] Recchi, P., Magistri, M., Lo Presti, A., & Cerulli, T. (2011). Influences of the type and amount of calcium sulphate on the reactivity of alkanolamine-based set accelerators/strength improvers. In *13th International Congress on the Chemistry of Cement ICCC: Conference Proceedings*.
- [29] Magistri, M., Recchi, P., & Forni -Mapei, P. (2011). "Optimization in the use of cement additives: effect of gypsum dehydration on the reactivity of performance enhancers" Mapei SpA, Milan, Italy.
- [30] Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., Scrivener K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research* 38(6), 848-860. doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.002
- [31] Lawrence P., Cyr M, Ringot E (2003). Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research* , 33(12), 1939-1947. doi:10.1016/s0008-8846(03)00183-2
- [32] Sprung, S. (1991). Assessment of the suitability of limestone for producing Portland limestone cement (PKZ). *ZKG (Zement-Kalk-Gips) International*, 1, 43-49.
- [33] Ellerbrock, H. G., Sprung, S., & Kuhlmann, K. (1990). Distribuição do tamanho das partículas e propriedades do cimento. *ZKG (Zement-Kalk-Gips) International*, 43(1), 13-19.

# ANEXOS

## Anexo A – Tabelas complementares da NP EN 197-1 2012

### Anexo A.1 – Os 27 cimentos correntes

Tabela A.1 – Os 27 produtos da família dos cimentos correntes (NP EN 197-1 2012)

Tipos principais	Notação dos 27 produtos (tipos de cimentos corrente)		Composição (percentagem em massa)											
			Constituintes principais										Constituintes adicionais minoritários	
			Clínquer K	Escória de alto-forno S	Sílica de fumo D	Pozolana		Cinza volante		Xisto cozido T	Calcário			
						Natural P	Natural calcionada 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 de 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 de Portland composto	CEM II/A-M	80-88	12 - 20										0-5
		CEM II/B-M	65-79	21 - 35										0-5
	CEM III	Cimento de alto-forno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CEM III/B			20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM III/C			5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cimento pozolânico	CEM IV/A	65-89	-	11-35						-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55						-	-	-	0-5
CEM V	Cimento Composto	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	31-49			-	-	-	-	0-5	

## Anexo A.2 – Os 7 cimentos resistentes aos sulfatos

Tabela A.2 – Os 7 produtos da família dos cimentos resistentes aos sulfatos (NP EN 197-1 2012)

Tipos principais	Notação dos 7 produtos (tipos de cimentos correntes resistentes aos sulfatos)		Composição (percentagem em massa)				
			Constituintes principais				Constituintes adicionais minoritários
			Clínquer K	Escória de alto-forno S	Pozolana natural P	Cinza volante siliciosa V	
CEM I	Cimento Portland resistente aos sulfatos	CEM I -SR 0 CEM I - SR 3 CEM I – SR 5	95 - 100	-	-	-	0 - 5
CEM III	Cimento de alto-forno resistente aos sulfatos	CEM III/B-SR	20 – 34	66 - 80	-	-	0 - 5
		CEM III/C-SR	5 – 19	81 – 95	-	-	0 - 5
CEM IV	Cimento pozolânico resistente aos sulfatos	CEM IV/A-SR	65 - 79	-	21 - 35		0 - 5
		CEM IV/B-SR	45 – 64	-	36 - 55		0 - 5

Na tabela A.1 estão representados os 27 produtos da família dos cimentos correntes e as respetivas percentagem em massa da composição de todos estes cimentos.

Nesta tabela A.2 encontram-se representados os 3 tipos de cimento resistentes aos sulfatos. É de notar que o CEM I, dos constituintes principais, contém apenas clínquer, o CEM III contém clínquer em pequena percentagem e o restante é escória de alto-forno e o CEM IV contém clínquer, pozolana natural e cinza volante siliciosa.

## Anexo B – Massa a pesar no ensaio de Permeabilidade

Tabela B.1 – Massa volumica e respetiva quantidade de cimento/clínquer a pesar (medição de Blaine Digital)

Massa volúmica (g/cm <sup>3</sup> )	Massa a pesar
2,95	2,698
2,96	2,707
2,97	2,716
2,98	2,725
2,99	2,734
3,00	2,744
3,01	2,753
3,02	2,762
3,03	2,771
3,04	2,780
3,05	2,789
3,06	2,798
3,07	2,808
3,08	2,817
3,09	2,826
3,10	2,835
3,11	2,844
3,12	2,853
3,13	2,862
3,14	2,872
3,15	2,881
3,16	2,890
3,17	2,899
3,18	2,908
3,19	2,917
3,20	2,926

Esta tabela era usada para fazer os ensaios de finura/blaine, partindo-se do princípio que a densidade do tipo de cimento era conhecida e assim obtia-se a respetiva massa a pesar desse mesmo cimento.

