

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CALCÁRIO NA
CARBONATAÇÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO
BRANCO**

Jairo Wolf

Porto Alegre
2010

JAIRO WOLF

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CALCÁRIO NA
CARBONATAÇÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO
BRANCO**

TESE APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA. ORIENTAÇÃO: PROF^a. DR^a. DENISE CARPENA COITINHO DAL MOLIN. CO-ORIENTAÇÃO: PROF^a. DR^a. ÂNGELA BORGES MANSUERO

Porto Alegre

2010

W854i Wolf, Jairo
Influência do teor de calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco / Jairo Wolf.— 2010.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Porto Alegre, BR-RS, 2010.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Ângela Borges Masuero

1. Cimento branco. 2. Carbonatação. 3. Argamassa. 4. Calcário. I. Dal Molin, Denise Carpena Coitinho, orient. II. Masuero, Ângela Borges, coorient. III. Título.

CDU-691.32(043)

JAIRO WOLF

INFLUÊNCIA DO TEOR DE CALCÁRIO NA CARBONATAÇÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO BRANCO

Esta tese de doutorado foi julgada adequada para a obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Construção, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 14 de junho de 2010

Prof^a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin
Dr. pela Universidade de São Paulo

Orientadora

Prof^a. Ângela Borges Masuero
Dr. pela Universidade Federal do Rio Grande
do Sul

Orientadora

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Claudio S. Kazmierczak (UNISINOS)
Dr. pela Universidade de São Paulo

Prof.^a Ruth Hinrichs (UFRGS)
Dr. pela Universität erlangen-Nurnberg

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho (UFRGS)
Dr. pela University of Leeds

Este trabalho é dedicado a minha mãe e meu pai,
exemplos de amor e dignidade que levarei sempre comigo.

AGRADECIMENTOS

Muitos anos já se passaram desde que comecei este trabalho. Muitas pessoas e instituições me apoiaram, com elas tenho uma enorme dívida de gratidão. Entretanto, uma pessoa não poderá receber este agradecimento pessoalmente. E igualmente não poderá celebrar esta data, orgulhoso da nossa realização. Pai, tu que até hoje me fazes uma enorme falta, a ti e a tudo que a tua vida representou para mim e para a nossa família, muito obrigado!!

A minha mãe que sempre me apoiou nos momentos mais difíceis da minha vida, um exemplo de amor e dedicação que só um filho amado pode reconhecer. A toda a minha família, por existir e por me apoiar em todos os momentos. A Shoshana e ao Uri, amores da minha vida, a maior prova que o amor incondicional existe.

A CAPES pelo apoio financeiro fornecido e pela compreensão a todas as situações especiais que meu trabalho ensejou.

A minha amiga de longuíssima data e orientadora, Profa. Denise dal Molin pelo confiança e extrema paciência que teve comigo ao longo destes anos, assim como a Profa. Ângela Mansuero pela amizade e orientação.

À Profa. Ruth Hinrichs pelas críticas à versão final do meu trabalho.

Aos Prof. Michael Schmidt da Gesamthochschule Kassel e Prof. Thomas Bock da Technische Universität München pelo apoio e conselhos dados quando da minha estada na Alemanha. A empresa Microservices pela micronização dos clínqueres.

A Profa Clarisse Piatnicki do Instituto de Química da UFRGS, assim como a doutoranda Yara Patrícia da Silva e a bolsista Caroline Borges Agustini pela disposição e paciência na realização dos ensaios de medição de pH.

Ao Professor e amigo Claudio S. Kazmierczak pela realização das porosimetrias e pelas explicações dadas sobre o ensaio.

A Profa. Luiza Formoso pela gentil realização dos ensaios de termogravimetria

Um especial agradecimento ao Airton, grande amigo e incansável trabalhador, que sempre foi um apoio na realização dos meus intermináveis ensaios

A minha grande amiga e inspiradora Cristiane Pauletti pela inteligência e bondade.

Aos bolsistas e futuros engenheiros, Mauro Mário, Camila Lopes e Bruno Malmann, pela sua permanente vontade de apreender e ensinar!

Ao Prof. Eduardo Birnfeld do Departamento de engenharia química da UFRGS pelas dicas para a confecção da câmara de carbonatação.

À Profa. Ruth Hinrichs pelas críticas ao trabalho

A todo o pessoal do LEME pela disposição em ajudar

Ao Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho pela imensa disposição em ajudar na realização de meu trabalho.

A todos os meus atuais e antigos colegas do NORIE, muito obrigado!!

E não sabendo que era impossível, ele foi lá e fez".

Jean Cocteau

RESUMO

WOLF, J. Influência do teor de calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco. 2010. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Este trabalho visa à quantificação da carbonatação em argamassas de cimento branco em comparação à carbonatação de argamassas de cimento cinza convencional. O estudo experimental foi dividido em 2 fases distintas. Na primeira foram produzidos 12 cimentos pela substituição de 0, 5, 10 e 20% de 3 clínqueres de diferentes procedências por um calcário calcítico. Nesta etapa do trabalho o clínquer e o calcário foram moídos conjuntamente, de forma que não havia controle sobre a granulometria do calcário e do clínquer individualmente. Na segunda fase foram produzidos 21 cimentos, os quais foram constituídos pela adição ao clínquer de 0, 5 10 e 20% do mesmo calcário da primeira fase e de um fíler quartzoso moído de forma a possuir a mesma granulometria do calcário. Nesta etapa os materiais foram previamente moídos, de forma que sua granulometria inicial era controlada, constituindo-se, portanto, 21 cimentos com a mesma finura e 21 argamassas com a mesma relação água/aglomerante. Os resultados dos ensaios de carbonatação, resistência à compressão, porosimetria, termogravimetria, difração de raios-X e análise do pH da solução aquosa dos poros indicam que o calcário tem um efeito potencializador da hidratação das argamassas, com efetivo refinamento da estrutura porosa. Entretanto, a comparação entre os resultados de ambas as fases do estudo mostra que a melhora do desempenho de cimentos acrescidos de calcário não se deve apenas ao efeito de fíler desta adição, mas a uma melhora na eficiência dos cimentos compostos, possivelmente pelo maior moabilidade da mistura clínquer-calcário induzida pelo calcário, isto é, o calcário, quando co-moído com o clínquer, faz com este atinja uma maior superfície específica, aumentando, desta forma, a sua reatividade. Argamassas feitas com cimentos brancos apresentaram menor carbonatação do que argamassas feitas com cimentos cinzas, considerando uma mesma relação água/aglomerante e uma mesma superfície inicial. Os resultados indicam algum tipo de interação química do calcário com a pasta que aumenta a carbonatação, mas este efeito é perceptível para teores elevados de adição.

Palavras-chave: carbonatação, argamassas, cimentos branco, calcário, superfície específica

ABSTRACT

WOLF, J. On the influence of limestone content on the carbonation of white cement mortars. 2010. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

The present study aims to quantify white cement mortars carbonation when compared to carbonation of conventional gray cement mortars. In the first part of the research, 12 cements were produced by substitution of 0, 5, 10 and 20% of 3 different clinkers by limestone. Clinker and limestone were ground together, so that there was no control over the fineness of limestone and clinker individually. In the second stage of the research 21 cements were produced, which were formed by adding to clinker 0, 5, 10 and 20% of limestone and a crushed quartz filler with the same fineness of limestone. In this second part of the research the materials were first milled, so that their initial particle size was controlled, creating therefore 21 cements with the same finess and 21 mortars with the same water / binder ratio. The test results of carbonation and porosimetry show that limestone has a potentiating effect on mortars hydration with effective refinement of the porous structure. However, the results show that the performance improvement of cement with limestone is not only due to the limestone effect as a filler, but also due to an improvement in the efficiency of blended cements, possibly due to greater efficiency of the clinkers that were milled together with limestone. White cement mortars showed less carbonation than gray cement mortars, assuming the same water / binder ratio and the same initial specific surface. The results show a possible chemical interaction between limestone and the cement paste that eventually increase carbonation depth. This effect was only observable with high addition contents.

Key words: carbonation, mortars, white cement, limestone, specific surface

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	14
LISTA DE TABELAS.....	18
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	19
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	20
1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA.....	23
1.3. OBJETIVO GERAL DO PROJETO	24
1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO PROJETO.....	24
1.5 METODOLOGIA DE TRABALHO	24
1.6 HIPÓTESE BÁSICA A SER VERIFICADA.....	25
1.7 ESTRUTURA DA PESQUISA	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 CARBONATAÇÃO	27
2.1.1 Carbonatação dos hidratos	27
2.1.2 Carbonatação dos compostos anidros	33
2.1.3 Características dos carbonatos de cálcio formados.....	33
2.1.4 Reserva alcalina e taxa de carbonatação	34
2.1.5 Determinação da profundidade carbonatada - Ensaio de carbonatação acelerada.....	35
2.2. CIMENTOS BRANCOS	42

2.2.1 Características do cimento Portland branco estrutural.....	43
2.3 CALCÁRIO	48
2.3.1 Influência do calcário na moagem do clínquer	48
2.3.2 Influência do calcário na reologia da pasta de cimento	49
2.3.3 Influência do calcário na hidratação do cimento	50
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
3. PARTE EXPERIMENTAL 1 – MOAGEM LIVRE E CALCÁRIO EM SUBSTITUIÇÃO AO CLÍNQUER.....	66
3.1 ESQUEMA GERAL DA PRIMEIRA ETAPA DA FASE EXPERIMENTAL (CIMENTOS COM MOAGEM LIVRE E CALCÁRIO SUBSTITUINDO CLÍNQUER)	69
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES, CALCÁRIO, CIMENTOS E ARGAMASSAS.....	70
3.2.1 Descrição dos ensaios realizados	70
3.2.2 Descrição dos Materiais	79
3.3 RESULTADOS OBTIDOS	100
3.3.1 Carbonatação.....	100
3.3.2 Resistência à compressão.....	108
3.3.3 Análise dos resultados de resistência à compressão	113
3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	114
4 ADIÇÃO DE CALCÁRIO E FÍLER QUARTZOSO EM CLÍNQUERES COM MOAGEM CONTROLADA.....	115
4.1 ENSAIOS REALIZADOS.....	116
4.1.1 Ensaio de carbonatação.....	116
4.1.2 Termogravimetria.....	117
4.1.3 Análise da fase líquida dos poros.....	118
4.2 MATERIAIS UTILIZADOS	122
4.2.1 Clínqueres.....	122
4.2.2 Cimentos e argamassas	126
4.2.3 Caracterização do fíler e do calcário.....	128
4.2.4 Areia.....	132
4.3 RESULTADOS OBTIDOS	133

4.3.1 Carbonatação e Resistência à Compressão	133
4.3.2 Conclusões quanto aos ensaios de carbonatação e resistência à compressão	143
4.3.3 Porosimetria das argamassas estudadas	144
4.3.4 Análise da solução capilar e termogravimetria.....	158
4.3.5 Difração de raios X das pastas	166
4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	173
5 CONCLUSÕES	176
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	176
5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	180
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	181
APÊNDICE A- PROFUNDIDADES CARBONATADAS E RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO REFERENTES AO CAPÍTULO 3	189
APÊNDICE B- PROFUNDIDADES CARBONATADAS E RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO REFERENTES AO CAPÍTULO 4	210
APÊNDICE C- GRANULOMETRIAS DOS CIMENTOS PRODUZIDOS POR COMOAGEM DO CLÍNQUER E CALCÁRIO – CAPÍTULO 3	221
APÊNDICE D- PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DE PH.....	234

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 ESQUEMA GERAL DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO	29
FIGURA 2.2 DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DAS FASES HIDRATADAS DO CIMENTO COM CO ₂	31
FIGURA 2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM A CARBONATAÇÃO	36
FIGURA 2.4 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CO ₂ NOS COEFICIENTES DE CARBONATAÇÃO	38
FIGURA 2.5 AUMENTO NA MASSA DE AMOSTRAS SUBMETIDAS À CARBONATAÇÃO ACELERADA	39
FIGURA 2.6 RESULTADOS DA CARBONATAÇÃO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO CPI EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CO ₂	39
FIGURA 2.7 PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO EM CONCRETOS COM ENTRADA DO CO ₂ EM UMA DIREÇÃO (1D), DUAS DIREÇÕES (2D) E TRÊS DIREÇÕES (3D).....	41
FIGURA 2.8 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA HIPÓTESE SOBRE A MAJORAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO NAS PRIMEIRAS IDADES	52
FIGURA 2.9 - HIDRATOS FORMADOS DEVIDO À NUCLEAÇÃO HETEROGÊNEA	53
FIGURA 2.10 - DIFERENÇA NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO NA PRESENÇA DE MATERIAL INERTE	54
FIGURA 2.11 FASES FORMADAS PELA ADIÇÃO DE CALCÁRIO	57
FIGURA 2.12 DIAGRAMA PARA QUANTIFICAÇÃO DAS FASES PRODUZIDAS PELA ADIÇÃO DE CALCÁRIO	58
FIGURA 2.13 ESQUEMA SOBRE A FORMAÇÃO DE ETRINGITA DEVIDO À CARBONATAÇÃO.....	61
FIGURA 2.14 SUBSTITUIÇÃO DOS ÍONS SULFATO POR CARBONATO NA ESTRUTURA CRISTALINA DO MONOSULFATO	62
FIGURA 2.15 - FASES FORMADAS PELA CARBONATAÇÃO	63
FIGURA 2.16 - ZONAS DISTINTAS E PRODUTOS DA CARBONATAÇÃO	63
FIGURA 3.1 – ESQUEMA DOS ENSAIOS DA 1ª PARTE EXPERIMENTAL DA PESQUISA	70
FIGURA 3.2 ESQUEMA GERAL DA CÂMARA DE CARBONATAÇÃO UTILIZADA	74
FIGURA 3.3. VISTA GERAL DO EQUIPAMENTO COM AMBAS CAMARAS DE CARBONATAÇÃO E CAIXA DE PASSAGEM	75
FIGURA 3.4 DETALHE DAS BANDEJAS DA CÂMARA DE CARBONATAÇÃO.....	75
FIGURA 3.5 VISTA DO EQUIPAMENTO COM 1 CAMARA FECHADA.....	76
FIGURA 3.6 DETALHE DOS 2 ROTAMETROS UTILIZADOS.	76
FIGURA 3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS 3 CLÍNQUERES PESQUISADOS COM IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPOSTOS CRISTALINOS.....	82
FIGURA 3.8 (A) MEV DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS E EDS DO CLÍNQUER BRANCO NACIONAL (CLQBN)	84
FIGURA 3.9 (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR ELÉTRONS RETROESPALHADOS DE AMOSTRA DO CLQBN; (B) EDS DOS PONTOS INDICADOS COMO H, I, J.....	86
FIGURA 3.10 (A) MICROGRAFIA OBTIDA POR ELÉTRONS SECUNDÁRIOS DE AMOSTRA DO CLQCC (B) EDS DOS PONTOS INDICADOS A, B, C, D, E, F.....	87
FIGURA 3.11 SUPERFÍCIE ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO CLÍNQUER E DO TEOR DE CALCÁRIO	93
FIGURA 3.12 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CALCÁRIO UTILIZADO NA PESQUISA.....	94
FIGURA 3.13 VOLUME ACUMULADO EM FUNÇÃO DOS DIÂMETRO DOS POROS EM ARGAMASSAS DE CIMENTOS FEITOS COM CLÍNQUER CLQBN AOS 28 DIAS DE IDADE	100

FIGURA 3.14 DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE INTRUSÃO EM FUNÇÃO DOS DIÂMETRO DOS POROS EM ARGAMASSAS DE CIMENTOS FEITOS COM CLÍNQUER CLQBN AOS 28 DIAS DE IDADE	100
FIGURA 3.15 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 28 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBN	101
FIGURA 3.16 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 28 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQCC	102
FIGURA 3.17 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 28 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBA	102
FIGURA 3.18 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 91 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBN	103
FIGURA 3.19 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 91 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQCC	103
FIGURA 3.20 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 91 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBA	104
FIGURA 3.21 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO COMPORTAMENTO MÉDIO OBSERVADO DA PROFUNDIDADE CARBONATADA EM FUNÇÃO DO TEOR DE CALCÁRIO.....	104
FIGURA 3.22 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 7 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBN	108
FIGURA 3.23 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 7 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQCC	109
FIGURA 3.24 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 7 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBA	109
FIGURA 3.25 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 28 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBN	110
FIGURA 3.26 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 28 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQCC	110
FIGURA 3.27 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 28 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBA	111
FIGURA 3.28 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 91 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBN	111
FIGURA 3.29 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 91 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQCC	112
FIGURA 3.30 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPa) X TEOR DE CALCÁRIO (%) AOS 91 DIAS EM ARGAMASSAS FEITAS COM CLINQUER CLQBA	112
FIGURA 3.31 REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO COMPORTAMENTO MÉDIO OBSERVADO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE CALCÁRIO.....	113
FIGURA 4.1 GRANULOMETRIA À LASER DO CLÍNQUER BRANCO NACIONAL (CLQBN) APÓS MICRONIZAÇÃO	123
FIGURA 4.2 GRANULOMETRIA À LASER DO CLÍNQUER CINZA (CLQCC) APÓS MICRONIZAÇÃO	124
FIGURA 4.3 GRANULOMETRIA À LASER DO CLÍNQUER BRANCO ALEMÃO (CLQBA) APÓS MICRONIZAÇÃO	125
FIGURA 4.4 GRANULOMETRIA DO CALCÁRIO APÓS MICRONIZAÇÃO	130
FIGURA 4.5 GRANULOMETRIA DO FÍLER QUARTZOSO APÓS MICRONIZAÇÃO	131
FIGURA 4.6 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE ADIÇÃO (CALCÁRIO OU FÍLER) (%) PARA ARGAMASSAS DE CLQBN AOS 91 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂.....	135
FIGURA 4.7 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE ADIÇÃO (CALCÁRIO OU FÍLER) (%) PARA ARGAMASSAS DE CLQCC AOS 91 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂.....	135

FIGURA 4.8 PROFUNDIDADE CARBONATADA (MM) X TEOR DE ADIÇÃO (CALCÁRIO OU FÍLER) (%) PARA ARGAMASSAS DE CLQBA AOS 91 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂.....	136
FIGURA 4.9 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPA) X TEOR DE ADIÇÃO (CALCÁRIO OU FÍLER) (%) PARA ARGAMASSAS DE CLQBN AOS 91 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂.....	139
FIGURA 4.10 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPA) X TEOR DE ADIÇÃO (CALCÁRIO OU FÍLER) (%) PARA ARGAMASSAS DE CLQCC AOS 91 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂.....	140
FIGURA 4.11 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (MPA) X TEOR DE ADIÇÃO (CALCÁRIO OU FÍLER) (%) PARA ARGAMASSAS DE CLQBA AOS 91 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂.....	140
FIGURA 4.12 POROSIMETRIA DE ARGAMASSAS DE CLQBN COM 0% E 20% DE ADIÇÃO DE CALCÁRIO E FÍLER COM 1 DIA DE IDADE. (A) VOLUME ACUMULADO (B) DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE INTRUSÃO.....	148
FIGURA 4.13 POROSIMETRIA DAS ARGAMASSAS FEITAS COM CLÍNQUER CLQBN AOS 90 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂, ZONA NÃO CARBONATADA. (A) VOLUME ACUMULADO (B) DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE INTRUSÃO.....	149
FIGURA 4.14 POROSIMETRIA DAS ARGAMASSAS FEITAS COM CLÍNQUER CLQBN AOS 90 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂, ZONA CARBONATADA. (A) VOLUME ACUMULADO (B) DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE INTRUSÃO.....	150
FIGURA 4.15 POROSIMETRIA DAS ARGAMASSAS FEITAS COM CLÍNQUER CLQBA COM 1 DIA DE IDADE. (A) VOLUME ACUMULADO (B) DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE INTRUSÃO ..	152
FIGURA 4.16 POROSIMETRIA DAS ARGAMASSAS FEITAS COM CLÍNQUER CLQBA AOS 90 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂, ZONA NÃO CARBONATADA. VOLUME ACUMULADO.....	153
FIGURA 4.17 POROSIMETRIA DAS ARGAMASSAS FEITAS COM CLÍNQUER CLQBA AOS 90 DIAS DE EXPOSIÇÃO AO CO₂, ZONA CARBONATADA. VOLUME ACUMULADO.....	153
FIGURA 4.18 POROSIMETRIA PARA ARGAMASSAS DE CLQCC COM 0 E 20% DE ADIÇÃO CALCÁRIA NA IDADE DE 1 DIA. (A) VOLUME ACUMULADO (B) DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE INTRUSÃO	155
FIGURA 4.19 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQCC E 0% DE ADIÇÃO AOS 14 DIAS DE IDADE	159
FIGURA 4.20 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQCC E 5% DE ADIÇÃO DE CALCÁRIO AOS 14 DIAS DE IDADE	160
FIGURA 4.21 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQCC E 5% DE ADIÇÃO DE FÍLER QUARTZOSO AOS 14 DIAS DE IDADE	160
FIGURA 4.22 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQBA E 0% DE ADIÇÃO AOS 14 DIAS DE IDADE	161
FIGURA 4.23 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQBA E 5% DE ADIÇÃO DE CALCÁRIO AOS 14 DIAS DE IDADE	161
FIGURA 4.24 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQBA E 5% DE ADIÇÃO DE FÍLER AOS 14 DIAS DE IDADE	162
FIGURA 4.25 TERMOGRAVIMETRIA DE PASTA DE CLQBA E 10% DE ADIÇÃO DE CALCÁRIO AOS 14 DIAS DE IDADE	162
FIGURA 4.26 TEOR DE PORTLANDITA(%) X ATIVIDADE DE [H⁺]	165
FIGURA 4.27 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PASTAS FEITAS COM CLQBN E VÁRIOS TEORES DE CALCÁRIO COM 1 DIA DE IDADE ONDE M= MONOCARBOLUMINATO; CH= PORTLANDITA; CA= CALCITA. A) SEM ADIÇÃO B) 5% DE CALCÁRIO C) 10% DE CALCÁRIO D) 20% DE CALCÁRIO	167
FIGURA 4.28 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PASTAS FEITAS COM CLQBN E VÁRIOS TEORES DE CALCÁRIO COM 28 DIAS DE IDADE ONDE M= MONOCARBOLUMINATO; T= TAUMASITA; CH= PORTLANDITA; CA= CALCITA. A) SEM ADIÇÃO B) 5% DE CALCÁRIO C) 10% DE CALCÁRIO D) 20% DE CALCÁRIO	168

FIGURA 4.29 DIFRACAO DE RAIOS X DE PASTAS FEITAS COM CLQBN E VÁRIOS TEORES DE CALCÁRIO COM 91 DIAS DE IDADE ONDE M= MONOCARBOLUMINATO; T= TAUMASITA; CH= PORTLANDITA; CA= CALCITA. A) SEM ADIÇÃO B) 5% DE CALCÁRIO C) 10% DE CALCÁRIO D) 20% DE CALCÁRIO	169
FIGURA 4.30 DIFRACAO DE RAIOS X DE PASTAS FEITAS COM CLQBN E VÁRIOS TEORES DE CALCÁRIO COM 91 DIAS DE IDADE ONDE M= MONOCARBOLUMINATO; T= TAUMASITA; CH= PORTLANDITA; CA= CALCITA. A) SEM ADIÇÃO B) 5% DE CALCÁRIO C) 10% DE CALCÁRIO D) 20% DE CALCÁRIO	170

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS BRANCOS	44
TABELA 2.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS CIMENTOS BRANCOS	44
TABELA 2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE CIMENTOS PORTLAND BRANCOS ESTRUTURAIS	45
TABELA 2.4 EXIGÊNCIAS FÍSICAS E MECÂNICAS PARA O CIMENTO PORTLAND BRANCO	47
TABELA 2.5 PRODUTOS DA CARBONATAÇÃO CONFORME A CONCENTRAÇÃO DE CO ₂	64
TABELA 3.1 RESUMO DOS ENSAIOS REALIZADOS E LOCAIS DE REALIZAÇÃO	69
TABELA 3.2 – REFERÊNCIAS DOS CLÍNQUERES UTILIZADO	79
TABELA 3.3 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS CLÍNQUERES	80
TABELA 3.4 QUANTIDADE DAS FASES CRISTALINAS DOS CLÍNQUERES CALCULADAS POR BOGUE	83
TABELA 3.5 COMPOSIÇÃO DE 1000G DOS CIMENTOS PRODUZIDOS.....	88
TABELA 3.6 - SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DETERMINADA PELO MÉTODO BLAINE E MASSA ESPECÍFICA DOS CIMENTOS PRODUZIDOS.....	90
TABELA 3.7 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS DOS CIMENTOS PRODUZIDOS	92
TABELA 3.8 CARACTERÍSTICAS DA AREIA UTILIZADA NA FASE 1.....	95
TABELA 3.9 TRAÇOS E CÓDIGOS DAS ARGAMASSAS PRODUZIDAS COM CADA UM DOS CIMENTOS.	97
TABELA 4.1 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DOS CLÍNQUERES APÓS A MICRONIZAÇÃO...	126
TABELA 4.2 CONSTITUINTES DAS ARGAMASSAS PRODUZIDAS.....	127
TABELA 4.3 RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS ADIÇÕES	132
TABELA 4.4. GRANULOMETRIA DA AREIA UTILIZADA	133
TABELA 4.5 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA COMPARAÇÃO DE MÉDIAS ENTRE AS PROFUNDIDADES CARBONATADAS AOS 91 DIAS.....	136
TABELA 4.6. COMPARAÇÃO DE MÉDIAS DE PROFUNDIDADE CARBONATADA ENTRE ARGAMASSAS FEITAS COM CIMENTOS DE CLÍNQUERES DIFERENTES, MAS COM O MESMO TEOR DE ADIÇÃO AOS 91 DIAS.	137
TABELA 4.7 SIGNIFICANCIA DA DIFERENÇA DAS MÉDIAS DAS PROFUNDIDADES CARBONATADAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADIÇÃO AOS 91 DIAS.....	137
TABELA 4.8 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA COMPARAÇÃO DE MÉDIAS ENTRE AS RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS	141
TABELA 4.9 COMPARAÇÃO DE RESISTÊNCIAS À COMPRESSÃO ARGAMASSAS FEITAS COM CIMENTOS DE CLÍNQUERES DIFERENTES, MAS COM O MESMO TEOR DE ADIÇÃO AOS 28 DIAS.....	141
TABELA 4.10 SIGNIFICÂNCIA DA DIFERENÇA DAS MÉDIAS DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADIÇÃO AOS 28 DIAS	142
TABELA 4.11 POROSIDADE TOTAL DAS ARGAMASSAS SUBMETIDAS AOS ENSAIOS DE POROSIMETRIA	145
TABELA 4.12 PH DAS PASTAS	164
TABELA 4.13 PH E ATIVIDADE DE [H ⁺] X TEOR DE PORTLANDITA.....	164
TABELA 4.14 RESUMO DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS NAS DIFRAÇÕES DE RAIOS-X REALIZADAS	171

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a/agl: relação água/aglomerante
- a/c: relação água/cimento
- ABCP: Associação Brasileira de Cimento Portland
- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ACI: American Concrete Institute
- AFNOR: Association Française de Normalisation
- ANOVA: Análise de Variância
- ASTM: American Society for Testing and Materials
- ATD: análise térmica diferencial
- ATG: análise termogravimétrica
- C₂S: silicato dicálcico
- C₃A: aluminato tricálcico
- C₃S: silicato tricálcico
- C₄AF: ferroaluminato tetracálcico
- Ca(OH)₂: hidróxido de cálcio
- CaCO₃: carbonato de cálcio
- CaO: óxido de cálcio
- CO₂: dióxido de carbono ou gás carbônico
- CP I: cimento Portland comum
- CP II: cimento Portland composto
- C-S-H: silicato de cálcio hidratado
- C/S: relação cálcio/silício
- cte: constante
- DRX: difração de raios X
- fc: resistência à compressão axial
- ICDD: International Centre for Diffraction Data

ident.: identificação

LACER: Laboratório de Cerâmica

MPa: Mega Pascal

NaCl: cloreto de sódio

NBR: Norma Brasileira Regulamentada

μm : micro metro (10^{-6} metros)

nm: nano metro (10^{-9} metros)

NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação

pH: potencial de hidrogênio

prec. ou precond.: condicionamento

RILEM: Reunion Internationale de Laboratoires D'essais et Materiaux

T: temperatura

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNISINOS: Universidade do Vale do Rio dos Sinos

UR: umidade relativa

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O desenvolvimento de novas técnicas construtivas e especialmente de novos materiais de construção tem se intensificado nos últimos anos no Brasil e no mundo. A utilização de concretos auto-adensáveis, cimentos adicionados com sílica ativa, cimentos de alta resistência inicial e cimentos brancos, por exemplo, compõe uma das facetas deste aprimoramento tecnológico da indústria da construção civil.

Especificamente em relação aos vários tipos de cimento disponíveis, verifica-se que os processos de hidratação, embora sigam um princípio comum, apresentam alterações que são indiretamente transferidas às propriedades do concreto ou argamassas. Além disto, na medida em que estes cimentos são produzidos com a utilização de matérias-primas distintas (ou proporcionadas distintamente) e submetidos a processos de produção também distintos, dão origem a materiais que possuem comportamentos diferenciados ao longo do tempo. Entendem-se aqui por comportamentos os vários processos de interação físico-química com o ambiente que os concretos e argamassas apresentam ao longo de sua vida útil. Desta forma, cimentos com composições e hidratações diferentes podem ter durabilidades diferentes (e, evidentemente, resistências mecânicas potencialmente distintas).

No cimento branco a cor branca é dada pela ausência ou quantidades muito pequenas de óxidos de ferro e outros compostos cromóforos (GOMEZ DE LA TORRE, 2003). Os cimentos brancos têm sido utilizados para os mais variados fins, principalmente como material de revestimento de pisos e paredes. Mais recentemente passou-se a utilizar o cimento branco para a confecção de concretos estruturais brancos, isto é, concretos com função estrutural e que podem possuir, não somente a pasta de cimento branco, mas também os agregados (agregado graúdo de mármore ou calcário e agregado miúdo de mármore moído ou calcário britado, por exemplo). A grande vantagem deste tipo de concreto reside no fato dele ser branco, reduzindo-se assim os custos de manutenção de estruturas que devam permanecer

brancas ao longo da sua vida útil¹. Dentre estas estruturas, pode-se citar o Museu Iberê Camargo em Porto Alegre, projeto do arquiteto português Álvaro Siza. Entretanto, segundo Kirchheim (2003), até o começo deste século, não havia muitas pesquisas sobre o cimento branco no Brasil, situação que felizmente tem mudado nos últimos anos.

É evidente que o conhecimento tecnológico de um material de construção não pode se restringir ao estudo de suas propriedades mecânicas. O comportamento ao longo tempo, isto é, o desempenho do material frente às diversas solicitações ambientais a que estará sujeito ao longo de sua vida útil, é característica essencial no estudo de sua viabilidade técnica e econômica, sendo sempre parâmetro referencial na programação da manutenção que o material deverá sofrer.

O conceito tradicional de durabilidade (CIB W80/RILEM 71-PSL, 1983) define durabilidade como a capacidade que um produto, componente ou construção possui de manter o seu desempenho acima dos níveis mínimos especificados, de maneira a atender às exigências dos usuários, em cada situação particular. Desta forma, estudos sobre a durabilidade de concretos de cimento branco são essenciais para viabilizar a utilização em larga escala deste novo produto colocado à disposição do usuário.

A deterioração do concreto é iniciada, geralmente, por processos químicos, embora fatores físicos e mecânicos também possam estar envolvidos, combinados ou não. Além destes, podem-se distinguir outros tipos de deterioração, como as desencadeadas por processos biológicos ou, ainda, eletroquímicos, como é caso da corrosão da armadura.

Mehta e Monteiro (1994) agrupam as causas físicas em duas categorias:

- a) desgaste superficial ou perda de massa devida à abrasão, erosão e cavitação;
- b) fissuração devida a gradientes normais de temperatura e umidade, pressões de cristalização de sais nos poros, carregamento estrutural e exposição a extremos de temperatura tais como congelamento ou fogo;

Já as químicas seriam desencadeadas a partir do momento em que alguma substância nociva penetra no interior do concreto através dos poros ou fissuras dos elementos, ou são

¹ Há uma série de obras que são projetadas para serem brancas, mas que por serem de difícil manutenção, podem acabar perdendo ao longo do tempo esta especificação básica do projeto arquitetônico.

incorporadas à mistura dos materiais constituintes do concreto. Os mesmos autores agrupam as causas químicas em três categorias:

- a) hidrólise dos componentes da pasta de cimento por água pura;
- b) trocas iônicas entre fluidos agressivos e a pasta de cimento;
- c) reações causadoras de produtos expansivos (expansão por sulfatos, reações álcali-agregado e corrosão da armadura no concreto).

Conforme Kirchheim (2003), a distinção entre as causas físicas e químicas tem o objetivo apenas de explicar sistematica e individualmente os vários fenômenos envolvidos. Na prática, ambas interagem ou ocorrem simultaneamente o que torna, às vezes, a identificação dos fenômenos envolvidos bastante difícil. Independentemente da origem ou causa da degradação, na maioria dos casos existem dois fatores principais que atuam sobre a deterioração do concreto, isto é, os mecanismos de transporte de líquidos e gases e a estrutura de poros. Portanto, considerações referentes à durabilidade exigem um entendimento de todos os fenômenos envolvidos nestes processos, bem como da própria estrutura interna do concreto.

Para Helene (1986) a resistência da estrutura de concreto frente à ação do meio ambiente para um mesmo uso dependerá da resistência do concreto e da resistência da armadura, e, conseqüentemente, a degradação de qualquer um destes componentes comprometerá a estrutura como um todo. Relata ainda que os principais agentes agressivos à armadura são o gás carbônico (CO₂), responsável pela carbonatação, e os íons cloreto, que alteram a película passivadora da armadura. Portanto, os ácidos contribuiriam para a redução do pH e conseqüente elevação do risco de despassivação da armadura e os sulfatos e as reações álcali-agregado para a gênese de produtos expansivos, destruindo o concreto e, portanto, o cobrimento das armaduras, responsável pela sua proteção.