## Anexo C – Curvas Granulométricas dos Cimentos

### Anexo C.1: Tipo I - clínquer + gesso Secil-Britas

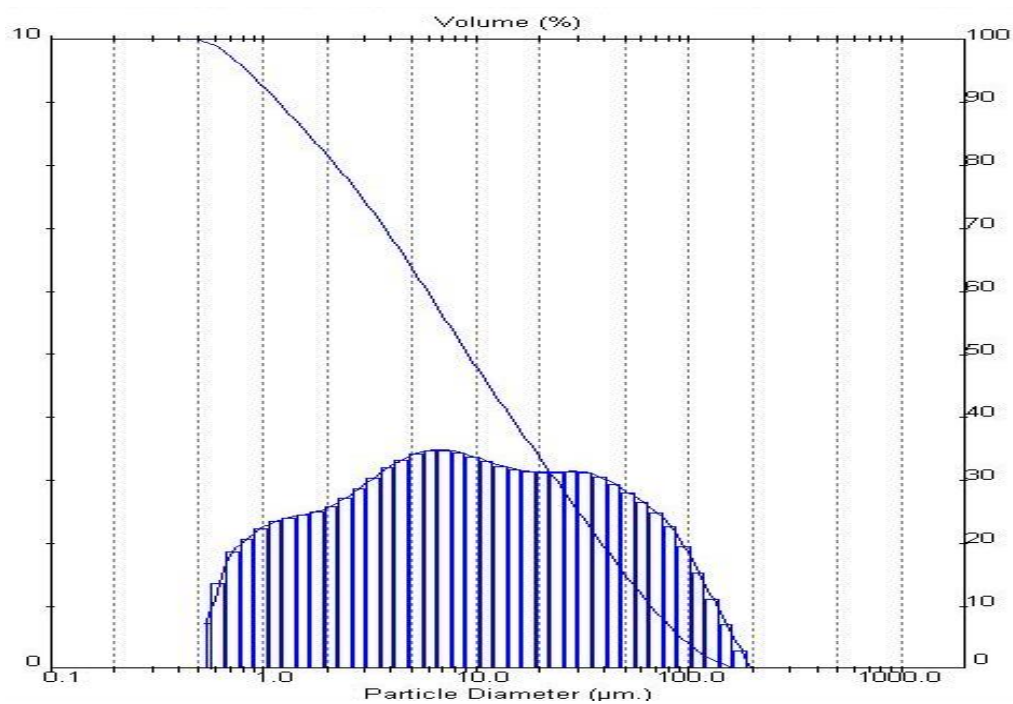


Figura C1.1 – Curva Granulométrica da Amostra 128076

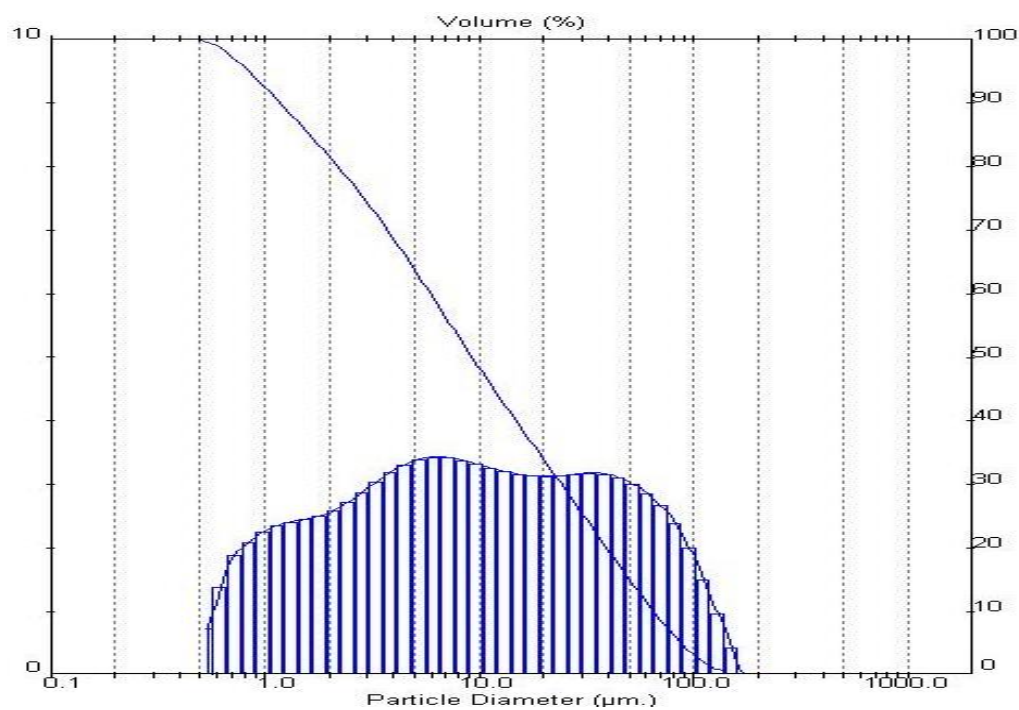


Figura C1.2 – Curva Granulométrica da Amostra 127801

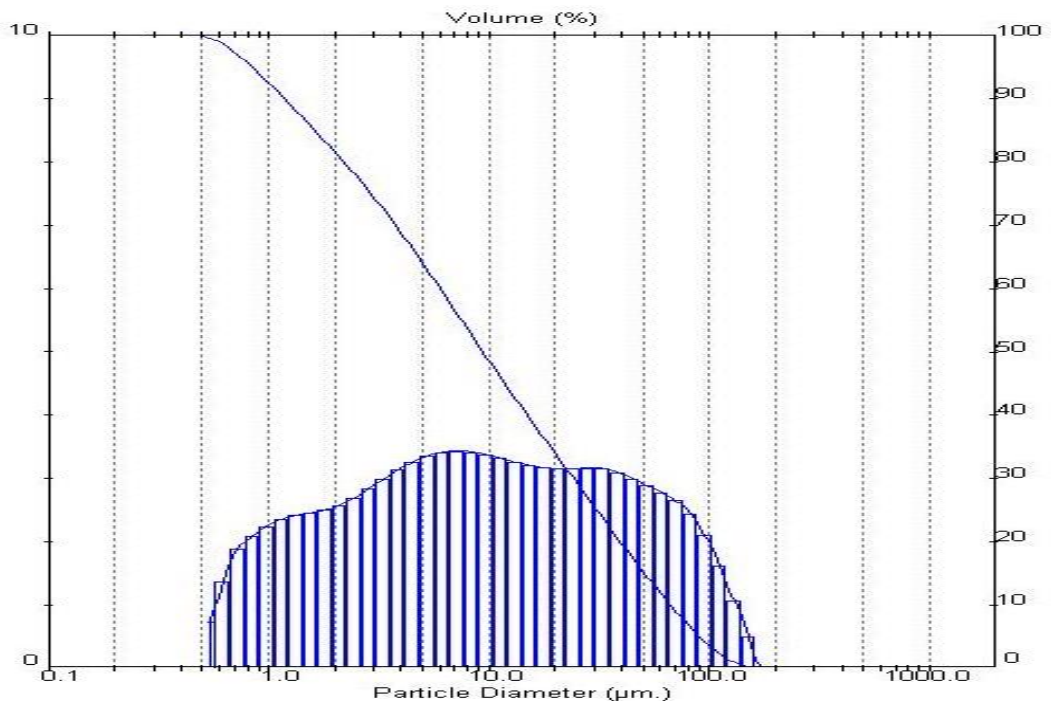


Figura C1.3 – Curva Granulométrica da Amostra 129162

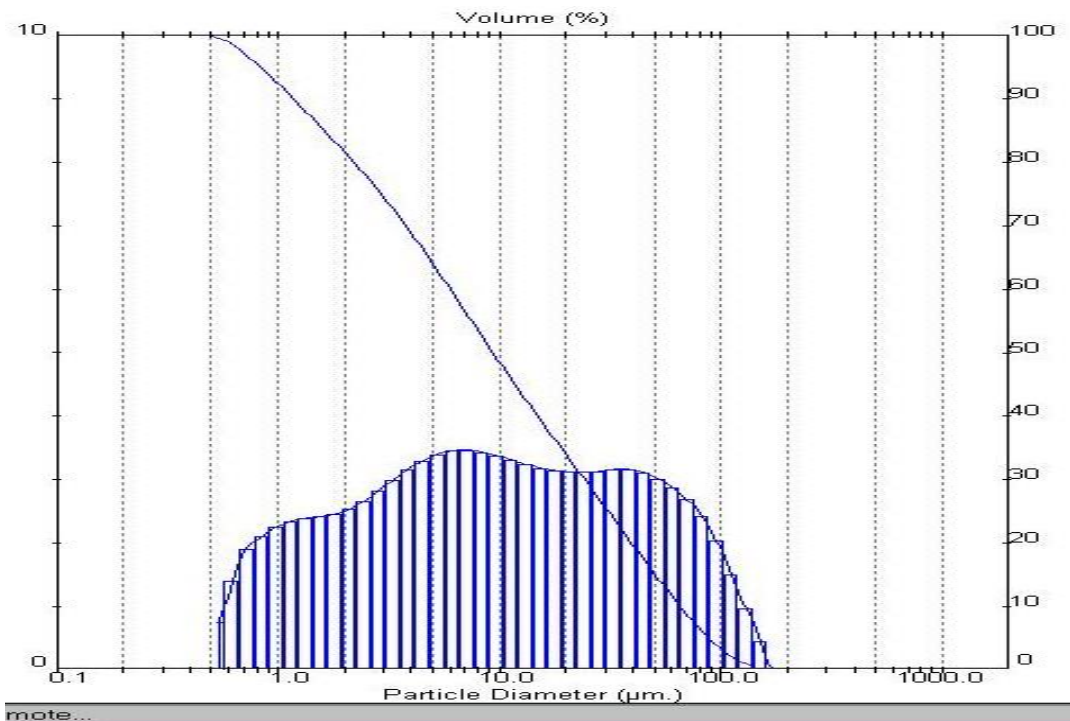


Figura C1.4 – Curva Granulométrica da Amostra 127478

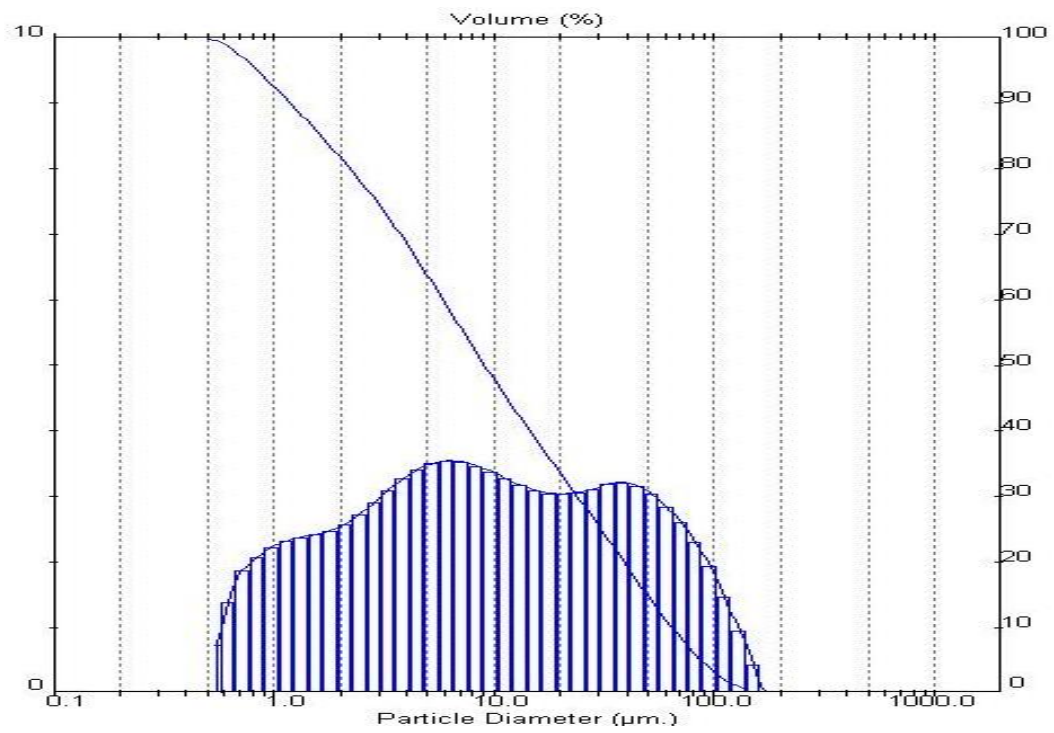


Figura C1.5 – Curva Granulométrica da Amostra 127479

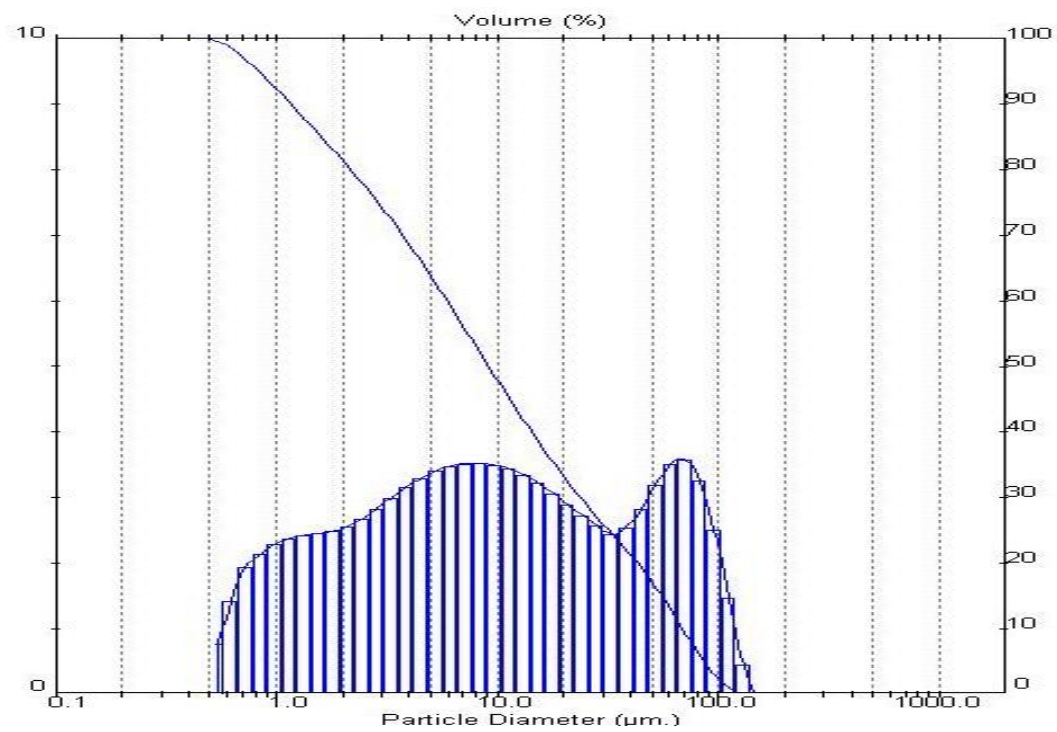