A durabilidade, portanto, é expressa não apenas por um, mas por vários ensaios tecnológicos, cada qual indicativo de uma propriedade específica, seja do material em si, seja da possível interação do concreto com o ambiente circundante. A medida da porosidade do concreto pode ser tomada, por exemplo, como uma medida potencial da maior ou menor facilidade de penetração de líquidos ou gases no material; a medida de carbonatação indica a resistência do concreto à formação de carbonato na sua massa; a medida da resistividade elétrica indica a maior ou menor tendência à corrosão das armaduras, entre outras.

Dentre estes processos de deterioração do concreto armado encontra-se a carbonatação. Pauletti (2009) resume e define apropriadamente o processo, afirmando que:

a carbonatação é um processo físico-químico de neutralização da solução intersticial dos poros do concreto, tendo, como consequência mais deletéria, a destruição da película passivadora que envolve o aço, deixando o material mais suscetível à corrosão da armadura. As reações ocorrem principalmente com o CO_2 presente na atmosfera, que penetra a partir da superfície para o interior do material. A cinética de difusão vai depender das condições de acesso, como o tamanho e a distribuição de poros do concreto, a condição hídrica desses poros e a concentração de CO_2 a que está submetida, entre outros. Dentro do período de vida útil previsto para determinada estrutura, deve-se evitar que a profundidade carbonatada atinja a armadura, ou seja, supere a espessura de cobrimento.

Este projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a carbonatação de concretos feitos com cimentos brancos, pois, como já amplamente conhecido, tal processo pode levar à corrosão das armaduras² e tem como reagentes elementos sempre presentes no ambiente (CO_2) e no concreto ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Adicionalmente, há indícios de que a carbonatação de concretos brancos seja diferente daquela observada em concretos de cimento portland comum (HOPPE FILHO, 2008). Há inúmeras hipóteses sobre as causas deste comportamento e este trabalho tem o objetivo de mostrá-las e, na medida do possível, definir as características da carbonatação em argamassas feitas com cimentos brancos.

Resumidamente, se houver uma taxa de carbonatação diferenciada em concretos de cimento branco, esta pode ter origem tanto na composição diferencial própria dos clínqueres brancos (baixos teores de C_4AF , maiores teores de C_3A), quanto pela adição de calcário (essencialmente calcita e/ou dolomita) o qual, além do reconhecido efeito de fíler, também pode alterar o pH da solução aquosa e influir da gênese do processo de carbonatação.

1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

O trabalho se justifica, porquanto existe uma lacuna muito grande no conhecimento sobre o comportamento de concretos estruturais feitos a partir de cimentos brancos, muito embora este material já esteja sendo utilizado em larga escala pela indústria. Existem poucas referências bibliográficas sobre o desempenho a longo prazo deste material, sendo que

² Atualmente algumas obras têm utilizado aço galvanizado ao invés de aço comum para evitar o manchamento da superfície do concreto.

informações técnicas sobre o seu comportamento, cientificamente conduzidas, são essenciais e urgentes em virtude de sua já corrente utilização.

1.3. OBJETIVO GERAL DO PROJETO

Este projeto tem por objetivo estudar a carbonatação em argamassas de cimento branco em relação à carbonatação em argamassas de cimento Portland cinza, estabelecendo as possíveis razões que levam este tipo de argamassa a apresentar uma carbonatação diferenciada.

1.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO PROJETO

Os objetivos específicos do projeto podem ser assim esquematizados:

- a) Determinar o efeito do calcário sem a diluição causada pela substituição parcial do clínquer;
- b) Determinar o tipo de efeito causado pelo calcário (físico ou químico);
- c) Determinar a influência do tipo de cimento

1.5 METODOLOGIA DE TRABALHO

A pesquisa será essencialmente realizada através da simulação da composição de cimentos pela adição de finos (carbonato e/ou fíler quartzoso inerte) a clínqueres de cimentos brancos e cimentos Portland comuns, caracterizando-se a microestrutura do material resultante, tanto da argamassa carbonatada como daquela ainda não carbonatada. A argamassa foi utilizada no lugar de concretos, visto ser o seu manuseio mais fácil do que o do concreto e por representar apropriadamente as propriedades microestruturais do concreto.

Foram previstas 2 fases experimentais: A primeira procurou reproduzir os cimentos brancos e cimentos compostos existentes no mercado, isto é, o calcário substituiu parcialmente o clínquer em percentuais de 0, 5, 10 e 20%. Entretanto, devido à diluição da pasta de cimento pela retirada de clínquer da mistura, ocorreu que a contribuição (positiva ou negativa) da adição calcária não ficou clara. Resumidamente, havendo aumento da profundidade carbonatada este pôde ter sido tanto devido ao aumento da porosidade (aumento da relação água/clínquer), como por algum efeito prejudicial da adição ou por ambos. Na eventualidade

de uma diminuição da profundidade carbonatada com a substituição de clínquer por calcário, ainda assim sabe-se o efeito positivo da adição, mas não a que ele é devido: se ao efeito de fíler da adição ou se por algum processo de interação química que, de alguma forma, possa dificultar o processo de carbonatação (por exemplo, a alteração do pH da solução capilar pela adição do calcário, alterando a solubilidade da calcita e, assim, eventualmente dificultando a sua estabilização e formação).

Desta forma foi realizada uma segunda etapa experimental na qual aos clínqueres foi adicionado calcário moído e fíler quartzoso inerte, de forma a explicitar a influência própria de cada uma destas adições. A adição do fíler inerte tem o objetivo de observar se o efeito sobre a carbonatação, advindo do calcário, deve-se à sua atuação como fíler ou a alguma alteração química ou mineralógica por ele induzido na pasta de cimento hidratado.

1.6 HIPÓTESE BÁSICA A SER VERIFICADA.

Como mencionado anteriormente, a carbonatação de argamassas e concretos de cimento branco parece ser diferente daquela observada em produtos feitos com cimento cinza. Em síntese, este comportamento pode ser devido exclusivamente ao menor teor de clínquer no cimento (nos cimentos brancos parte do clínquer é substituído por adição calcária, o que significa relações água/clínquer efetivas maiores do que em cimentos comuns), a algum efeito químico produzido pela adição de calcário ao clínquer, aos baixíssimos teores de ferrita (C_4AF) e/ou maiores teores de C_3A presentes em clínqueres de cimento branco ou, ainda, a um efeito sinérgico entre todos ou alguns destes fatores.

A revisão bibliográfica desenvolvida permite a formulação de uma hipótese básica a ser testada que pode ser assim definida:

“A menor carbonatação de concretos de cimento branco deve-se ao refinamento da estrutura porosa pela adição de calcário. Tal refinamento ocorre pelo efeito de fíler da adição que é preponderante em relação à mudança de pH ocasionada pela adição de calcário ou a alterações nas fases Aft e Afm produzidas pela hidratação do C_3A na presença de $CaCO_3$.”

1.7 ESTRUTURA DA PESQUISA

A pesquisa está estruturada em 5 capítulos, descritos a seguir.

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

O primeiro capítulo apresenta a justificativa da necessidade da pesquisa, bem como a contextualização do trabalho em relação às pesquisas na área de durabilidade e tecnologia do concreto, além de relacionar os objetivos da pesquisa e sua estrutura.

No segundo capítulo foi feita uma revisão bibliográfica de tópicos específicos de interesse na análise dos resultados encontrados, referentes à carbonatação, influências da adição calcária tanto na hidratação, como na reologia, resistência química e mecânica das pastas de cimento, bem como uma revisão do estado-da-arte da hidratação das fases anidras, especialmente o C₃A na presença do calcário.

No terceiro capítulo foi apresentado o programa experimental da fase 1 do projeto onde o calcário substituiu parcialmente o clínquer. Foi apresentado o planejamento de cada fase de estudo, a descrição de cada ensaio realizado, inclusive dos equipamentos, a caracterização dos materiais utilizados e os resultados obtidos.

No quarto capítulo são apresentados os resultados do programa experimental da fase 2, juntamente com a análise e discussão dos mesmos, correlacionando os resultados obtidos com outros encontrados na literatura.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões do trabalho e sugestões para novas pesquisas. Ao final, encontra-se a lista de referências bibliográficas, apêndices e anexos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Embora sejam poucos os trabalhos que abordem a carbonatação de concretos, argamassas ou pastas de cimento branco, abundam na literatura trabalhos sobre a influência da adição calcária, fartamente presente nos cimentos brancos comerciais, seja na hidratação, na reologia, na resistência mecânica e até na própria moagem do clínquer e produção de cimentos brancos.

Entretanto, este trabalho não fará uma revisão completa sobre o estado da arte da carbonatação, senão naqueles pontos a serem esclarecidos na parte experimental, isto é, na exata medida necessária para a compreensão de alguns conceitos determinantes para o cumprimento dos objetivos da pesquisa, relatados na introdução deste trabalho.

Desta forma, faz-se necessária uma revisão geral sobre os efeitos do calcário nos sistemas clínquer-gipsita (cimentos), além de breves comentários sobre o processo de carbonatação em si e sobre cimentos brancos, exclusivamente naquilo em que eles se diferenciam de cimentos convencionais.

2.1 CARBONATAÇÃO

Vários autores já descreveram fartamente o processo e as variáveis influentes no processo de carbonatação ao longo dos anos (SMOLCZYK, 1976; TUUTTI, 1982; PARROTT, 1987; FARDIS, 1989; WOLF, 1989; HOUST, 1993; ISAIA, 1995; KAZMIERCZAK, 1995; PAPADAKIS; VAYENAS; THIÉRY, 2005, entre outros). De uma forma geral, pode-se dividir o processo de carbonatação em carbonatação dos hidratos e carbonatação dos anidros e outros constituintes do cimento hidratado.

2.1.1 Carbonatação dos hidratos

PAULETTI (2009) resume as fases do processo principal de carbonatação, isto é, aquele que genericamente é representado pela equação:



A autora, resumindo os trabalhos de PAPADAKIS; VAYENAS; FARDIS (1989) e THIÉRY (2005), divide o processo de carbonatação nas seguintes fases:

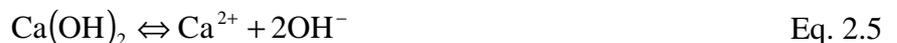
- a) difusão do CO_2 na fase gasosa dos poros e posterior dissolução e hidratação na água dos poros, formando ácido carbônico (eq. 2.2);



- b) o ácido carbônico na água se comporta como um diácido fraco e a dissociação ocorre em duas fases, como descrito nas equações 2.3 e 2.4;



- c) a passagem do CO_2 provoca queda da concentração de íons OH^- na solução intersticial dos poros, o que faz o pH diminuir. Para restabelecer a alcalinidade do meio, ocorre a dissolução do Ca(OH)_2 na água dos poros (eq. 2.5) e difusão do Ca(OH)_2 dissolvido das regiões de maior alcalinidade para as de menor alcalinidade;



- d) há reação do CO_2 dissolvido com o Ca(OH)_2 dissolvido e a precipitação do carbonato de cálcio (eq. 2.6).



THIERY (2005) ilustra o processo abrangendo as três fases onde ocorre o processo: fase gasosa, fase aquosa e fase sólida (figura 2.1).

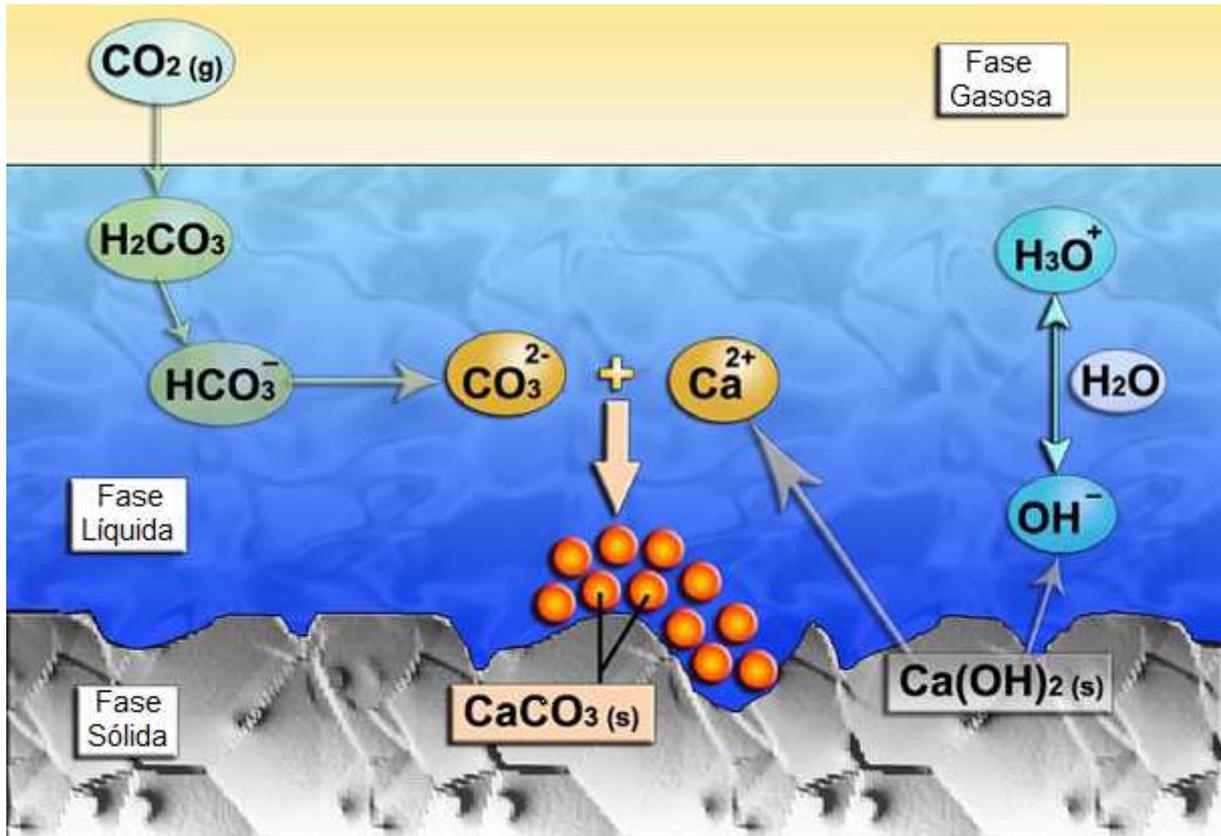


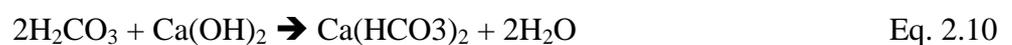
Figura 2.1 Esquema geral do processo de carbonatação segundo Thiery (2005)

Houst (2002) apresenta equações um pouco diferentes para explicar o processo. Segundo o autor, o processo pode ser assim sintetizado:

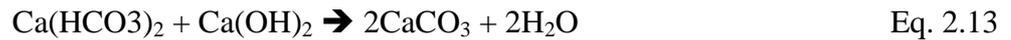
- a) o dióxido de carbono presente no ar dissolve-se na água, formando o ácido carbônico (eq. 2.7);



- b) o ácido carbônico reage com as bases presentes na solução porosa (eqs 2.8 a 2.10)



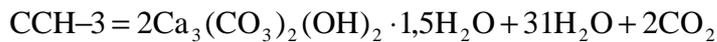
c) Os sais resultantes reagem com a portlandita, formando carbonato de cálcio e disponibilizando novamente as bases KOH e NaOH que vão retroalimentar o processo.(eqs 2.11 a 2.13)



Para Stepkowska et al. (2007), a seguinte equação define o processo (eq. 2.14):



Onde:

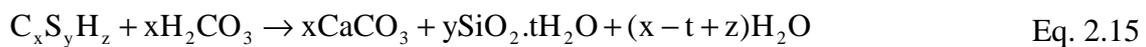


Nota-se que o produto final sempre é o carbonato de cálcio, não importando, em tese, as fases intermediárias da reação química. De fato, como as reações inorgânicas são praticamente instantâneas, parece que aos pesquisadores na área da engenharia civil interessa mais o produto final em si do que as eventuais fases intermediárias do processo. Possivelmente esta é a explicação para certa divergência na literatura sobre estas reações intermediárias.

Entretanto, esta despreocupação quanto às reações intermediárias não parece ser razoável. Note-se, por exemplo, que, para Houst (2002), 3 moles de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzirão 4 moles de CaCO_3 e 2 moles de H_2O , com uma relação $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ de 0,75, enquanto para Stepkowska et al. (2007) 1 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ produzirá 1 mol de CaCO_3 , com uma relação $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaCO}_3$ de 1,0. Além da quantidade de carbonato gerado, é importante mencionar que o carbonato de cálcio produzido pode ser encontrado em diversas formas polimórficas, nominalmente a calcita, a vaterita e a aragonita. Não foram encontradas referências a respeito da influência (se houver) destas etapas intermediárias na formação de um ou outro polimorfo do carbonato de cálcio produzido senão, como será visto mais adiante, apenas a constatação

destes polimorfos do carbonato quando sujeitos a uma ou outra condição de contorno (teor de CO_2 , por exemplo).