Figura C1.6 – Curva Granulométrica da Amostra 127796

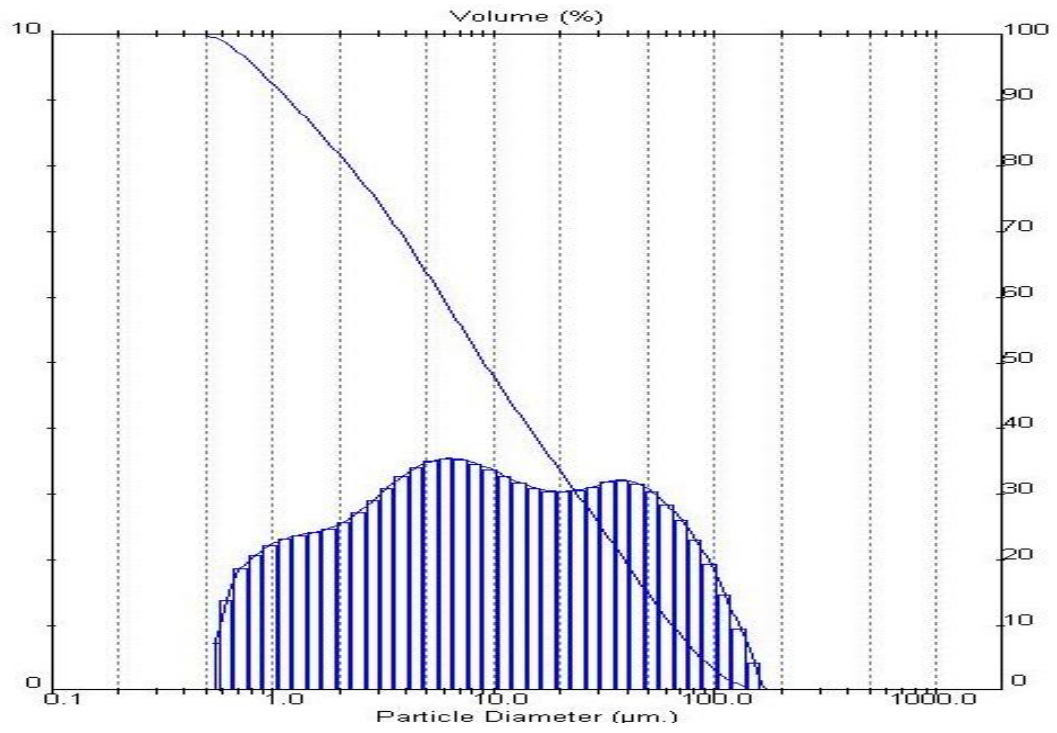


Figura C1.7 – Curva Granulométrica da Amostra 127799

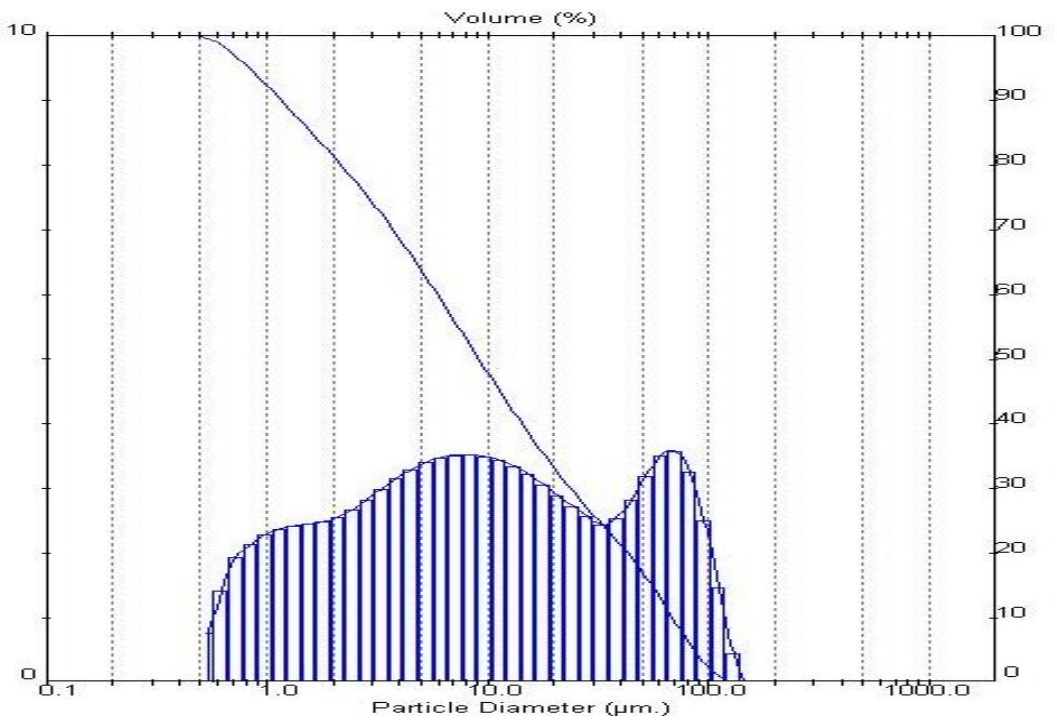


Figura C1.8 – Curva Granulométrica da Amostra 127798

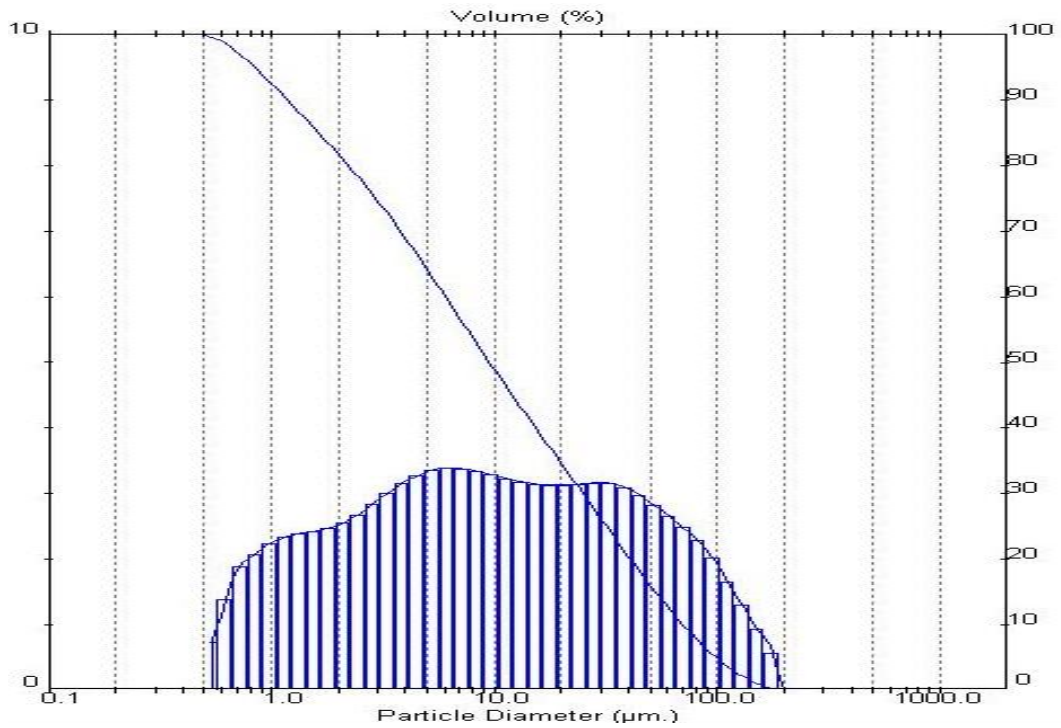


Figura C1.9 – Curva Granulométrica da Amostra 127800

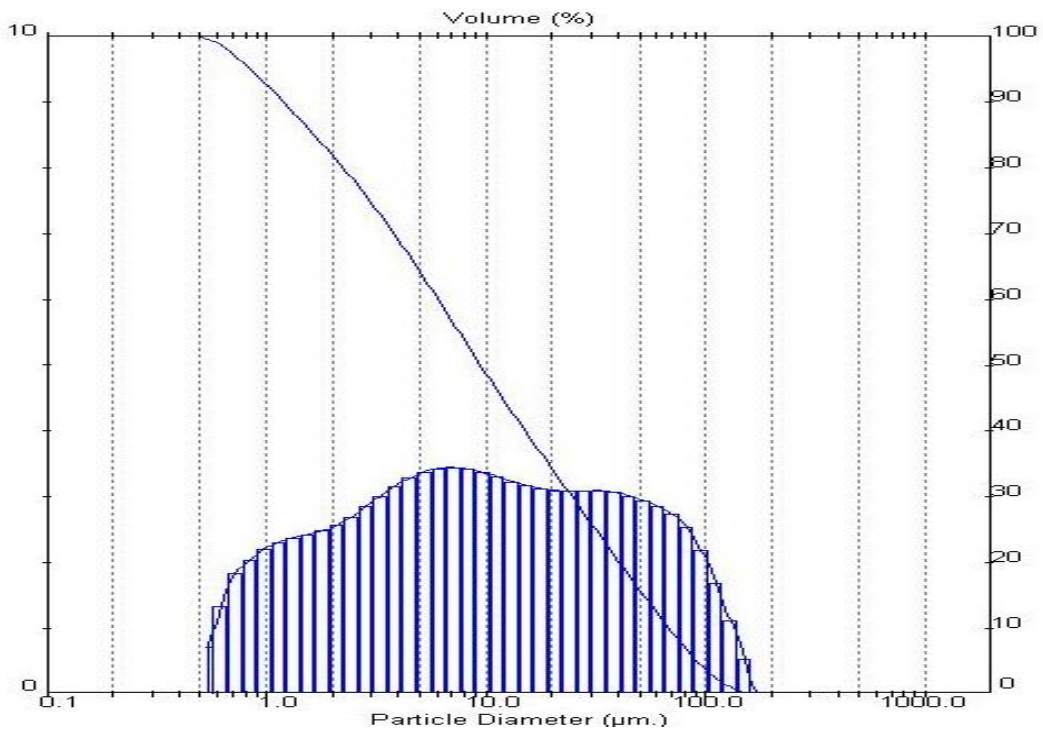


Figura C1.10 – Curva Granulométrica da Amostra 128077

Nestas amostras, as duas amostras que se encontram alteradas em relação às outras é a amostra 127796 e 12798. Estas diferenças devem-se sobretudo a erros na preparação das amostras como a erros de medição na máquina de granulometria.