Em relação à carbonatação dos silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), há divergência na literatura sobre as condições em que esta carbonatação ocorreria e, até mesmo, se ela seria possível em condições naturais de exposição ao CO_2 . Thiéry (2005) explica que a reação dará origem a carbonatos de cálcio, a um material silicioso hidratado (gel de silício) e eventualmente água livre, conforme a eq. 2.15:



Thiéry et al. (2005) colocam que a reação apresentada na equação 2.15 não pode ser negligenciada, pois o C-S-H fixa muitas moléculas de CO_2 . Segundo Parrott (1987), a reação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ com o CO_2 é a que se produz majoritariamente, enquanto que a reação com o C-S-H ocorre apenas na carbonatação acelerada. No entanto, Chaussadent (1997) expõe um diagrama (figura 2.2) de equilíbrio termodinâmico das fases sólidas do C-S-H e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que podem intervir no processo de carbonatação e ressalta que ambos os compostos podem se carbonatar em atmosfera natural.

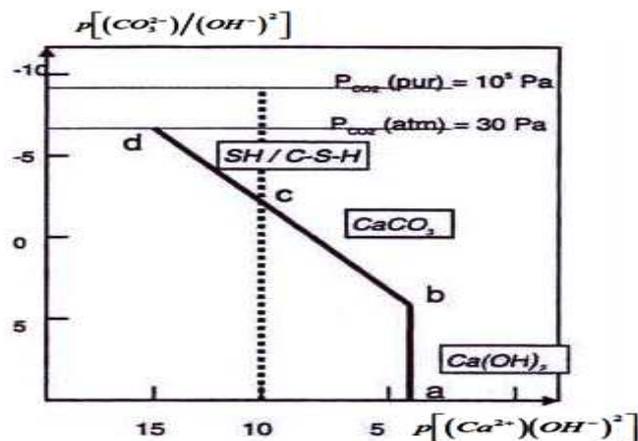


Figura 2.2 Diagrama de equilíbrio termodinâmico das fases hidratadas do cimento com CO_2 (conforme Chaussadent (1997))

Segundo o autor, na interpretação da figura 2.2, o ponto (a) representa a portlandita em meio isento de CO_2 . Quando o CO_2 penetra no concreto, se dissolve na fase líquida intersticial e reage com a portlandita, se deslocando pela linha (ab) até o ponto (b), que corresponde à precipitação do CaCO_3 . Fica neste ponto até que toda a portlandita é consumida. Em seguida,

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

o gás carbônico dissolvido pode reagir com os géis de C-S-H seguindo a linha (bc) com precipitação no ponto (c) do silício hidratado ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Quando todo o C-S-H é consumido, se desloca pela linha (cd) até alcançar a concentração em gás carbônico correspondente à pressão parcial de equilíbrio. A pressão parcial de gás carbônico seria, portanto, amplamente suficiente para que a portlandita e o C-S-H fossem carbonatados em atmosfera natural e o C-S-H apenas poderia carbonatar quando toda a portlandita fosse consumida.

Para Thiéry (2005) a carbonatação da portlandita e do C-S-H pode ser simultânea, após uma primeira fase, onde a carbonatação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aparece como prioritária. Entretanto, para o autor, o consumo da portlandita seria decrescente com o tempo, em função da redução de acessibilidade do CO_2 dissolvido na solução porosa que não conseguiria atingir o cristal de portlandita pela formação de uma camada de carbonato de cálcio ao seu redor. No entanto, a carbonatação do C-S-H continuaria em velocidade praticamente constante, até a carbonatação quase total.

Groves et al. (1990) também verificaram a formação de uma camada de carbonato ao redor da portlandita. Os autores observam que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é progressivamente cercado por bordas de microcristais de CaCO_3 , formando uma camada que dificulta a passagem dos íons. Smolczyk (1976), de sua parte, relata que, sob condições normais, um cimento com 65% de CaO teria aproximadamente 40% de CaO carbonatável. Desta forma, mesmo após o término do processo de carbonatação ainda haveria muito $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a carbonatar, o que significaria dizer que ainda existiria portlandita na zona onde a fenolftaleína já teria indicado uma região carbonatada.

Ainda convém lembrar que na prática laboratorial de medição da profundidade carbonatada, é comum observar que após a aspersão de fenolftaleína e a determinação inicial da profundidade carbonatada, a zona colorida tende a aumentar depois de algum tempo. Isto é, a zona teoricamente carbonatada diminuiria com o tempo. Ora, é difícil crer que o carbonato formado se dissocie após um determinado de tempo, visto ser a reação de carbonatação em tese irreversível nas condições normais. A única explicação possível seria que após o consumo da portlandita disponível inicialmente, e a conseqüente redução do pH inicial, o cálcio existente nos compostos C-S-H começaria a se dissolver em solução de forma a tentar manter o equilíbrio iônico do meio. Desta forma, o teor inicial de portlandita tenderia a aumentar quando este cálcio fornecido pelo C-S-H reage com a água disponível em solução,

umentando, desta forma, o pH do meio. Existindo ainda fenolftaleína na região, esta colore novamente a zona inicialmente marcada como carbonatada.

A carbonatação dos hidratos do C_3A será subsequentemente analisada, visto apresentar este tipo de carbonatação forte interação com o teor de calcário adicionado.

2.1.2 Carbonatação dos compostos anidros

A carbonatação dos compostos anidros apresenta muito mais interesse acadêmico do que prático. De fato, como o processo de carbonatação é lento e a disponibilidade de compostos anidros é baixa para relações água/cimento usuais, a quantidade de produtos envolvidos nesta reação será via de regra baixa. Além disto, como não há a neutralização da portlandita que é o composto que efetivamente impede a despassivação da armadura por ser a responsável pelo alto pH do meio, não há conseqüências importantes na carbonatação destes compostos, exceto uma pequena redução no CO_2 disponível para a carbonatação principal, seja da portlandita, seja dos produtos C-S-H.

Os estudos de Peter et al. (2008) confirmam esta observação. Os autores investigaram a influência de quatro compostos ($Ca(OH)_2$, C-S-H, C_2S e C_3S) no processo de carbonatação e, simulando dois cenários distintos, concluíram que a quantidade de CO_2 consumida pela portlandita é três vezes maior que a consumida pelo C-S-H, 20 vezes maior que a do C_2S e 50 vezes maior que a do C_3S .

2.1.3 Características dos carbonatos de cálcio formados

O $CaCO_3$, mineralogicamente, aparece como: calcita, vaterita e raramente na forma de aragonita (SMOLCZYK, 1976). Na forma de calcita, este polimorfo é o mais estável, quando na forma de vaterita e aragonita se transforma em calcita ao longo do tempo (BAROGHEL-BOUNY (1994).

Para STEPKOWSKA et al. (2003) a formação da vaterita será favorecida quando os cristais de $Ca(OH)_2$ forem imperfeitos. O precipitado de $CaCO_3$ é inicialmente amorfo e, em baixas temperaturas, forma calcita. A $30^\circ C$ forma vaterita e calcita em igual quantidade; a $40^\circ C$ a vaterita predomina. Nessa temperatura também inicia a formação da aragonita, que é predominante a $60-80^\circ C$. Em qualquer temperatura estes polimorfos mudam finalmente para calcita devido à dissolução da forma metaestável. A calcita possui solubilidade menor que a

aragonita, que possui menor solubilidade que a vaterita (solubilidade: calcita < aragonita < vaterita).

Resultados de Thiéry (2005) indicam que a formação da calcita é proveniente preferencialmente da carbonatação de grandes cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, enquanto que a vaterita, a aragonita e os carbonatos amorfos seriam produzidos a partir da carbonatação dos C-S-H (THIÉRY, 2005). Hidalgo et al. (2008) indicam que a presença da aragonita está relacionada com o C-S-H de baixa relação Ca/Si (C/S), produzido pela descalcificação do C-S-H primário ou aquele formado em amostras com adições minerais, onde esta relação já é mais baixa.

PAULETTI (2009) comenta que:

o resultado do tipo de carbonato de cálcio formado está relacionado com a estrutura dos compostos a partir dos quais foi formado e sua detecção vai depender fortemente do momento em que o ensaio é realizado e como ele é realizado. Pois, se ao final tudo se torna calcita, as demais formas (vaterita e aragonita) serão encontradas com mais dificuldade.

2.1.4 Reserva alcalina e taxa de carbonatação

Há na literatura indicações genéricas de que a taxa de carbonatação seria afetada pela “reserva alcalina” existente na pasta antes do início do processo de carbonatação em si. O avanço da carbonatação seria inversamente proporcional à alcalinidade total (reserva alcalina) disponível na matriz da pasta de cimento, sendo, portanto, função da composição química do cimento e do teor de hidróxido de cálcio e dos álcalis presentes (MEYER, 1969; ISAIA, 1999). O aumento do teor de C_3S elevaria a taxa de liberação e quantidade de hidróxido de cálcio na hidratação, aumentando assim a reserva alcalina (MITRE et al., 2002).

Esta reserva alcalina, termo um tanto impreciso, parece significar a potencialidade do cimento hidratado em fornecer íons OH^- que teriam, em tese, a propriedade de manter elevado o pH da massa, reduzindo, portanto, a carbonatação. Mitre et al. (2002) nominalmente referem que o aumento do teor de C_3S aumenta a taxa de liberação e quantidade de hidróxido de cálcio na hidratação, aumentando assim a reserva alcalina. A dúvida que se coloca refere-se ao fato de que se há mais portlandita disponível para a reação que forma o carbonato, não haveria razão aparente para que esta maior disponibilidade implicasse menos carbonato formado. Não se pode esquecer que o processo de carbonatação é, em si, um processo de formação de carbonato e não de acidificação do concreto. A formação do carbonato reduz o pH do meio e não o contrário. Para que haja redução do pH necessita-se da produção de carbonato. Portanto,

quanto maior a concentração de portlandita, maior a possibilidade de formação de carbonato e maior a redução do pH em relação ao pH inicial, o que significaria que quanto maior a reserva alcalina, maior seria a carbonatação (e não o contrário).

Há, entretanto, uma possibilidade da reserva alcalina realmente diminuir as taxas de carbonatação, mas ela reside no eventual aumento da solubilidade da calcita em meios fortemente básicos ou com concentrações muito elevadas de álcalis. Reardon (2000), em seu trabalho, conclui que o equilíbrio de uma solução de calcita/portlandita e água é fortemente dependente da proporção de álcalis dissolvidos. Isto poderia implicar que em meios muito básicos talvez houvesse dificuldades para a formação de calcita o que poderia explicar a diminuição das taxas de carbonatação. Entretanto, este estudo é singular e não parece haver evidências ou outros trabalhos que corroborem a tese do autor.

Os que crêem na importância da reserva alcalina alegam que abundando reagentes na superfície externa do concreto, formar-se-ia uma camada carbonatada rapidamente que impediria o progresso da carbonatação. Na inexistência deste material carbonatável inicialmente, esta camada protetiva não se formaria e a taxa final de carbonatação seria maior. Por isso seriam observadas taxas mais altas de carbonatação com cimentos pozolânicos (KULAKOVSKI, 2002). Estas observações apenas corroboram a tese de que a carbonatação seria dependente da disponibilidade de reagentes, ficando claro que a reserva alcalina pode diminuir globalmente a espessura da zona carbonatada, mas pontualmente haveria um aumento da taxa. Isto poderia significar que se fosse analisada a taxa de carbonatação inicial das camadas mais externas do concreto, esta seria maior e não menor pela existência de mais álcalis na região.

2.1.5 Determinação da profundidade carbonatada - Ensaios de carbonatação acelerada

Os ensaios de carbonatação acelerada são ensaios concebidos para reproduzir a carbonatação que ocorre em ambiente natural em tempos reduzidos. Essencialmente, constituem-se de uma câmara onde a característica da atmosfera interna é controlada, isto é, pode-se controlar a umidade, temperatura e, principalmente, o teor de CO₂. No caso de ensaios acelerados, uma condição muito importante é o condicionamento³. Diversos pesquisadores relacionaram os

³ Precondicionamento é um procedimento que se realiza nos corpos-de-prova sujeitos à carbonatação com o intuito de homogeneizar o teor de umidade interna de cada um. É importante, visto que as condições hídricas

parâmetros que influenciam a carbonatação, e entre estes, pode-se destacar os trabalhos de Parrott (1987) e Isaia (1999).

O estado da arte das pesquisas de carbonatação no Brasil foi abordado por Pauletti, Possan e Dal Molin (2007), apontando os fatores que, segundo as autoras, estão bem compreendidos (✓) e os que ainda merecem maior investigação (✗). Estes fatores são apresentados na figura 2.3, não se podendo esquecer que a idade (época da exposição) do concreto ao CO₂ também tem importância fundamental.

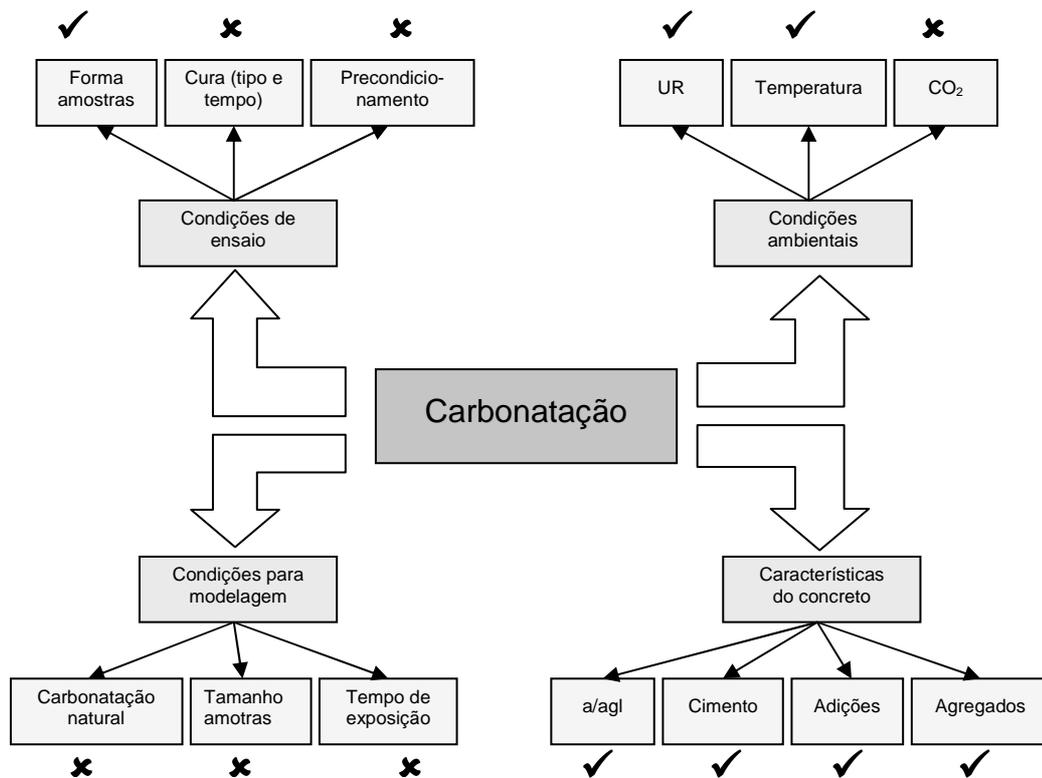


Figura 2.3 Fatores que influenciam a carbonatação (Pauletti 2009)

Embora não seja o escopo deste trabalho o estudo do ensaio de carbonatação em si, nem a correlação de seus resultados com a carbonatação natural, é importante a menção a alguns fatores que ainda não estão pacificados na literatura técnica, de forma a justificar as variáveis utilizadas nos ensaios de carbonatação realizados, tanto na primeira, quanto na segunda fase dos experimentos. (capítulos 3 e 4, respectivamente).

iniciais do material a ser carbonatado são muito importantes na definição de seu equilíbrio hidrico e, em consequencia, das taxas efetivas de carbonatação.

2.1.5.1. Fatores ambientais

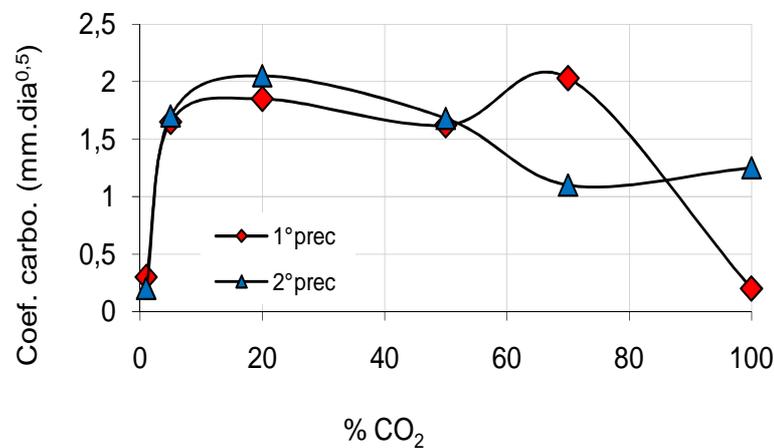
Primeiramente convém analisar as condições ambientais da atmosfera interna das câmaras de carbonatação. Dentre estas, podem-se mencionar essencialmente a temperatura, umidade relativa e concentração de CO₂. Quanto à temperatura, pode-se admitir que em temperaturas ambientais usuais (20°C a 40°C) a influência tende a ser mínima, (PAPADAKIS, VAYENAS, FARDIS, 1991; NEVILLE, 1997). Entretanto, não se pode esquecer que, se a temperatura pouco influencia as taxas de carbonatação, a sua influência sobre a corrosão não pode ser menosprezada (NEVILLE, 1997). Desta forma será sempre conveniente realizar os ensaios de carbonatação em temperaturas próxima daquelas em que o concreto estudado estará exposto no ambiente natural.