## Anexo C.2: Tipo I - clínquer + gesso Sogerela

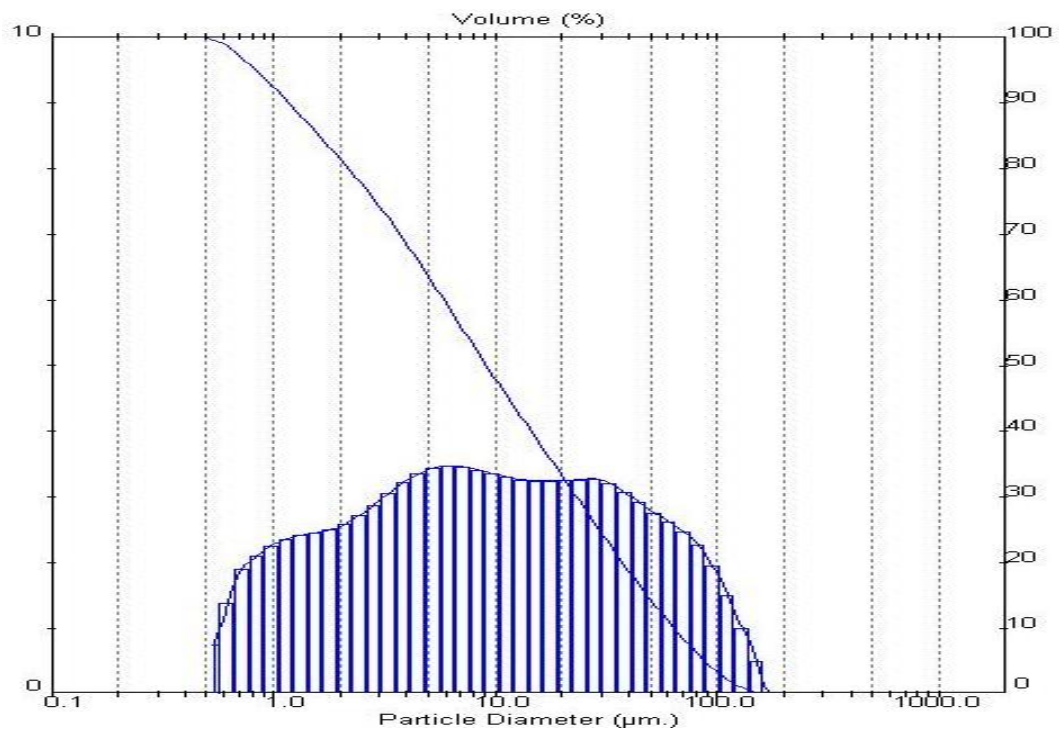


Figura C2.1 – Curva Granulométrica da Amostra 127283

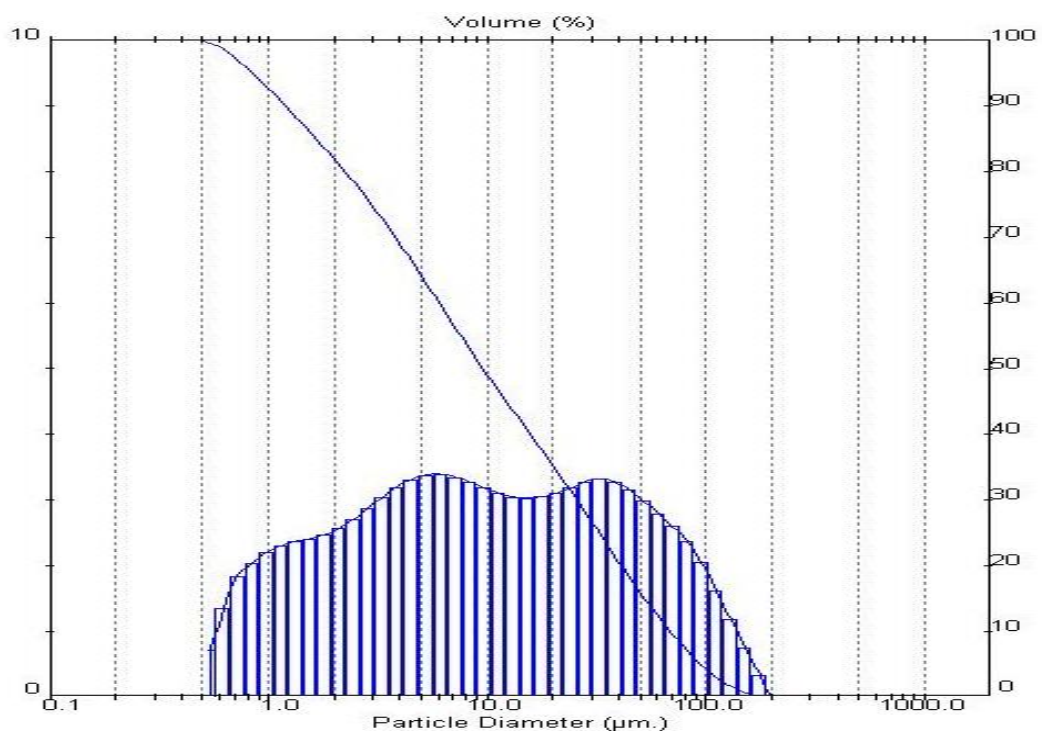


Figura C2.2 – Curva Granulométrica da Amostra 128062

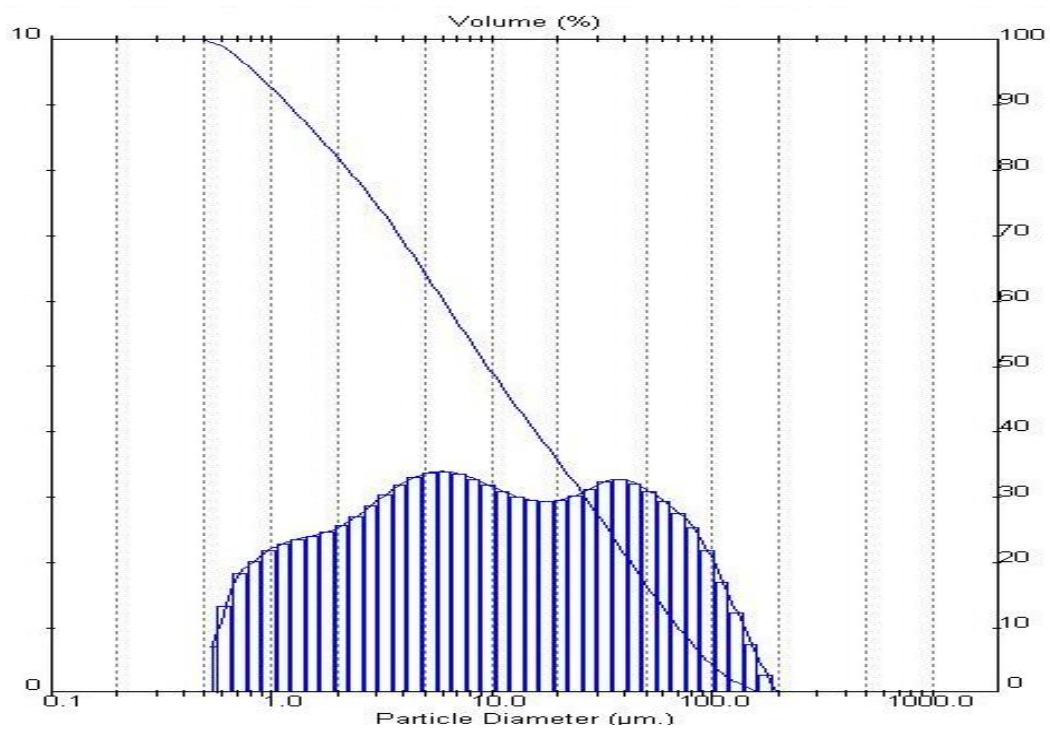


Figura C2.3 – Curva Granulométrica da Amostra 128075

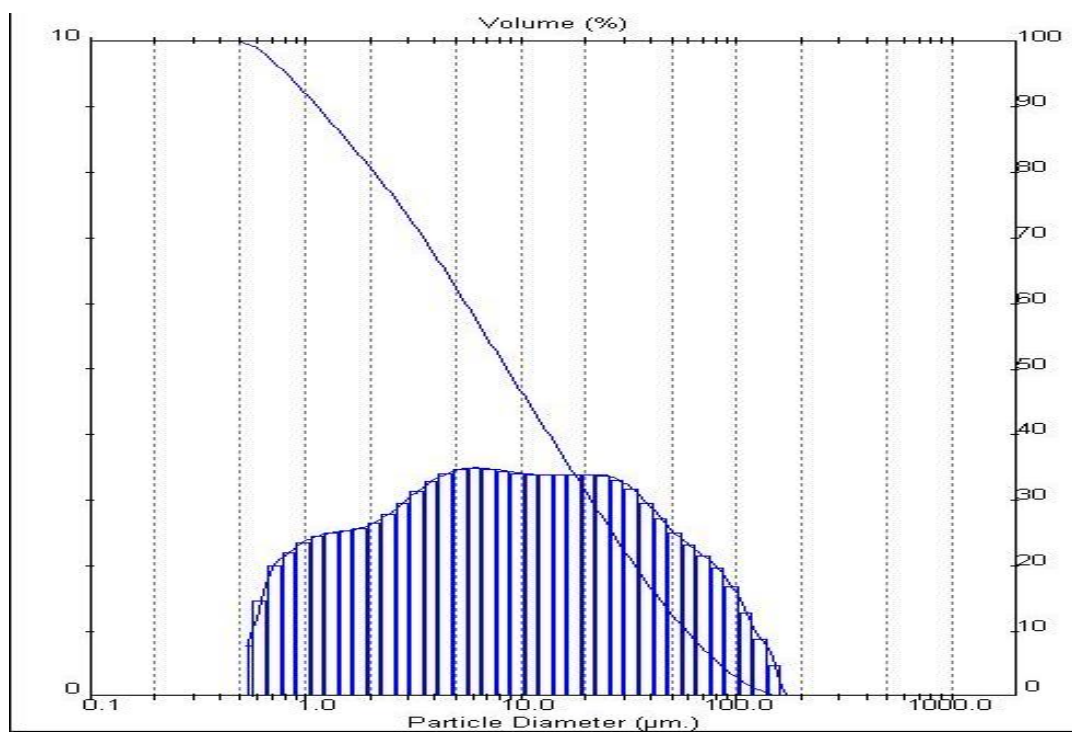


Figura C2.4 – Curva Granulométrica da Amostra 126986

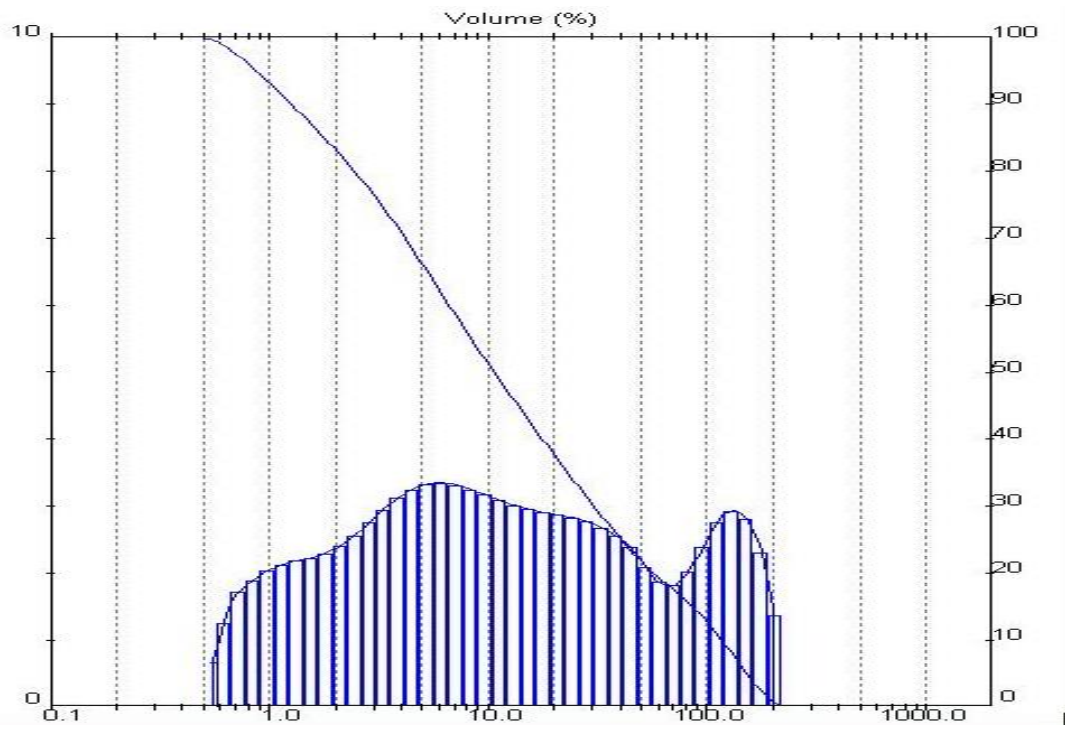


Figura C2.5 – Curva Granulométrica da Amostra 126987

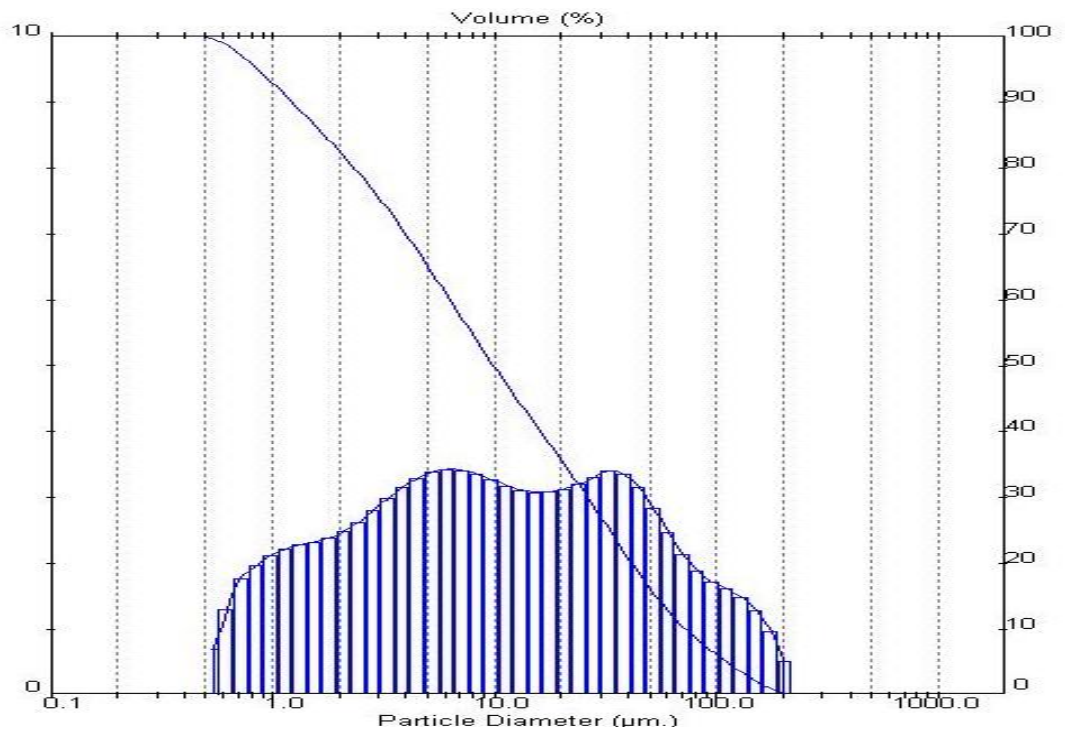


Figura C2.6 – Curva Granulométrica da Amostra 127282

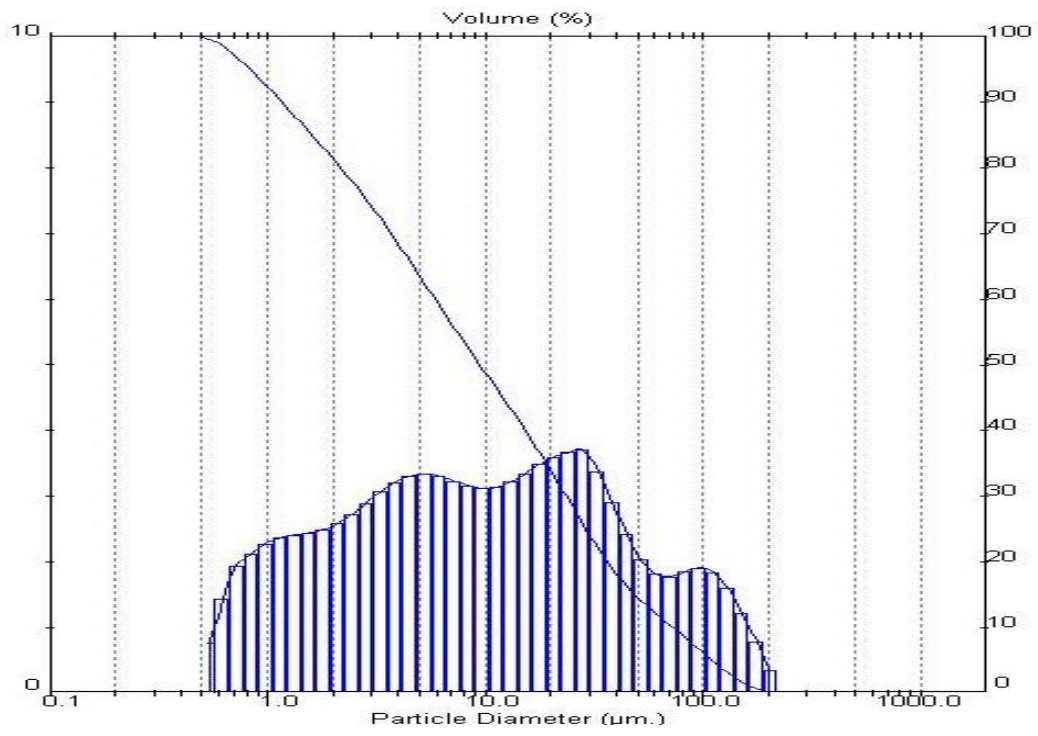


Figura C2.7 – Curva Granulométrica da Amostra 127280

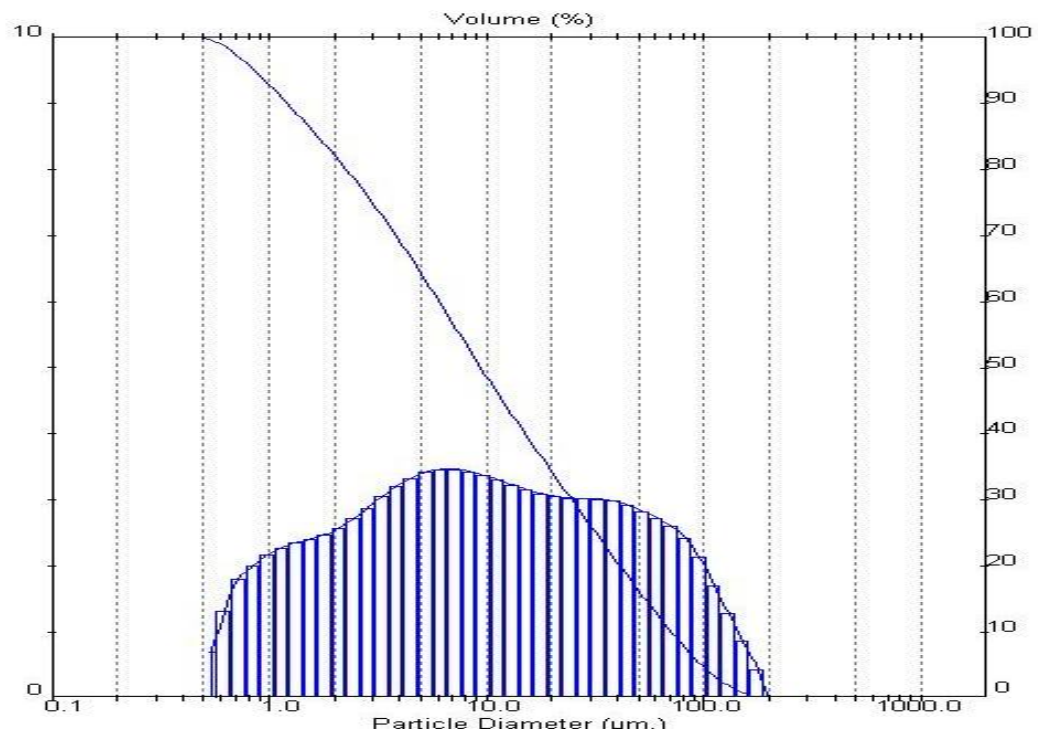


Figura C2.8 – Curva Granulométrica da Amostra 127281

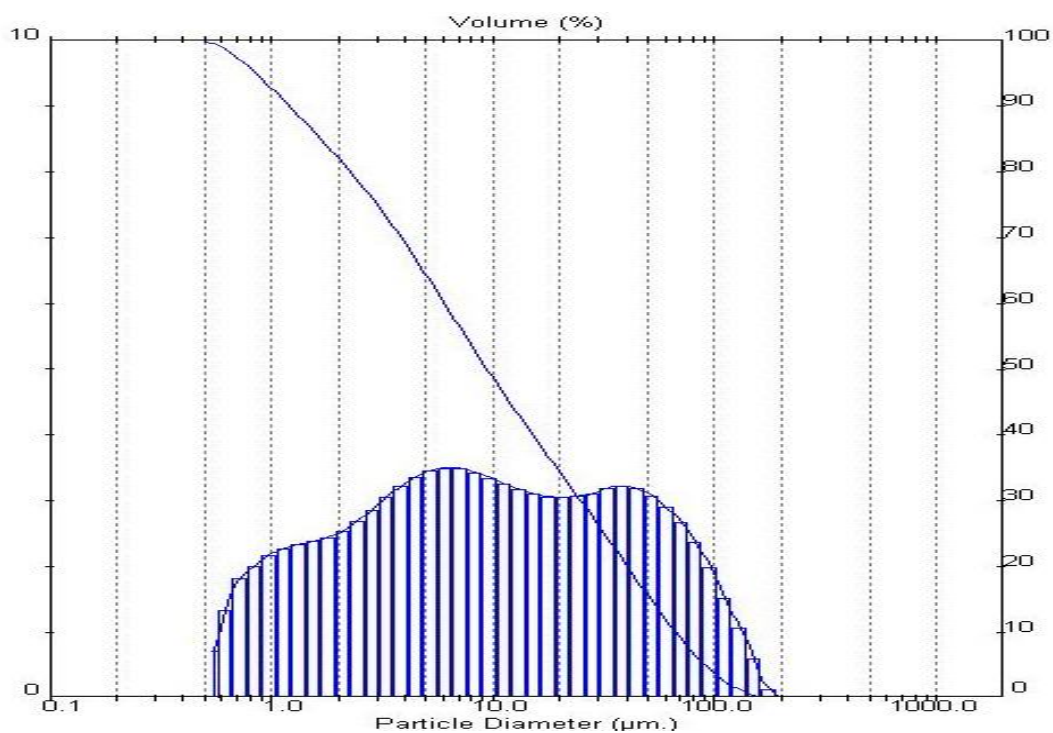


Figura C2.9 – Curva Granulométrica da Amostra 126988

Já em relação às amostras de clínquer com gesso sogerela, estas amostras apresentaram-se em grande desacordo umas com as outras, mostrando que o gesso Sogerela poderá ter uma granulometria mais díspar do que seria suposto.

Estes resultados, muito diferentes uns dos outros também se devem com certeza a erros de leitura e cálculo do aparelho.