Já o mesmo não pode ser dito da umidade relativa, já que a água tem grande influência na dinâmica das reações de carbonatação, tanto por ser o meio na qual a reação de fato ocorre, como por eventualmente diminuir o coeficiente de difusão do CO₂ dentro do concreto. (PAPADAKIS, VAYENAS, FARDIS, 1991; NEVILLE, 1997). Segundo Pauletti (2009), não há consenso na literatura sobre um valor de umidade relativa ótima para as reações de carbonatação, mas sim de um intervalo, compreendido entre 40 e 85%. Como exemplo, alguns pesquisadores citam os seguintes valores de umidade ideal para a carbonatação: Helene (1986) entre 65 e 85%; Papadakis, Vayeneas e Fardis (1989) entre 50 e 65%; Wolf e Dal Molin (1989), 70%; Comitê 222 da ACI (1991), 50%; Andrade (1992) entre 50 e 80%; Saetta, Schrefler e Vitaliani (1995) entre 40 e 80%, Silva (1995) 60% e Neville (1997) entre 50 e 70%.

Os trabalhos de Wolf e Dal Molin (1989), Papadakis, Vayenas, Fardis (1991) e Gervais *et al.* (2004) contemplam ensaios de carbonatação com diferentes umidades relativas e a taxa de carbonatação máxima é observada em umidades relativas entre 60% e 70%. Neville (1997) parece resumir apropriadamente o caráter dual da água no processo de carbonatação. Para o autor, as dimensões dos elementos são igualmente um fator a ser levado em conta, pois a água liberada pelas reações de carbonatação deve difundir, a fim de manter o equilíbrio higroscópico entre o interior do concreto e a atmosfera. Se a difusão for muito lenta, a pressão de vapor dentro do material se eleva até a saturação e a difusão do CO₂ nos poros fica praticamente interrompida. Se for muito rápida, não haveria água, essencial no processo de carbonatação.

Já o teor de CO_2 é um parâmetro importantíssimo na determinação da velocidade de carbonatação, bem como no tipo e quantidade de compostos formados. Ensaios acelerados, com concentrações de CO_2 entre 1% e 100%, são empregados pela comunidade científica devido ao tempo excessivamente longo requerido para a obtenção de respostas no ensaio de carbonatação natural. Entretanto, o percentual de CO_2 ideal para os ensaios acelerados é um fator que ainda suscita dúvidas.

Rougeau (1997) realizou estudos com seis concentrações de CO_2 (1, 5, 20, 50, 70 e 100%) e dois tipos de acondicionamento. Os resultados são apresentados na figura 2.4.



Prec = acondicionamento

Figura 2.4 Influência da concentração de CO_2 nos coeficientes de carbonatação (Rougeau, 1997).

Os dados da figura 2.4 mostram que independentemente do tipo de acondicionamento, o coeficiente de carbonatação aumenta até a concentração de 20% de CO_2 e os valores são similares até 50% de CO_2 . O incremento mais substancial ocorre até o percentual de 5% de CO_2 . Para teores de CO_2 de 70 e 100%, há uma variação no coeficiente de carbonatação em função do tipo de acondicionamento. Todavia, tanto para 50% quanto para 100% de CO_2 , os coeficientes são menores que para 20%. Abreu ((2004) e Pauletti (2004) também mediram profundidades de carbonatação inferiores para teores de CO_2 próximos à saturação quando comparados com os resultados obtidos a 5% e 6% de CO_2 , respectivamente.

Pastas de cimento Portland comum foram ensaiadas por Castellote et al. (2009) em ambiente com umidade de equilíbrio de 65%, temperatura de 22°C e concentrações de CO_2 de 0,03%

(natural) e 3, 10 e 100% (acelerado). A carbonatação foi acompanhada pela evolução do ganho de massa, e os resultados para o ensaio acelerado são apresentados na figura 2.5

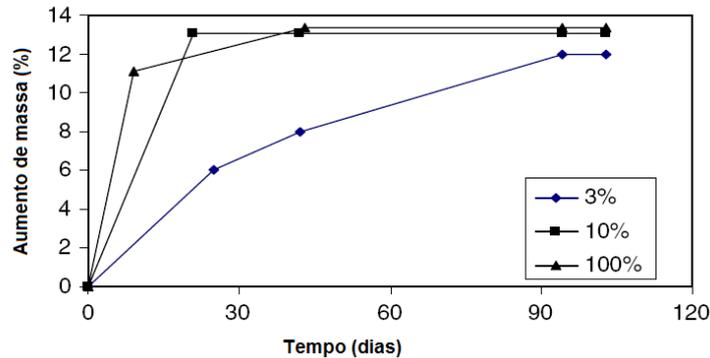


Figura 2.5 Aumento na massa de amostras submetidas à carbonatação acelerada (segundo Castellote et al. (2009))

Observa-se que na figura 2.5 o incremento de massa final é praticamente o mesmo para as concentrações de 10 e 100% de CO_2 , sendo estas superiores aos valores observados com 3% de CO_2 . Na pesquisa realizada por Hyvert (2009), amostras de argamassa foram ensaiadas com concentrações de 0,03, 10, 25 e 50% de CO_2 . Os resultados obtidos para o cimento Portland comum, após 211 dias de ensaio, são apresentados na 2.6.

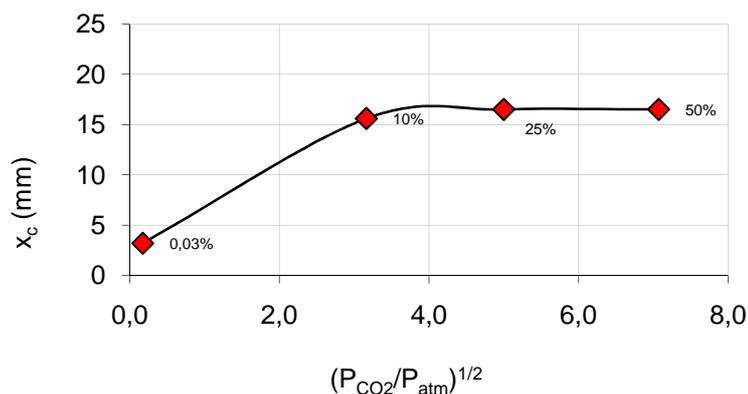


Figura 2.6 Resultados da carbonatação de argamassas de cimento CPI em diferentes concentrações de CO_2 segundo Hyvert (2009), onde X_c = profundidade carbonatada; P_{CO_2} = pressão parcial de CO_2 ; P_{atm} = a pressão atmosférica

Os ensaios indicam que a profundidade de carbonatação aumenta consideravelmente até a concentração de 10% de CO_2 . A partir desse valor, o incremento é mínimo e, entre 25% e

50%, não há diferença. Praticamente as mesmas tendências foram observadas pelo autor para os cimentos Portland composto e Portland com escória de alto-forno. Para Pauletti (2009) a elevação do teor de CO₂ nem sempre conduz a maiores profundidades de carbonatação. Segundo a autora, os estudos parecem indicar que essa propriedade aumenta com o acréscimo do percentual de CO₂ até determinada concentração, que parece estar em torno de 20%. Para estabelecer o percentual ideal para os ensaios acelerados de carbonatação é necessário comparar ensaios acelerados e naturais, em termos de resultados, perfis das curvas e as diferenças na microestrutura.

A norma européia (AFNOR, NF EN 13295, 2004) indica concentração de CO₂ de 1%, justificando que os produtos formados nas reações de carbonatação são os mesmos gerados em concentrações naturais de CO₂. No Brasil, foi formado, em 2009 o comitê que discute a elaboração da norma do ensaio de carbonatação (ensaio acelerado e medida da carbonatação).

2.1.5.2 Condições do ensaio (características dos corpos-de-prova)

As condições do ensaio estão relacionadas com a forma dos corpos-de-prova, cura (tipo e tempo) e condicionamento. A forma das amostras (cilíndrica ou prismática) na frente de carbonatação já foi discutida por alguns autores (ISAIA, 1995; SAETTA; SCHREFLER; VITALIANI, 1995; VAGHETTI, 1999; KULAKOWSKI, 2002) e seus efeitos já são conhecidos, sendo as formas prismáticas preferidas em relação às cilíndricas. Isto acontece, pois se deve evitar a soma de vetores na difusão de CO₂, selando algumas superfícies dos corpos-de-prova para que o dióxido de carbono penetre apenas em uma direção. A soma de vetores na frente de carbonatação, ou seja, a entrada do CO₂ em uma, duas ou três direções (1D, 2D, 3D, respectivamente) foi avaliada por Chen et al. (2008) e alguns resultados são apresentados na figura 2.7.

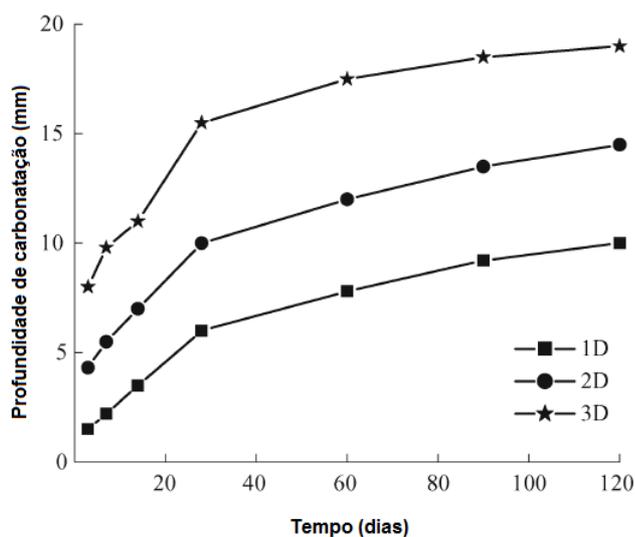


Figura 2.7 Profundidade de carbonatação em concretos com entrada do CO₂ em uma direção (1D), duas direções (2D) e três direções (3D) (baseada em: Chen et al.,2008)

Os perfis de avanço da carbonatação em 1D, 2D e 3D (figura 2.7) são semelhantes, mas os valores atingidos pelas três modalidades são diferentes, sendo que a profundidade atingida em 3D é cerca de 30% maior que a 2D e esta, por sua vez, é cerca de 45% maior que a alcançada em 1D.

Dentre as condições dos corpos-de-prova, a cura e o condicionamento são os fatores que a bibliografia reporta como os mais importantes na determinação das taxas de carbonatação. A cura úmida (corpos-de-prova submersos) parece ser aquela mais utilizada nos experimentos, embora apresente invariavelmente taxas de carbonatação menores quando em comparação com concretos ou argamassas curados ao ar (PAULETTI, 2009). A autora afirma que a cura submersa tem a vantagem de ser mais fácil de realizar, uma vez que não exige nenhum tipo de equipamento e os custos são mais baixos. Neste caso a água deve ser saturada com cal, para não ocorrer lixiviação das substâncias mais solúveis, como o hidróxido de cálcio.

Quanto ao condicionamento, inúmeros são os trabalhos disponíveis. Rougeau (1997) explica que dois tipos de condicionamento baseados em um processo de saturação e posterior secagem podem ser considerados:

- a) o condicionamento preconizado pela norma TC-116 PCD (RILEM, 1999): o princípio deste procedimento é de começar o ensaio de carbonatação acelerada em

concretos onde a taxa de saturação é conhecida e constante, independentemente do tipo de concreto testado. A vantagem é que este tipo permite conhecer com precisão o estado hídrico do material no tempo $t=0$, principalmente se os resultados forem utilizados em modelos preditivos. O inconveniente deste tipo de procedimento é a imposição de um período de secagem dos corpos-de-prova naturalmente. Para obter uma determinada taxa de saturação, é necessário fazer essa secagem natural que permitirá traçar as curvas de evolução da taxa de saturação em função da duração da secagem. Em razão do tempo requerido para essas diferentes fases preliminares, tal condicionamento é julgado como pouco compatível com a necessidade de reduzir a duração do ensaio de carbonatação acelerada.

b) o condicionamento com tempo de secagem fixo: este condicionamento consiste em fixar o tempo de secagem independentemente do tipo de concreto. No início do ensaio de carbonatação acelerada, o estado hídrico dos concretos pode variar em função da microestrutura do material. No entanto, a simplicidade desse procedimento permite uma boa reprodutibilidade com duração de realização factível. Nesse caso há a saturação, com determinação da massa volumétrica aparente e da porosidade, seguida de uma segunda fase em que as amostras são secas a $40\pm 2^\circ\text{C}$ durante dois dias.

De fato, a questão do pré-condicionamento é complexa. De um lado, se a água desempenha fundamental papel na determinação dos coeficientes de difusão do CO_2 , concretos ou argamassas com teores distintos de umidade interna prejudicam a comparação de outras variáveis pesquisadas. De outra forma, como as porosidades dos corpos-de-prova dependem essencialmente da relação água/cimento e esta normalmente é uma variável pesquisada, a mudança desta relação obrigatoriamente implicaria a alteração de uma variável essencial do ensaio e nenhuma conclusão poderia ser tirada de tal estudo.

2.2. CIMENTOS BRANCOS

A cada situação específica de uso ou exposição da estrutura de concreto existiria um tipo de cimento mais apropriado. A ASTM, por exemplo, na norma ASTM C 150, *Standard Specification for Portland Cements*, especifica 8 tipos de cimento Portland que são classificados em tipos I e Ia, II e IIa, III e IIIa, IV e V, sendo que cada tipo possui quantidades de componentes e características específicas. O cimento Portland branco é feito geralmente seguindo as especificações para tipo I ou III (ASTM C 150).

No Brasil, o cimento Portland branco é regulamentado pela Norma NBR 12989 (ABNT,1993), sendo classificado em dois subtipos: cimento Portland branco estrutural e cimento Portland branco não estrutural. O cimento Portland branco estrutural é aplicado em concretos brancos para fins arquitetônicos, possuindo as classes de resistência 25, 32 e 40, similares às dos demais tipos de cimento. Já o cimento Portland branco não estrutural não tem indicações de classe e é destinado principalmente ao rejuntamento de peças cerâmicas, pedras naturais e pastilhas, apresentando como diferencial o fato de ser mais fácil de ser aplicado e espalhado do que os cimentos brancos comuns⁴. A vantagem alegada para a utilização do cimento Portland branco estrutural, em comparação com o tradicional cimento cinza, é principalmente relacionada à estética, já que pode ser usado em combinação com pigmentos, permitindo maior fidelidade à cor e dispensando o uso de pintura (KIRCHHEIM, 2003).

2.2.1 Características do cimento Portland branco estrutural

2.2.1.1 Características Químicas

O cimento branco é produzido pela pulverização de um clínquer de cimento Portland branco, com o qual, através da diminuição do teor de ferro do clínquer (responsável pela cor cinza do clínquer do cimento comum), podem-se produzir cimentos de cores claras. Os teores de óxidos de ferro deste cimento devem ser inferiores a 0,5% em massa. Estas condições são alcançadas usando-se argila e rochas carbonatadas sem ferro como matéria-prima na fabricação do cimento, moinhos especiais com revestimento interno e bolas de cerâmica⁵ para triturar a mistura da matéria-prima, além de um combustível limpo, tal como óleo ou gás, para a produção do clínquer em atmosfera redutora na zona de alta temperatura do forno rotativo de cimento. Assim, além da matéria prima ser mais cara, o preço da moagem é maior. Como consequência, o custo deste tipo de cimento no Brasil é cerca de duas vezes maior do que o custo do cimento cinza (MEHTA E MONTEIRO, 1994).

No Brasil, a NBR 12989 (ABNT, 1993) especifica alguns limites de teores dos componentes e exigências químicas para o cimento branco que podem ser visualizadas nas tabelas 2.1 e 2.2.

⁴ http://www.abcp.org.br/duvidas_frequentes.shtml

⁵ Gomez de la Torre (2003) afirma, entretanto, que hoje em dia já se comprovou que é mais adequado selecionar adequadamente as matérias-primas e utilizar moinhos e bolas metálicas, já que o aporte de ferro à mistura por estas é pequeno e moinhos e bolas metálicas são muito mais eficientes.

Tabela 2.1 Composição dos cimentos brancos conforme NBR 12989

Tipo de cimento branco	Identificação	Composição (% em massa)	
		Clínquer branco + gesso	Material Carbonático
Branco estrutural	CPB-25 CPB-32 CPB-40	100-75	0-25
Branco Não-estrutural	CPB	74-50	26-50

Tabela 2.2 Características químicas dos cimentos brancos conforme NBR 12989

<i>Determinações químicas</i>	<i>Limites (% em massa)</i>			
	CPB-25	CPB-32	CPB-40	CPB
Resíduo insolúvel (RI)	≤ 3,5			≤ 7,0
Perda ao fogo (PF)	≤ 12,0			≤ 27,0
Óxido de magnésio (MgO)	≤ 6,5			≤ 10,0
Trióxido de enxofre (SO ₃)	≤ 4,0			≤ 4,0
Anidrido carbônico (CO ₂)	≤ 11,0			≤ 25,0

O cimento Portland composto cinza é regido por outra norma, NBR 11578 - Cimento Portland Composto (ABNT, 1991) que tem limites para o cimento composto com material carbonático um pouco mais restritos, sendo o limite máximo de resíduo insolúvel 7%, a perda ao fogo máxima de 6,5%, MgO, SO₃ e CO₂ respectivamente limitados a 6,5%, 4,0% e 5,0%.

Não obstante tais pequenas diferenças quanto aos requisitos dos cimentos Portland, ele, tanto o cinza quanto o branco, é constituído por vários compostos, dos quais três (C₃S, C₂S, C₃A) são os mais importantes e têm maior influência nas suas propriedades. Além dos componentes principais podem estar presentes compostos menores, como óxidos de cálcio livres, óxidos de sódio e potássio (denominados álcalis do cimento), óxidos de magnésio, manganês, fosfato, fluoretos e sulfatos. Estes componentes estão presentes no clínquer e suas proporções dependem das composições da rocha calcária e argila, além das proporções da mistura destes materiais.

Kirchheim (2003), analisando diversas publicações de trabalhos com cimento Portland branco estrutural, estabelece que os teores de cada um dos componentes variam entre 50% e 72%

para o C₃S; 0,4% e 30,7% para o C₂S, sendo que na maioria das publicações as porcentagens mais encontradas estavam na faixa de 15% e 30%; entre 4% e 14% para o C₃A; e teores menores que 1% para o C₄AF. Nota-se, portanto, conforme o levantamento feito pela autora (tabela 2.3), que a grande diferença na composição química dos cimentos Portland branco e cinza está na limitação do C₄AF, com possibilidade de aumento do teor de C₃A.

Tabela 2.3 Composição química de cimentos Portland brancos estruturais conforme levantamento feito por Kirchheim (2003).

Fonte	Teor calculado conforme Bogue (%)			
	C3S	C2S	C3A	C4AF
Bensted (1983)	67,1	12,5	8,5	1,4
Singh e Singh (1989)	41,7	19,8	12,5	1,4
Dunster et al. (1993)	60,0	24,0	13,0	1,0
Stürmer et al. (1994)	71,6	6,8	10,6	0,7
Hamad (1995)	48,5	30,7	13,5	0,8
Heren e Ölmez (1996)	51,2	27,5	12,1	0,9
Richardson e Groves (1997)	65,0	22,0	4,0	1,0
Stephan et al. (1999)	54,0	0,4	7,0	0,6
PCA (1999a)	60,0	19,0	11,0	1,0
Werner et al. (2000)	72,0	9,0	12,0	0,6
Levinson e Akbari (2001)	68,0	14,0	13,0	0,6
Sora et al. (2001)	50,0	9,7	7,0	0,4
Rothstein et al. (2002)	72,0	17,0	5,0	1,0
Hansen (2002)	61,7	24,9	4,5	0,9
Chandra e Björnström (2002)	63,0	25,0	4,0	1,0

Genericamente admite-se que o C₃A e o C₄AF reagem com o sulfato de cálcio, formando etringita (C₆AS₃H₃₂), com a possível substituição de alumínio pelo ferro na estrutura, e monossulfoaluminato de cálcio hidratado (C₄ASH₃₂), com a possível substituição do alumínio pelo ferro e de íons sulfato por carbonato ou hidroxila (LEA, 1970, TAYLOR, 1992, SALVASTANO JUNIOR, 1992). Maiores detalhes acerca destas reações serão fornecidos nas seções seguintes.

Note-se que a quantidade de C_3A presente na maioria dos cimentos é relativamente pequena, excetuando-se o cimento Portland branco, o que implica normalmente o início de pega antecipado, quando comparado com a do cinza (HAMAD, 1995), já que a hidratação destes compostos é mais rápida do que a do C_3S e C_2S . O C_3A reage quase instantaneamente com a água, despreendendo rapidamente grande quantidade de calor (da ordem de 300 cal/g, para o composto puro) e contribui para a resistência a 24 horas ou menos, sendo que, para controlar esta reação, mistura-se gipsita ao clínquer na moagem. A gipsita reage com o C_3A , originando um composto intermediário insolúvel e retardando a hidratação do C_3A (NEVILLE, 1997). Stümer et al. (1994) e Rothstein et al. (2002) confirmam que os produtos da hidratação do C_3A e C_4AF são de especial interesse em discussões de durabilidade. Da mesma forma, Wolf (1991) aponta a necessidade da caracterização do C_3A em termos de durabilidade, destacando que certas normas tendem a limitar seu teor no cimento. No entanto, quanto aos limites destes teores, há divergência na literatura.

Ainda em relação aos compostos principais do clínquer, cabe lembrar que não são somente as suas composições químicas que influenciam as propriedades do cimento produzido. Sabe-se que fatores como forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais, polimorfismo, entre outros, exercem forte influência sobre as propriedades do clínquer (GOBBO, 2003). No entanto, segundo Kircheim (2009)

são poucos os autores que fazem menção ou consideram na análise dos resultados as quantidades exatas de cada fase do clínquer no cimento utilizado, apresentando apenas os valores de C_3A como um todo, não considerando suas modificações. [...] [...] até mesmo o método de Bogue, comumente utilizado pela indústria e por pesquisadores, não possui em suas formulações a possibilidade de cálculo das quantidades para cada fase cristalina do C_3A (cúbico ou ortorrômbico)

Note-se que a partícula de cimento é um sólido multifásico com grande quantidade de grãos de silicatos de cálcio em uma matriz de aluminatos e ferroaluminatos. Cada um possui uma reação específica com a água, os quais produzem diferentes compostos para, ao fim, formar um sólido denso e com resistência. Portanto, a análise da reatividade do cimento, inclusive quanto a elementos a ele exógenos (análise da durabilidade) requer uma abordagem específica para cada fase existente no cimento anidro. Entretanto, o estudo de cada um dos constituintes e, especialmente, suas interações químicas ao longo do tempo, além de operacionalmente difícil, não consegue levar em conta a interação entre os próprios constituintes. Ao se analisar o comportamento do cimento hidratado como um todo, ganha-se em verossimilhança, mas perde-se em precisão no conhecimento de cada fase isoladamente.

2.2.1.2 Características Físicas

No Brasil, a NBR 12989 (ABNT, 1993) especifica algumas exigências físicas e mecânicas relativas ao cimento Portland branco, que podem ser visualizadas na tabela 2.4

Tabela 2.4 Exigências físicas e mecânicas para o cimento Portland branco

Características e propriedades	Unidade		Limites			
			CPB-25	CPB-32	CPB-40	CPB
Resíduo na peneira 45mm	%		≤12,0			≤12,0
Tempo de início de pega	H		≥ 1			≥ 1
Expansibilidade a quente	mm		≤ 5,0			≤ 5,0
Resistência à compressão	3 dias	MPa	≥8	≥10	≥15	≥5
	7 dias	MPa	≥15	≥20	≥25	≥7
	28 dias	MPa	≥25	≥32	≥40	≥10
Brancura	%		≥78			≥82

Quanto aos cimentos brancos, deve-se ressaltar que a literatura ressalta que, em regra, estes são mais finos que os cimentos cinza, não porque seu clínquer é moído em maior intensidade do que o clínquer de cimentos comuns, mas essencialmente porque possuem altos teores de calcário em substituição de parte do clínquer. Entretanto, Tsivilis (1999) afirma que o calcário aumenta a eficiência da moagem do clínquer, o que, é confirmado por este trabalho (capítulos 3 e 4). O calcário é adicionado para aumentar a brancura do cimento, além de imprimir ao cimento as características usuais de cimentos compostos com calcário, isto é, menor exsudação e diminuição do teor de clínquer (diminuindo o custo de produção, já naturalmente mais alto do cimento branco).

Como será visto no item 2.3.1, a adição de calcário diminui o diâmetro médio das partículas do cimento, visto que este tem grau de moabilidade maior que o clínquer. O estudo da influência da adição de calcário se faz, portanto, necessária, visto ser este o determinante de muitas características dos cimentos brancos, inclusive em relação à carbonatação.

2.3 CALCÁRIO

2.3.1 Influência do calcário na moagem do clínquer

A adição de calcário melhora a moabilidade do clínquer. Opoczky (1996) demonstra que a adição não somente de calcário, mas também de cinza volante, escória de alto-forno ou pozolana natural diminui a energia necessária para a moagem. A autora identifica que a adição de calcário aumenta a variação de diâmetros das partículas do cimento produzido, mas a distribuição granulométrica das partículas do calcário moído conjuntamente ao clínquer se assemelha àquela do calcário quando moído separadamente. No estudo, observa-se que quanto mais fácil moer um material, maior a variação de diâmetros obtidos. No caso do cimento contendo calcário analisado pela autora, este obteve um diâmetro médio já moído na faixa de 5 μm , embora fossem encontrados grãos com até 30 μm de diâmetro. Em outro trabalho, Opoczky (1977) observa que o tempo de moagem também é decisivo na granulometria do produto final, sendo que o diâmetro médio das partículas pode inclusive aumentar com tempos de moagem excessivos. Este aumento poderia ocorrer devido ao fenômeno da aglomeração que acontece quando reações químicas irreversíveis agregam partículas menores, ou pelo fenômeno da agregação, que ocorre quando partículas agregam-se umas as outras por forças de van der Waals e não por reações químicas fortes, sendo, portanto, um processo reversível.

Taylor (1997), por sua vez, afirma que para uma superfície específica de 420 m^2/kg (Blaine), 50% do calcário tem tamanho médio inferior a 700nm, comparado a 3 μm para o clínquer. Tsivilis (1998) menciona inclusive que pesquisas sobre os processos de produção de cimentos compostos, especificamente aqueles que envolvem comoagem de clínquer e calcário, são uma das três principais vertentes de pesquisa em cimentos compostos, juntamente com pesquisas sobre a hidratação e a influência do calcário no desempenho de concretos. O próprio autor, em outro trabalho (TSIVILIS, 1999), afirma que o calcário se concentra na parcela menor que 8 μm e que teores acima de 30% de calcário prejudicam a moabilidade tanto do clínquer como do calcário.

Em relação à composição do clínquer, há indícios de que o clínquer de cimento branco, via de regra, seja de mais fácil moagem que clínqueres de cimento cinza. Segundo Souza (2008), isto pode ser devido aos menores teores de C_4AF , já que esta fase cristalina dos clínqueres seria a de mais difícil moagem. Isto implica que a presença de calcário, aliada ao baixo teor de C_4AF

em clínqueres brancos, permitiria a moagem com menor consumo energético na produção de cimentos brancos quando em comparação a cimentos Portland comuns.

2.3.2 Influência do calcário na reologia da pasta de cimento

A influência das adições calcárias na reologia da pasta de cimento é extensamente abordada na literatura. Não obstante, existem opiniões divergentes. Esping (2008), trabalhando com calcário adicionado a concretos auto-adensáveis, demonstra que o aumento da superfície específica do calcário implica diretamente aumento da viscosidade e, conseqüentemente, diminuição do abatimento. Para o autor, um aumento de $1000\text{cm}^2/\text{g}$ na superfície específica do calcário corresponderia a mais 0,8% de água na mistura, a fim de se manter a trabalhabilidade constante. Esta água adicional causaria um aumento na evaporação e, portanto, na fissuração por retração na fase plástica do concreto.

Gallias (2000) sugere que os efeitos reológicos dependem não somente do calcário adicionado, mas do formato de suas partículas. O autor classifica as partículas em irregulares, angulares e arredondadas, sendo estas últimas as que propiciam menor consumo de água e onde se classificam os calcários naturais. A textura da superfície das partículas também é apontada como decisiva na determinação do consumo de água da mistura. Já Mikanovic (2008) afirma que em baixíssimas idades as pastas de carbonato e de cimento têm comportamentos reológicos semelhantes, sendo que a primeira poderia ser utilizada em estudos reológicos no lugar da pasta de cimento.

Admite-se que a substituição de parte do clínquer por calcário pode melhorar a trabalhabilidade. A explicação para tal efeito pode ser verificada em Vican (2007). O autor, comparando o efeito na reologia de pastas com adição de sílica ativa e de calcário, observou que a adição do último implica uma diminuição da resistência do gel das pastas de cimento estudadas. O autor menciona que tal efeito possivelmente se deve à menor reatividade do calcário com o meio (ausência do grupo silol na superfície e grãos maiores em relação à sílica ativa), formando um esqueleto micro-estrutural com menor formação de gel de hidratação e, portanto, mais fluido. É de se notar que o calcário afasta as partículas de cimento, retardando o auto-travamento da estrutura dos hidratos, embora sirva de ponto adicional de nucleação no seguimento do processo de hidratação.

Desta forma, parece haver uma indicação indireta no trabalho do autor de que o efeito plastificante do calcário só atuaria até que o efeito da nucleação adicional o compensasse.

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Entretanto, não se pode esquecer que a maior superfície específica do calcário em relação ao clínquer levaria a um aumento da superfície específica do cimento, o que, para uma quantidade de água constante, usualmente leva a uma diminuição da plasticidade do material. Além destes resultados, o autor deixa claro que a trabalhabilidade não dependerá nunca de um único fator, sendo, portanto, polidependente em relação tanto à superfície específica, quanto aos teores de C_3A , C_3S , finura e teor de álcalis, dentre outros.

Yahia (2005) afirma que a viscosidade de materiais cimentícios pode ser melhorada com o decréscimo da relação água/cimento ou utilizando um agente que aumenta a viscosidade. Evidentemente deve-se entender a viscosidade como o oposto da fluidez, dentro de determinados limites. A adição de grandes quantidades de finos inertes ou aumentará o consumo de água ou tornará a massa produzida muito rígida e, portanto, inadequada ao uso. O autor afirma que a adição de calcário aumenta a coesão da massa, aumentando assim a sua viscosidade. Conclui que o efeito físico do calcário (aqui entende-se efeito físico como efeito reológico) depende também dos parâmetros da mistura (relação água/cimento e teor de calcário).

2.3.3 Influência do calcário na hidratação do cimento

Há consenso na literatura que o principal efeito do calcário na hidratação do cimento é o efeito de fíler inerte. Embora existam também interações de natureza química, como será visto posteriormente, o efeito de fíler inerte parece ser o mais importante. Desta forma, convém separar o estudo dos efeitos do calcário na hidratação do cimento em dois grandes grupos, isto é, efeitos enquanto fíler inerte e efeitos relativos às interações químicas com o cimento.

2.3.3.1 Efeito de fíler

Hoppe Filho (2008) resume bem o efeito das adições inertes (fíler) na hidratação do cimento (fases anidras e gipsita). Para ele,

a hidratação do cimento ocorre pela dissolução gradual das fases anidras do clínquer e da gipsita, seguida de precipitação dos hidratos sobre as partículas, formando a camada externa. Este mecanismo, dito hidratação por dissolução/precipitação, ocorre nas primeiras horas de reação. Segundo o autor, durante a sua evolução os grãos anidros do cimento são gradativamente recobertos, o que restringe, paulatinamente, a dissolução do restante das fases anidras. Neste período, a taxa de reação se mantém crescente, representando o período de aceleração (que pode ser observado quando da medição do calor de hidratação no início deste processo).

Um segundo mecanismo atua após a consolidação da pasta, ou seja, a água difunde pela camada de hidratos, inicialmente precipitados, para atingir a fração residual do cimento, ainda anidra, dando prosseguimento à hidratação. A redução na taxa de solubilização dos anidros diminui a concentração de íons e, conseqüentemente, a precipitação de compostos hidráulicos. O total recobrimento dos grãos anidros representa o início da hidratação topoquímica (KADRI 2002).

A análise da literatura mostra que o efeito de fíler acontece primeiramente pelo fornecimento de novos pontos de nucleação na superfície dos quais os produtos da hidratação das fases anidras se desenvolvem. Observa-se, portanto, que, para relações água/cimento muito baixas, haveria pouco espaço para o desenvolvimento dos produtos da hidratação e, portanto, parte do cimento acabaria funcionando como agregado. Lawrence (2003) afirma que as vantagens advindas da utilização dos fílers inertes normalmente aumentam com a finura do material e tendem a compensar o efeito negativo da diluição do cimento anidro. Convém adicionar às observações do autor que, além do efeito da diluição das partículas de cimento, há ainda um aumento da demanda de água da mistura pela maior superfície específica final desta, o que, para todos os efeitos, também deveria ser compensada pela utilização do fíler. Ainda segundo o autor, três efeitos principais ocorrem ao adicionarem-se fílers ao cimento, dois deles diretamente relacionados com a diluição do cimento:

- a) menor quantidade de partículas de cimento por unidade de volume (diluição);
- b) modificação da distribuição granulométrica dos materiais anidros;
- c) nucleação heterogênea.