### Anexo C.3: Tipo II - clínquer + gesso Secil-Britas + filler

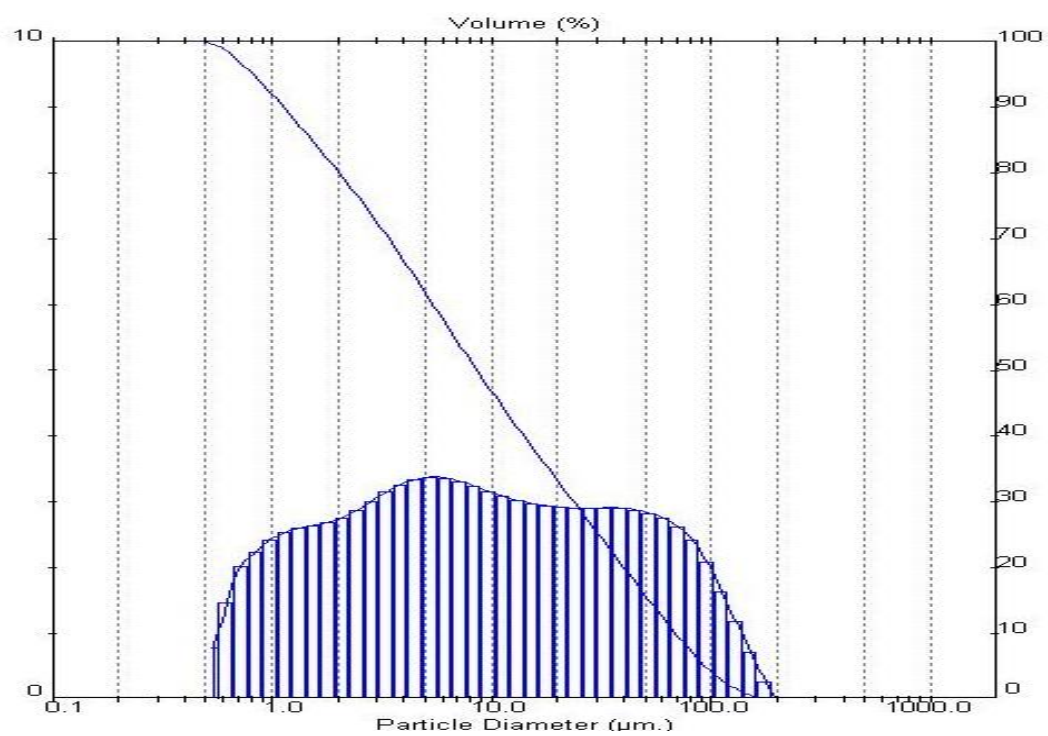


Figura C3.1 – Curva Granulométrica da Amostra 129330

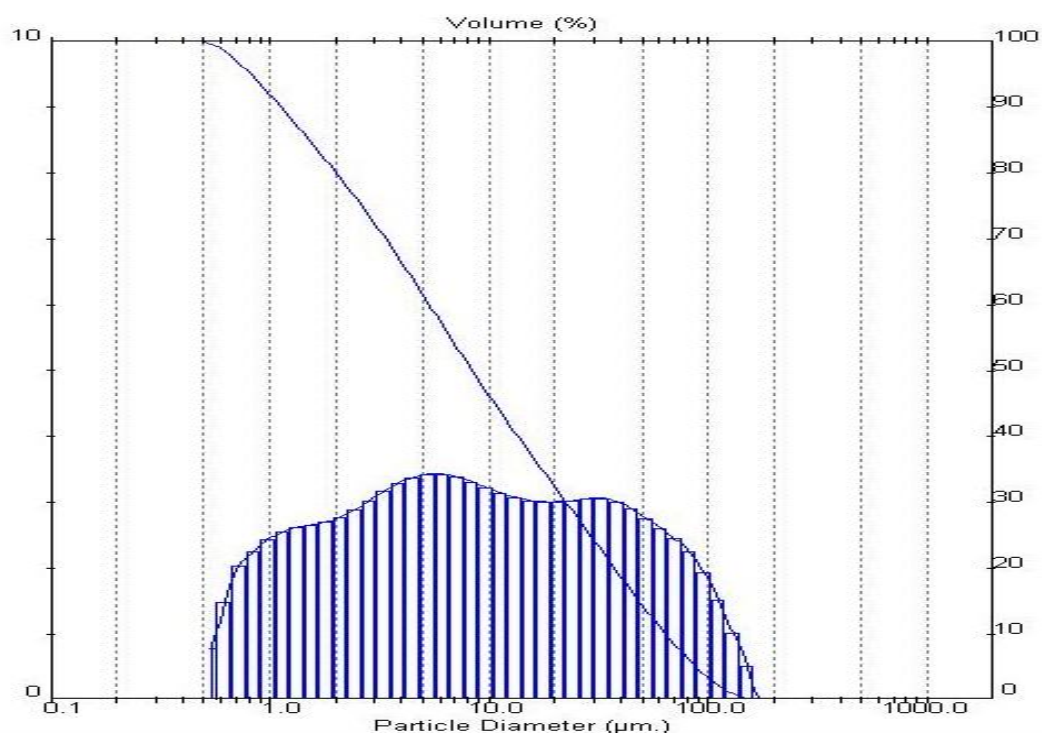


Figura C3.2 – Curva Granulométrica da Amostra 129331

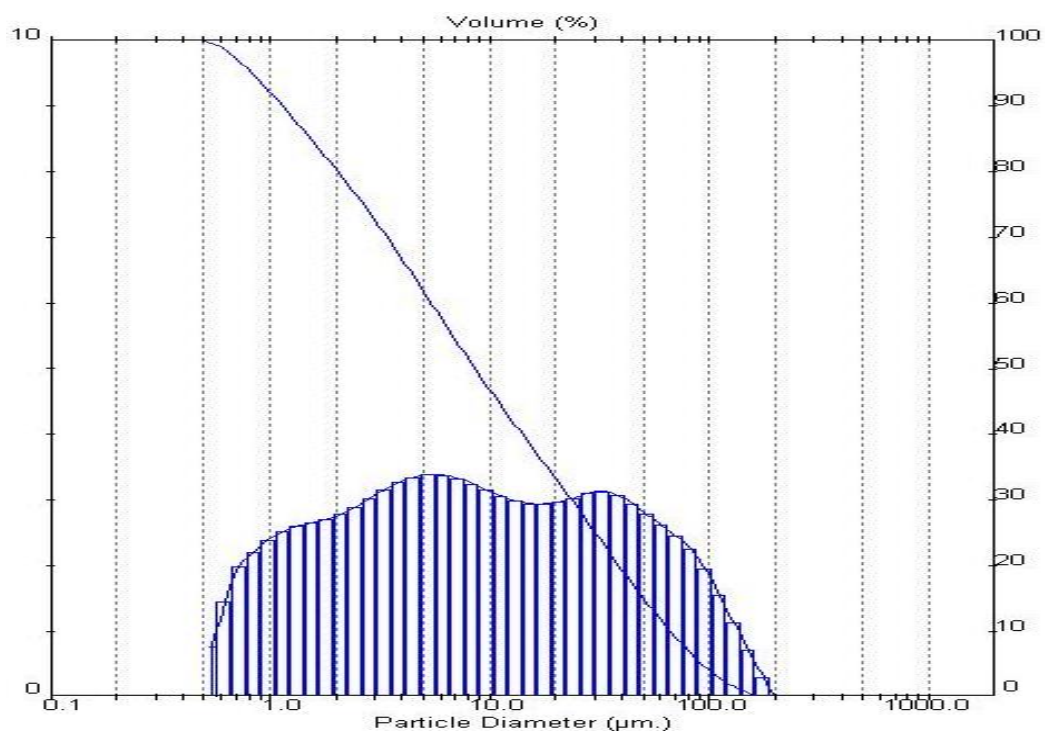


Figura C3.3 – Curva Granulométrica da Amostra 129332

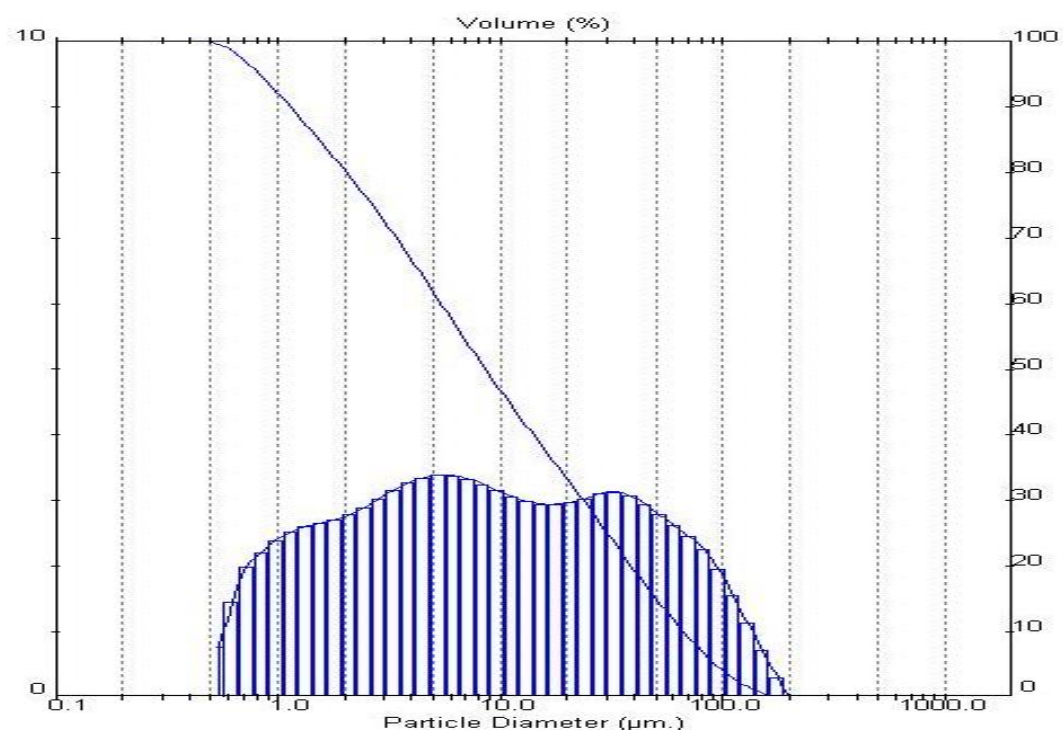


Figura C3.4 – Curva Granulométrica da Amostra 128800

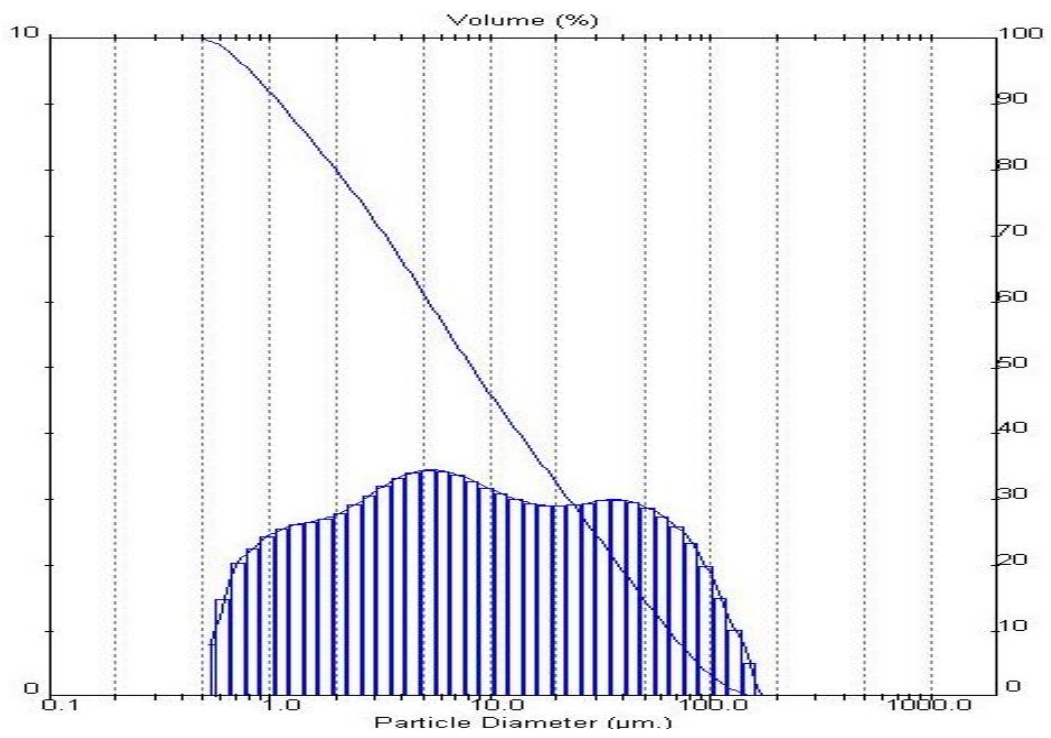


Figura C3.5 – Curva Granulométrica da Amostra 128801