O efeito da diluição seria equivalente ao aumento da relação água/cimento, evidentemente inversamente proporcional à taxa de substituição. O efeito da granulometria ou distribuição granulométrica dependeria da finura ou da quantidade de fíler utilizado. A influência deste fator não é bem documentada na literatura. Já a nucleação heterogênea é um processo físico que leva à ativação química da hidratação do cimento. Genericamente está relacionada com a precipitação dos hidratos sobre uma partícula mineral estranha, a qual catalisa o processo de nucleação (hidratação) ao reduzir a barreira energética necessária à sua implementação. Stumm (1992)⁶ apud Lawrence (2003) afirma:

⁶ Stumm, W. **Chemistry of the Solid–Water Interface**, Wiley, New York (1992).

Qualitativamente, se a superfície do sólido substrato da nucleação combina bem com o do cristal, a energia interfacial entre os dois sólidos é menor do que entre o sólido e a solução, e a nucleação pode acontecer com uma taxa de saturação menor na superfície do sólido substrato do que na solução porosa.

Uma hipótese adicional aventada por Lawrence (2003) para o aumento da taxa de hidratação com a adição de fílers inertes pode ser visualizada na figura 2.8. Como há diminuição da espessura da camada formada ao redor dos grãos de cimento anidros, a hidratação da camada anidra, que rapidamente fica dependente dos processos de difusão, é facilitada. Conseqüentemente, se as partículas da adição mineral são suficientemente finas e próximas às partículas de cimento, haveria um aumento da taxa de hidratação.

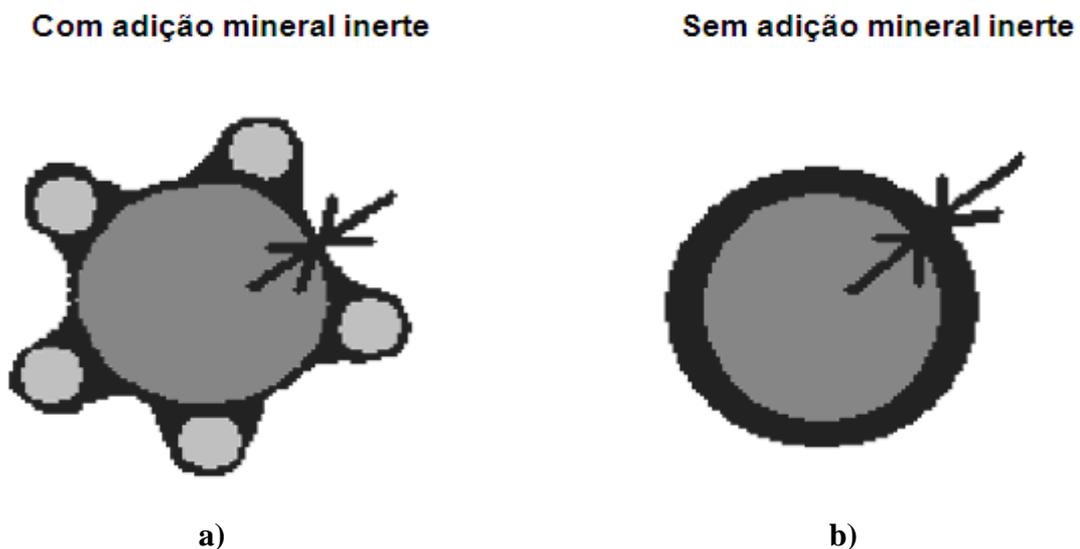


Figura 2.8 Representação esquemática da hipótese sobre a majoração da hidratação do cimento nas primeiras idades (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). (a) Com adição mineral inerte; (b) Sem adição mineral inerte

Este modelo, entretanto, apesar de extremamente coerente, é bastante simplificado, já que não leva em consideração, por exemplo, a maior ou menor afinidade química das partículas do fíler. Esta dependerá não somente das características químicas e cristalográficas dos dois tipos de partículas, como também da tensão superficial inicial gerada na interface dos grãos de cimentos, a qual, por sua vez, dependerá das características do meio aquoso, como teor de álcalis, pH, densidade da solução, entre outras.

Os resultados do trabalho de Lawrence et al. (2003) mostram diferentes incrementos no grau de hidratação em função do teor de substituição do cimento por fíler quartzoso. Isto indica que há um teor ótimo de substituição para obtenção da máxima eficiência na alteração da

cinética de hidratação. A Figura 2.9 mostra a tendência no incremento do grau de hidratação em função do teor de substituição do cimento por material inerte, segundo os autores. Observa-se que o máximo incremento ocorre a partir de um teor de substituição entre 25 e 30%, salientando que a área específica BET do material inerte é que determina a amplitude do incremento, ou seja, quanto mais fino o fíler, maior o incremento no grau de hidratação (KADRI, 2002)

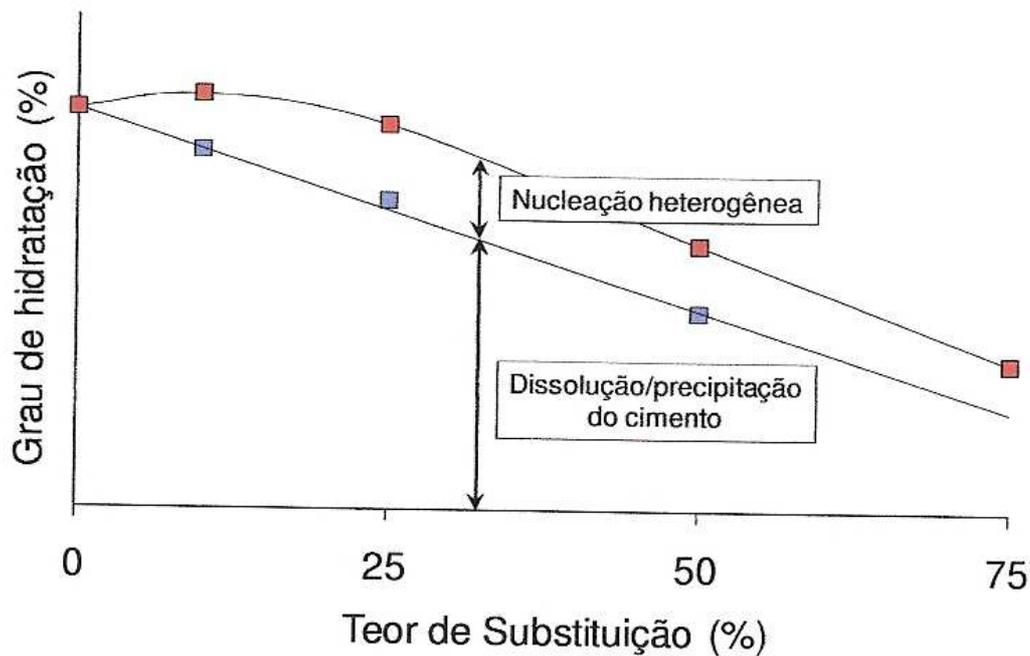


Figura 2.9 - Hidratos formados devido à nucleação heterogênea (Lawrence et al., 2003)

A substituição de cimento em valores acima de 30% tende a diminuir a intensidade do incremento marginal da hidratação, apesar do material inerte aumentar o grau de hidratação total do sistema. Uma grande quantidade de fíler resulta em pequeno incremento na quantidade de hidratos. O excesso de partículas do material inerte acaba distanciando demasiadamente os grãos do fíler dos grãos do cimento, fazendo com que esta fração do material inerte não atue na hidratação. Segundo Cyr (2005) quando há uma pequena quantidade de partículas de material inerte, estas têm grande probabilidade de estarem circundadas por grãos de clínquer e, conseqüentemente, todas elas participarão da nucleação heterogênea. Portanto, as partículas inertes devem estar próximas às do cimento para serem eficientes.

De vital importância para o estudo aqui desenvolvido é a influência ao longo do tempo das adições minerais inertes, já que se objetiva estudar detalhadamente a carbonatação, processo que, em princípio, ocorre em tempos muito superiores aos da hidratação (pelo menos da hidratação mais considerável, aquela que se desenvolve até os 90 dias de idade). Lawrence (2003) menciona que a diferença no grau de hidratação da pasta contendo fíler em relação à pasta de referência, sem adição, tende a diminuir gradativamente a longo prazo, até que, em dado momento, a fração hidratada é similar em ambas as pastas, conforme observado na Figura 2.10.

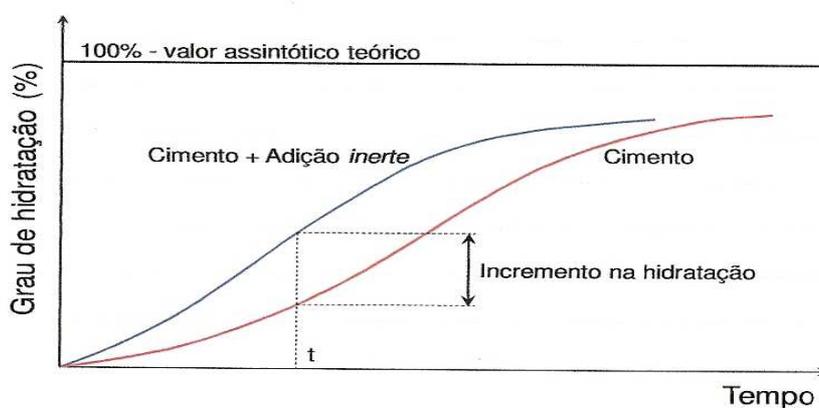


Figura 2.10 - Diferença na hidratação do cimento na presença de material inerte (LAWRENCE, 2003)

Desta forma, parece, pela posição do autor, que não haveria influência do efeito de fíler a longo prazo, mas somente nas taxas iniciais de hidratação. Note-se, entretanto, que o efeito “diluidor” da adição calcária terá sempre o efeito de aumentar a relação água/clínquer e, portanto, o número e volume dos poros capilares. Não há aparentemente na bibliografia outros trabalhos que comprovem a eficiência a longo prazo destas adições enquanto redutoras substanciais da porosidade capilar das pastas de cimento hidratadas.

Cabe ainda ressaltar que, sendo verdadeiro o modelo do autor, os ensaios de carbonatação, deveriam iniciar somente quando o processo de hidratação já estivesse consolidado, isto é, próximo ao valor de estabilização da hidratação. Se isto não ocorrer, ficaria difícil, por exemplo, comparar ensaios de carbonatação acelerada com a carbonatação natural, visto que ambas situações representariam microestruturas muito diversas (porosidades distintas) o que dificultaria, se não impediria, a comparação de resultados. Adicionalmente, pode-se intuir que, neste caso, o ensaio de carbonatação natural tenderia a apresentar profundidades

carbonatadas menores do que aquelas observadas em ensaios acelerados (nos ensaios naturais, grande parte da difusão de CO_2 aconteceria sob condições menos favoráveis de carbonatação, isto é, com a hidratação já próximo do ponto de estabilização e, portanto, com porosidades e coeficientes de difusão gasosa menores).

2.3.3.2. Efeito químico da adição calcária

Soma-se ao efeito de filler do calcário o efeito químico que a adição de CaCO_3 produz inicialmente no processo de hidratação do cimento e, a longo prazo, nos próprios processos de interação físico-química que a pasta de cimento terá com o meio- ambiente (durabilidade).

Influência química do calcário na hidratação do cimento

Os compostos formados na hidratação do cimento que são determinados pela adição de calcário são fonte de estudo há mais de 3 décadas. Inúmeros pesquisadores têm tentado qualificar e quantificar as alterações produzidas pela adição de calcário, mas, via de regra, os estudos são de difícil comparação. Esta dificuldade reside no fato de que alguns pesquisadores trabalham com os compostos anidros do cimento individualmente e outros com os mesmos compostos combinados ou até mesmo com o cimento puro.

A pesquisa individual de cada fase anidra isolada evidentemente aumenta a certeza na identificação do complexo mecanismo da hidratação de cada uma das fases, mas pode não levar em consideração os mecanismos de interação entre todas estas fases, o que certamente ocorre no cimento. Já aqueles que se dedicam a pesquisar o cimento, embora reproduzam mais fielmente o que ocorre na realidade, não conseguem controlar a quantidade de fases anidras e de outras substâncias presentes no cimento, bem como suas características físicas, (especialmente a contribuição de cada fase anidra na granulometria e superfície específica do cimento) o que dificulta a reprodutibilidade dos ensaios.

Antes de abordar a influência do calcário na química do processo de hidratação, cabe mencionar que, embora já tenha sido detectada a presença de carbo-silicatos em compostos hidratados de cimentos com adição de calcário (KAKALI, 2000), o que evidenciaria a inclusão de pelo menos parte dos íons CO_3^{2-} na estrutura dos compostos C-S-H, a interação entre estes íons e o C_3A aparece na literatura de forma mais frequente, possivelmente porque a substituição dos compostos C-S-H por íons provenientes do CaCO_3 passou a ser estudada

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

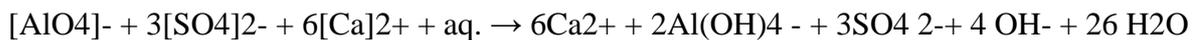
recentemente, já que até então a opinião corrente era de que tal substituição, embora possível, era de mais difícil ocorrência (TAYLOR, 1997).

De uma forma bastante simplificada, na hidratação de um cimento comum, uma parcela do C_3A presente reage imediatamente com a água e com os íons sulfato provenientes do gesso. A outra parcela do C_3A não reage com o restante dos íons sulfato presentes, já que parte deste C_3A está no interior dos grãos sem acesso direto à água. Assim, inicialmente há um excesso de íons sulfato disponíveis e o C_3A hidratado tende a formar etringita ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Entretanto, na medida em que a hidratação prossegue mais íons alumina são liberados, já que o C_3A disponível dentro dos grãos começa a entrar em contacto com a água. Desta forma, como a relação Al_2O_3/SO_4^{2-} começa a aumentar, no lugar da etringita, surge uma outra fase que é o monossulfato ou monosulfoaluminato ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) ou alguma de suas soluções sólidas (MASSAZZA e DAIMON, 1992). As equações que regem o processo podem ser assim resumidas segundo Pommersheim e Chang (1988):

a) fase inicial (eq. 2.16)



ou



b) fase intermediária (eq. 2.17)



ou



c) fase final (eq. 2.18)



ou



De fato, o processo é um pouco mais complexo, mas não será abordado aqui por não ser o escopo deste projeto. Maiores detalhes podem ser encontrados em Taylor (1997).

Não obstante tais dificuldades, assume-se, genericamente, que a adição de calcário ao cimento propicia a transformação do monossulfato ou monossulfoaluminato em monocarbonato ou monocarboaluminato. Além disto, parece haver um retardo na transformação de etringita em monossulfato. Isto ocorre possivelmente porque os íons sulfato liberados na transformação do monossulfato em monocarbonato fazem com que haja uma reconversão do monossulfato em etringita, diminuindo, portanto, a taxa resultante de transformação etringita-monossulfato (Taylor, 1997; Pêra, 1999; Catinaud 2000; Kakali, 2000; Bonavetti, 2001).

Entretanto, nota-se na literatura alguma discrepância quanto à formação do hemi e tricarbonato juntamente com o monocarbonato. Adicionalmente, percebe-se alguma diferença de posicionamento quanto aos compostos formados, a sua estabilidade no tempo e em relação a diferentes níveis de temperatura. Taylor (1997) sugere que a proporção entre as fases AFm (por exemplo, monossulfato) e AFt (por exemplo, etringita) produzidas depende da taxa relativa entre os íons SO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})^4$ e CO_3^{2-} , o que foi confirmado recentemente por Matschei (2007) que propõe um modelo que define a fase formada em função das relações $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CO}_3^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ainda no mesmo trabalho, Matschei (2007) sugere o diagrama da figura 2.11 para a verificação da quantidade das fases formadas e não somente a sua qualificação.

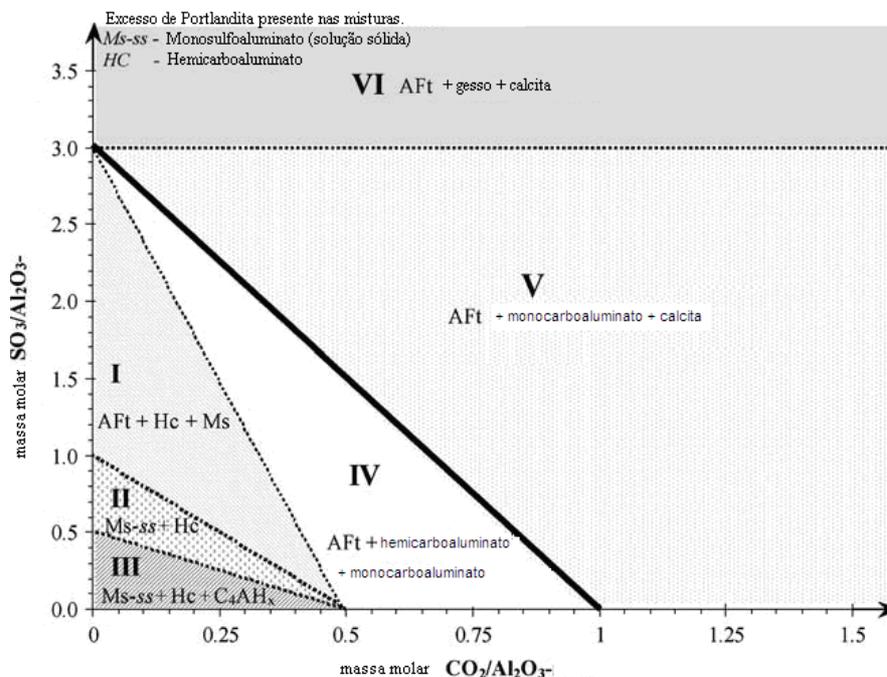


Figura 2.11 Fases formadas pela adição de calcário segundo Matschei (2007)

O efeito da adição de calcário pode ser identificado pelas razões de SO_3/CO_2 e $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que indicarão quais fases AFm estarão presentes. Note-se que o diagrama é válido para temperaturas de até 25°C .