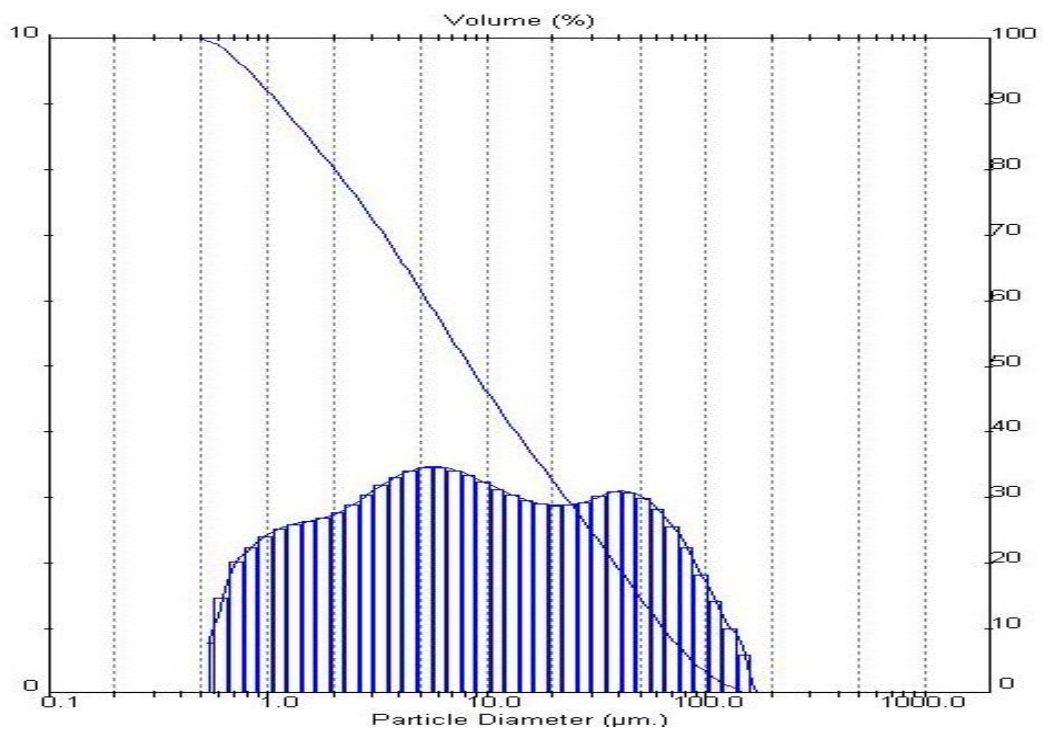


Figura C3.6 – Curva Granulométrica da Amostra 128803

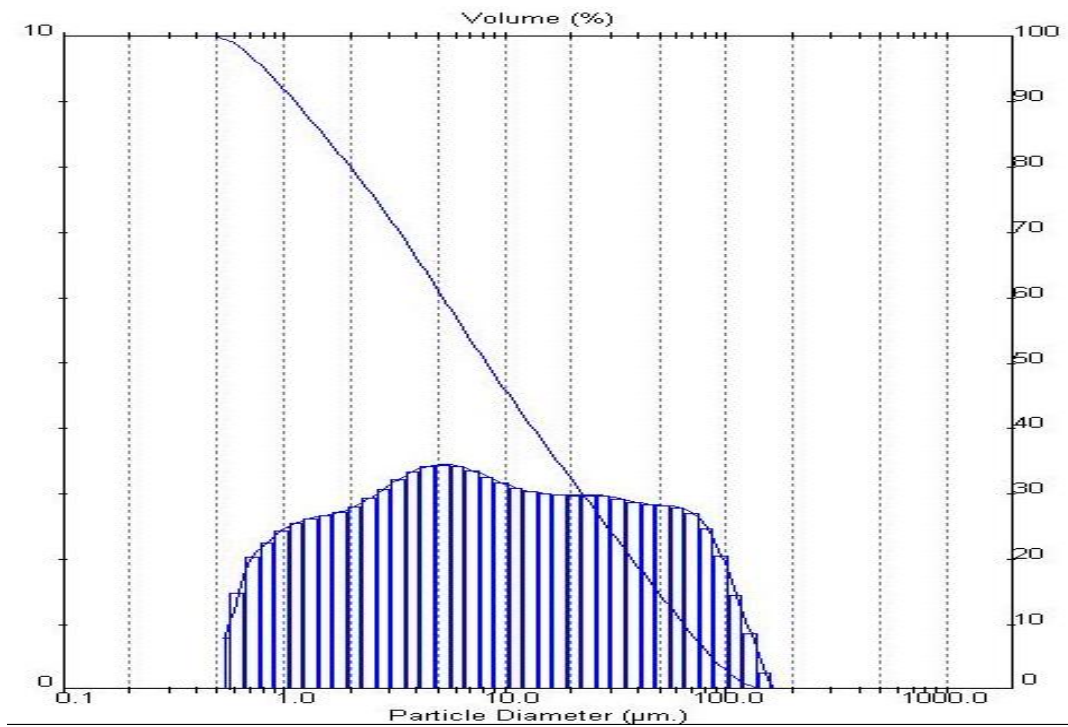


Figura C3.7 – Curva Granulométrica da Amostra 128802

Estas amostras revelam-se todas muito parecidas e com dois picos: o primeiro entre os 6 e os 7 micrómetros e o segundo pico entre os 40 e os 50 micrómetros.

Pode concluir-se que as misturas com gesso Secil-Britas, clínquer e filler possuem uma grande gama de grãos mas a maioria das partículas apresentam-se naqueles dois picos referidos em cima.

## Anexo C.4: Tipo II - clínquer + gesso Sogerela + filler

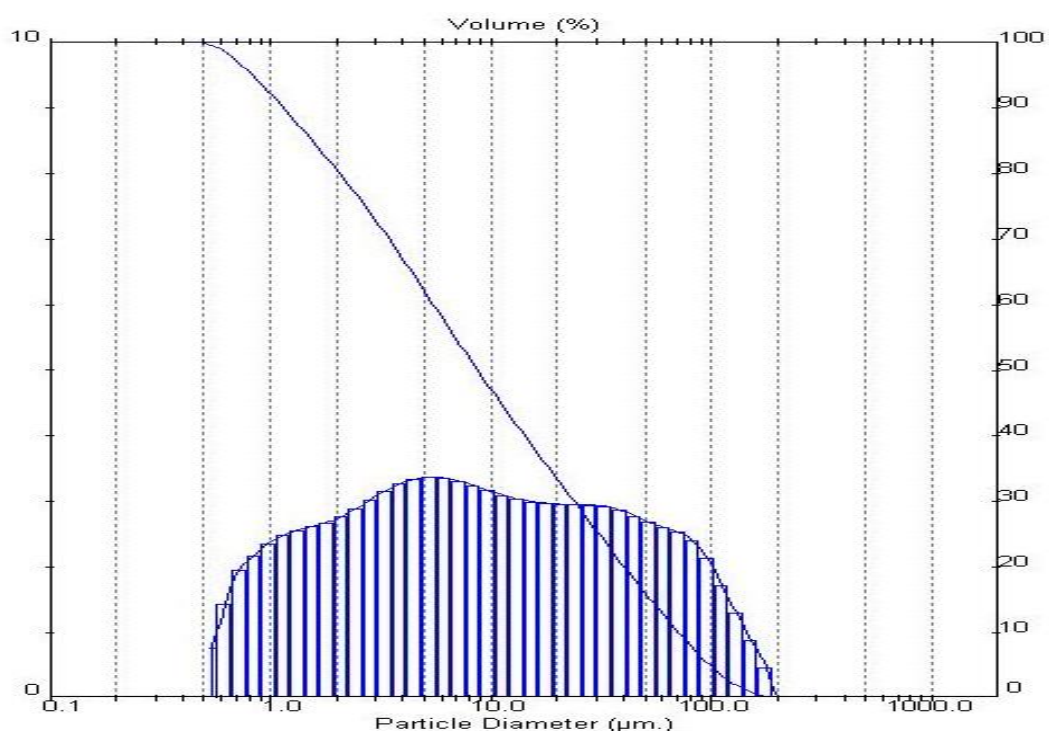


Figura C4.1 – Curva Granulométrica da Amostra 128288

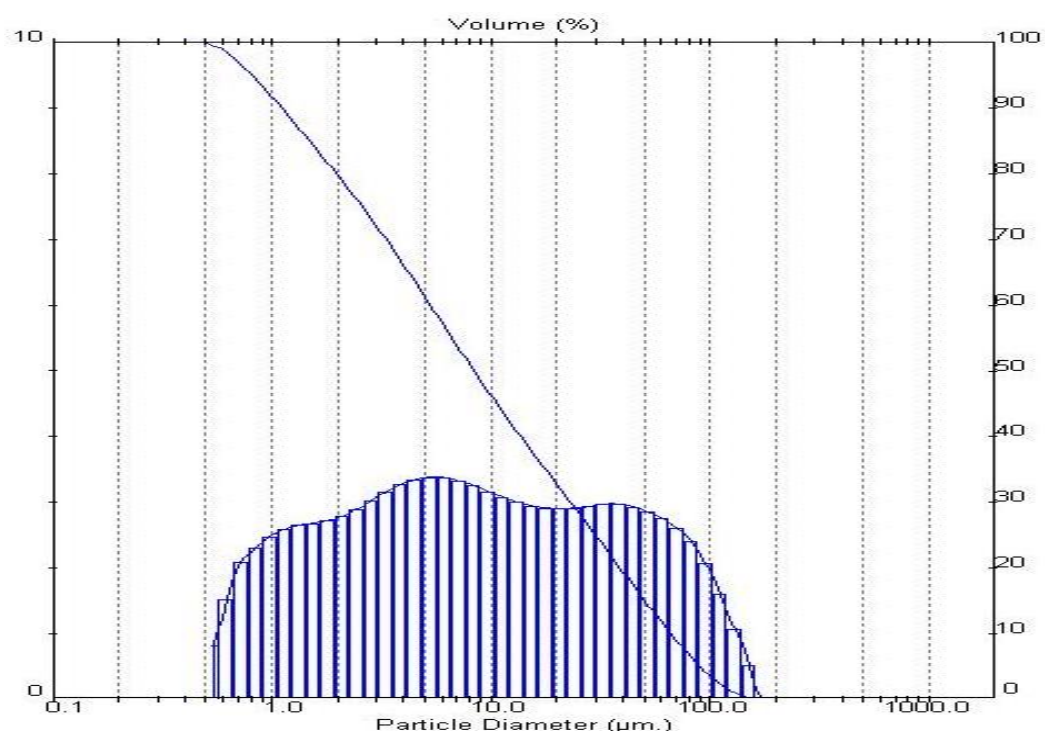


Figura C4.2 – Curva Granulométrica da Amostra 129163

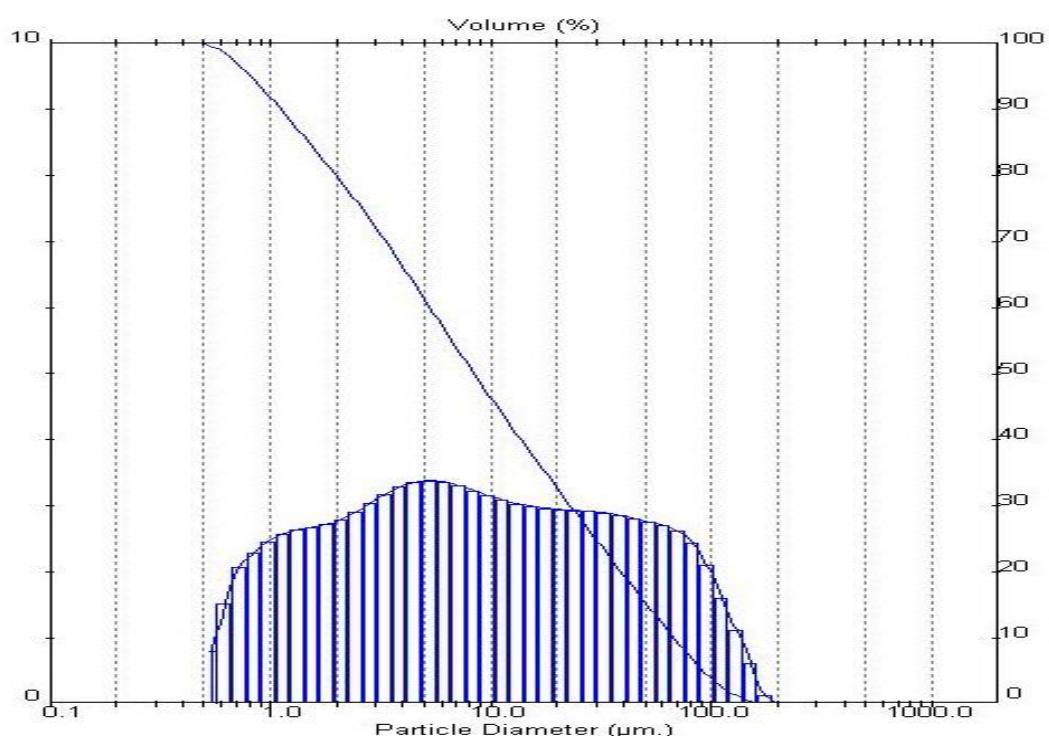


Figura C4.3 – Curva Granulométrica da Amostra 129164

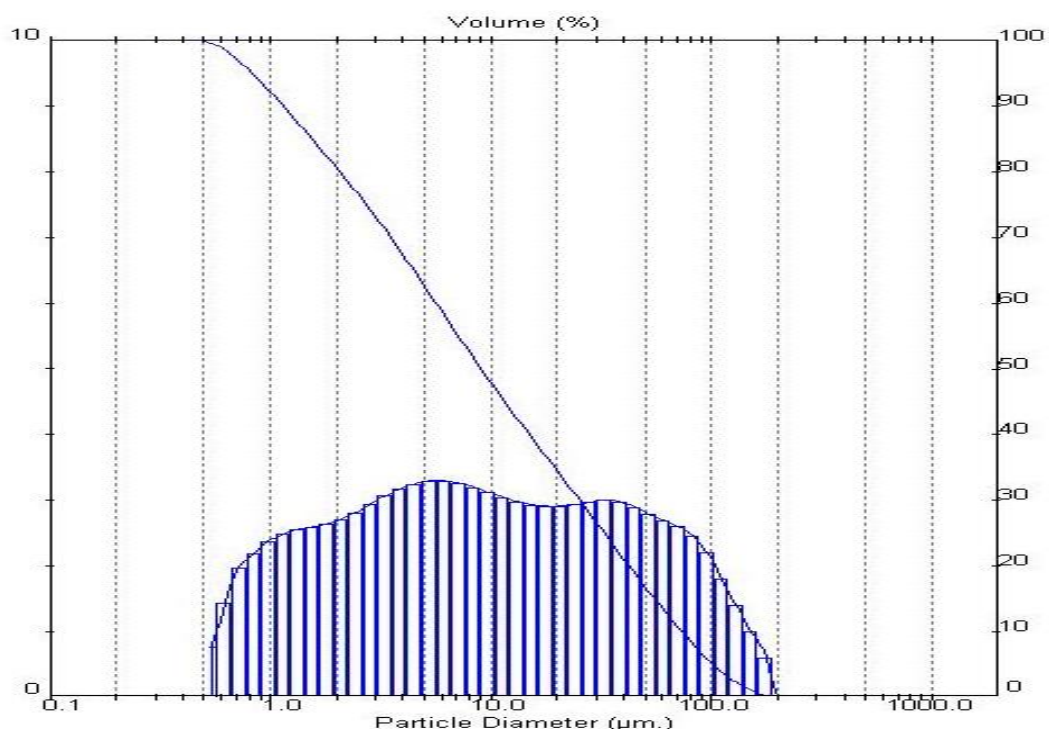


Figura C4.4 – Curva Granulométrica da Amostra 129333

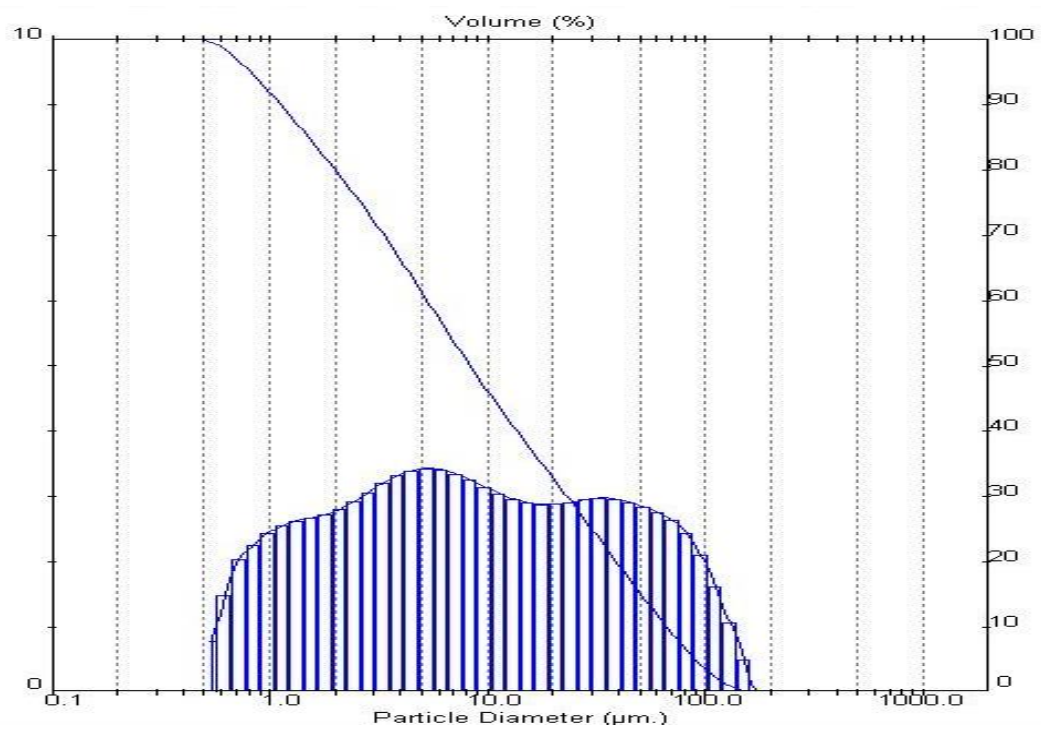


Figura C4.5 – Curva Granulométrica da Amostra 128285

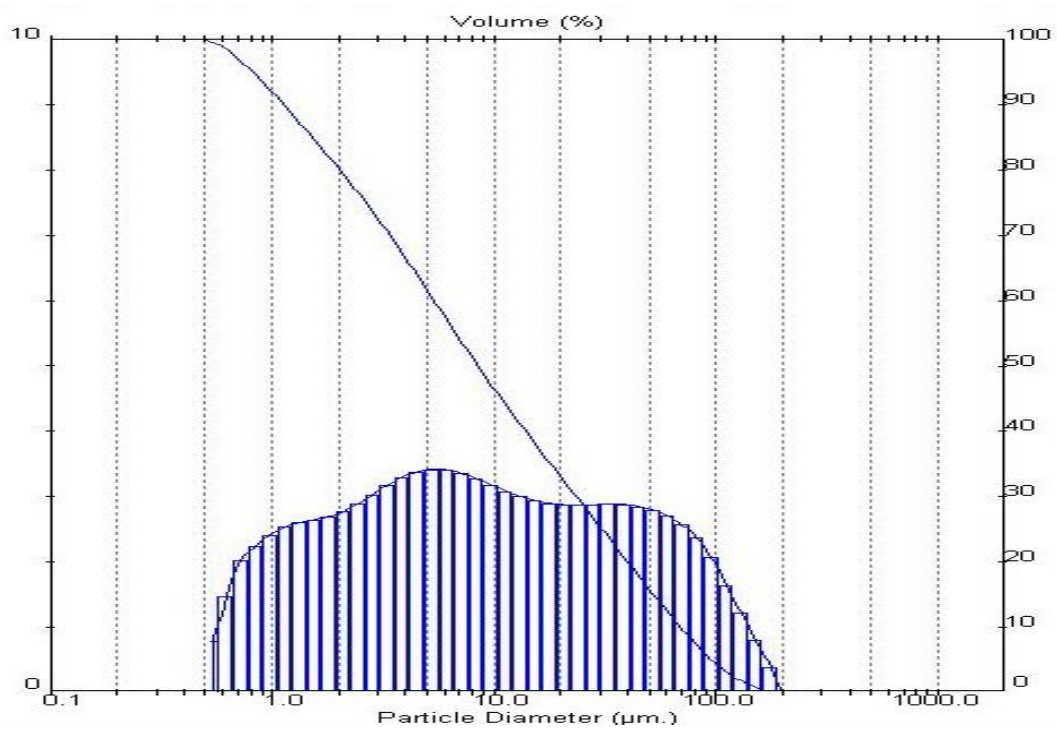


Figura C4.6 – Curva Granulométrica da Amostra 128286

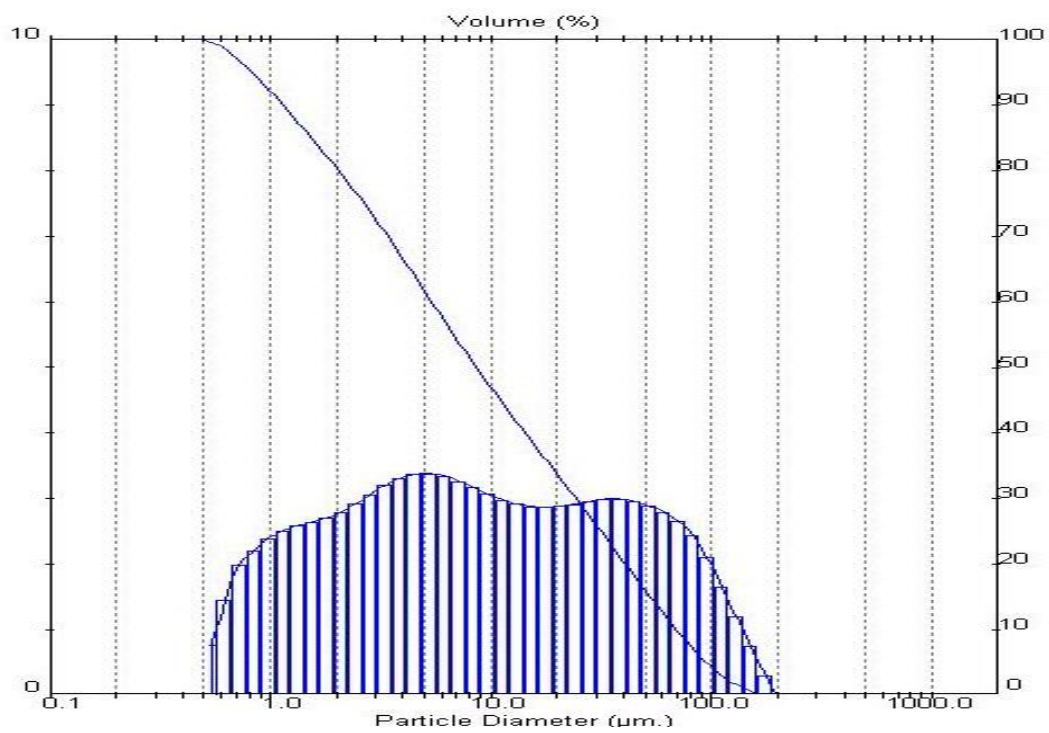


Figura C4.7 – Curva Granulométrica da Amostra 128287

Estas amostras do tipo II com clínquer, Sogerela, e filler são irregulares, pois o gesso Sogerela contém uma granulometria com uma alta gama de finura, o que leva a estes resultados sem uma conclusão plausível.