O cálculo das quantidades pode ser feito utilizando-se o diagrama da fig. 2.12. Para facilitar a visualização, toma-se inicialmente um cimento sem adição calcária, isto é, com relação $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0$ e adiciona-se aos poucos CaCO_3 . Neste caso, observa-se que a adição de pequenas quantidades de carbonato fará com que o haja um rápido consumo do monosulfoaluminato com o concomitante aumento da quantidade de hemicarboaluminato. Entretanto, o sulfato liberado na dissolução do monosulfoaluminato não fica em solução, já que esta está subsaturada de gesso. Portanto, estes íons sulfatos acabam formando etringita. Em outras palavras, há uma troca iônica dos íons SO_4^{2-} pelos íons CO_3^{2-} , havendo liberação dos primeiros para a produção de etringita. Por outro lado, esta reação consome portlandita e alumina, o que faz com que o teor de portlandita caia rapidamente (considerou o autor na formulação do diagrama um fornecimento suficiente e inesgotável de portlandita, o que pode não ser verdadeiro em muitas situações).

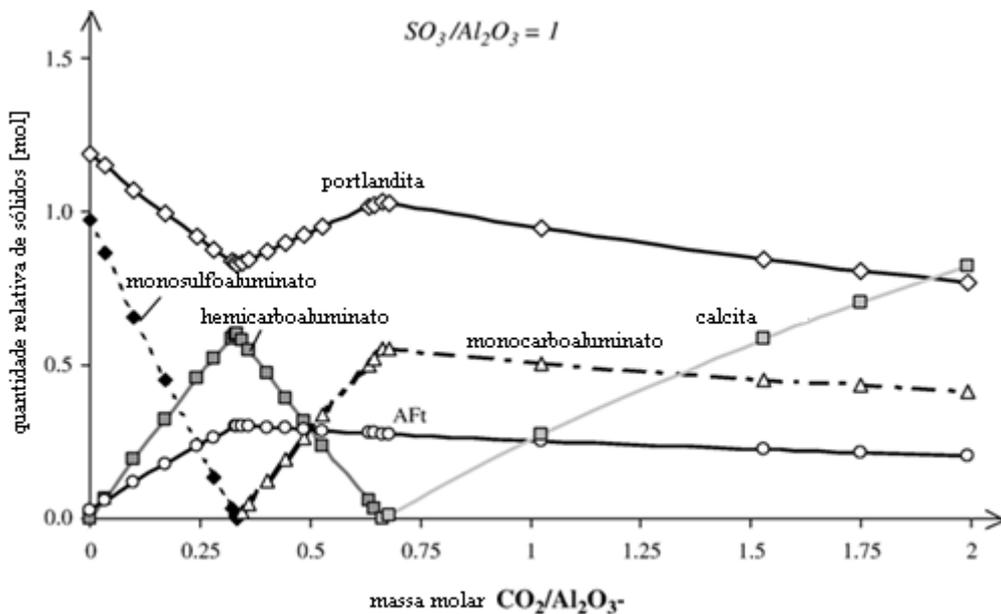


Figura 2.12 Diagrama para quantificação das fases produzidas pela adição de calcário segundo Matschei (2007)

A quantidade máxima de etringita seria alcançada com uma relação $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 0,33. A partir deste ponto, que também corresponderia ao máximo

observado de hemicarboaluminato, o teor de etringita diminui gradativamente, o hemicarboaluminato começa a ser substituído pelo monocarboaluminato e o consumo de portlandita cessa, já que seu teor passa a aumentar pela liberação de íons fornecidos pela adição crescente de CaCO_3 até uma relação $\text{CO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 0,66. A partir deste ponto, a solução fica saturada em calcita e toda calcita adicionada permanece em forma de calcita livre. O fato é que a diminuição dos teores dos outros compostos se dá não pelo seu desaparecimento ou consumo, mas pelo efeito de diluição que a calcita adicionada representa.

Influência da adição de calcário na carbonatação.

São poucas as referências expressas na literatura quanto à influência do teor de calcário na carbonatação de cimentos compostos, sejam brancos ou não. O que se encontra com certa frequência são considerações genéricas, especialmente ligadas ao refinamento da estrutura porosa com a diminuição do diâmetro dos poros capilares, o que, evidentemente, diminuiria a permeabilidade ao ar e, por conseguinte, a carbonatação. (TOPÇU, 2003; INGRAM 1991; LIVESEY 1991; VUK 2001; TSIVILIS 2000, 2002, 2003)

Entretanto, pode-se tentar, a partir dos dados observados, fazer algumas inferências sobre os possíveis efeitos das adições calcárias na carbonatação de cimentos. Primeiramente, a adição de calcário e a conseqüente dissolução da calcita em Ca^{2+} e CO_3^{2-} é, de certa forma, reproduzida pela carbonatação. O fato é que o íon CO_3^{2-} também está presente no processo de carbonatação, conforme exposto no item 2.1.1.

A formação de compostos carbonatados também está presente na carbonatação de outras substâncias encontradas no cimento, inclusive nos produtos da hidratação do cimento, isto é, produtos do tipo C-S-H, etringita, monosulfoaluminato, hemisulfoaluminato, trissulfoaluminato e aluminato de cálcio hidratado (hidrogranada). Houst (2002) apresenta as equações 2.19 a 2.26 representativas de tais reações:

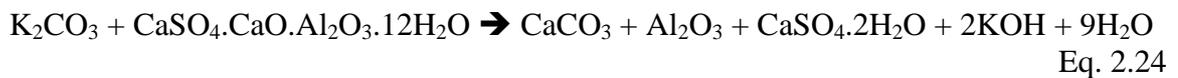
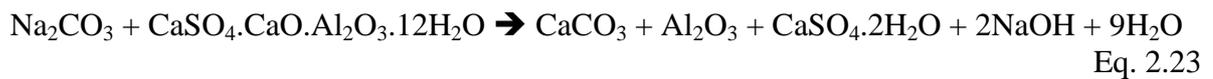
Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)



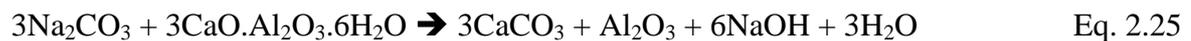
Trisulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita)



Monosulfoaluminato de cálcio hidratado



Aluminato de cálcio hidratado (hidrogranada)



Note-se que como o íon carbonato está presente na gênese da reação de carbonatação, o próprio teor de carbonato pode ser expresso em % de CO_2 , o que fazem, aliás, muitos autores. Massazza (1992), por exemplo, menciona que a dificuldade de transformar-se trissulfato em monossulfato deve-se à presença de CO_2 , vindo do exterior ou contido na massa em forma de calcita. Note-se que o autor utiliza calcita e CO_2 quase como sinônimos, tal a facilidade com que haveria a dissolução desta em Ca^{2+} e CO_3^{2-} . Entretanto, cabe apontar que esta sinonímia não é de todo correta. O CaCO_3 não pode se transformar em $\text{CaO} + \text{CO}_2$ sem o fornecimento de calor. O equilíbrio do CaCO_3 quando em solução aquosa se dá com os íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} e não com o $\text{CaO} + \text{CO}_2$. Apesar desta aparente imprecisão, a expressão do teor de CaCO_3 em forma de teor equivalente de dióxido de carbono é comum na literatura.

Ainda cabe ressaltar que a parcela do CaCO_3 que reage com os hidratos de cimento, isto é, que efetivamente produz ou modifica os compostos hidratados é da ordem de 3 a 8%, usualmente apontada como sendo de 5% conforme grande parte da literatura (BONAVETTI 1992, MASSAZZA, 1992). Ocorre, portanto, que, como a calcita contém 44% de CO_2 , a sua adição antes mesmo do processo de carbonatação ter início representaria uma carbonatação prévia a que estariam sujeitos os compostos presentes no cimento, sejam os do tipo C-S-H, sejam as fases AFm e AFt seja a portlandita.

Entretanto, cabe ressaltar que, quando o processo de carbonatação tiver início, o “novo” CO_2 que penetra no concreto “encontrará” alguns compostos já previamente carbonatados pelos íons CO_3^{2-} liberados pela dissolução prévia do CaCO_3 . Kuzel (1991) apresenta um esquema (fig. 2.13) bastante simplificado sobre a influência dos íons CO_3^{2-} na formação posterior de etringita em virtude da carbonatação. O autor sugere que, somente nos casos de pastas livres de CO_2 , a etringita formada no período de indução se transformará em monossulfato. Em pastas contendo mais de 0,45% de CO_2 , a transformação seria impedida e o monossulfato seria substituído por hemicarbonato ou monocarbonato. A quantidade de CO_2 suficiente para substituir o monossulfato por uma fase AFm carbonatada depende, segundo o autor, da relação $\text{SO}_3 / \text{C}_3\text{A}$ e da quantidade disponível de Al_2O_3 . Os resultados do autor indicam que, em cimentos ou concretos contendo monossulfato, o risco de formação retardada de etringita deve ser levado em consideração, já que os grupos sulfatos que ficam entre as camadas da estrutura cristalina do monossulfato podem ser substituídos por carbonatos, o que liberaria sulfatos na solução porosa, possibilitando, assim, a formação de etringita posterior e adicional (fig. 2.14).

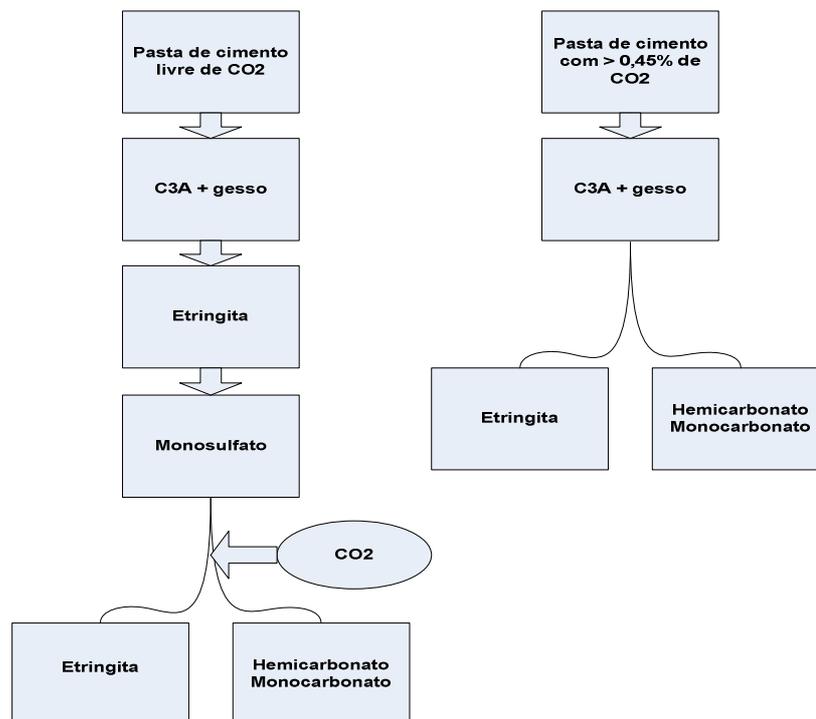


Figura 2.13 Esquema proposto por Kuzel (1991) sobre a formação de etringita devido à carbonatação.

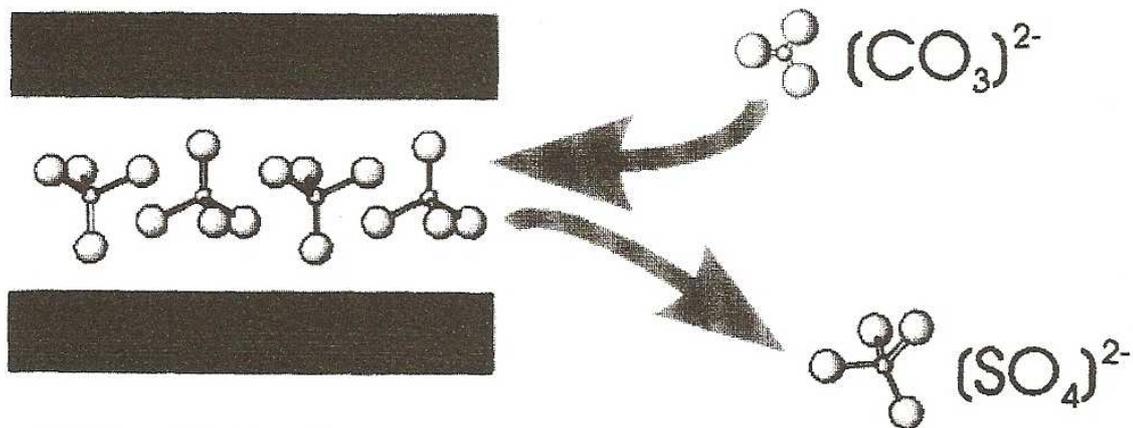


Figura 2.14 Substituição dos íons sulfato por carbonato na estrutura cristalina do monossulfato segundo Kuzel (1991)

Glasser e Matschei (2007) parecem fornecer a abordagem mais genérica e completa sobre a dinâmica do processo de formação de compostos sujeitos à exposição ao CO_2 , seja pela adição de calcário, seja pela carbonatação em si. Em recente trabalho, os autores, fazendo uma simulação da formação de compostos utilizando conceitos termodinâmicos (minimização da energia livre de Gibbs), encontraram 13 zonas distintas formadas pela carbonatação, ao contrário da simplificação normalmente utilizada que separa a pasta carbonatada em somente 2 zonas distintas (zona carbonatada e não-carbonatada). Os autores demonstram que a sequência de mudanças mineralógicas durante o processo de carbonatação é um processo complexo que envolve a massa de CO_2 que reage com a pasta de cimento, bem como a pressão parcial de CO_2 no ponto onde ocorre a reação.

A fig. 2.15 sistematiza o modelo desenvolvido pelos autores. Partindo de uma zona não carbonatada (X2) até a superfície externa do sistema, pode-se visualizar todos os compostos formados através da determinação da quantidade de CO_2 adicionado⁷. O diagrama representa a sequência de diferentes zonas formadas, não sua espessura relativa. Entretanto, cabe mencionar que o estudo dos autores é meramente teórico, não sendo embasado por nenhum resultado prático. Evidentemente que os resultados devem ser relativizados e analisados com cuidado. Perceba-se, por exemplo, que há inclusive a indicação da presença de taumasita em uma determinada fase do processo, sabendo-se, entretanto, que tal composto está somente associado à presença de sulfatos em baixas temperaturas, não em temperaturas correntes.

⁷ O autor não especifica se o CO_2 adicionado refere-se somente àquela parcela proveniente da adição de calcário ou se inclui também CO_2 atmosférico.

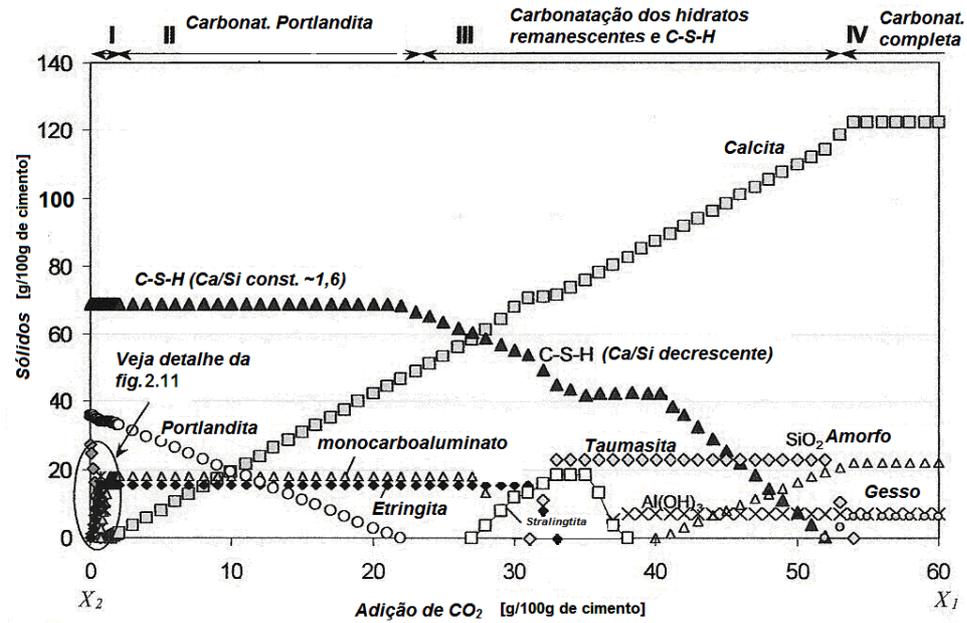


Figura 2.15 - Fases formadas pela carbonatação segundo Glasser e Matschei (2007)

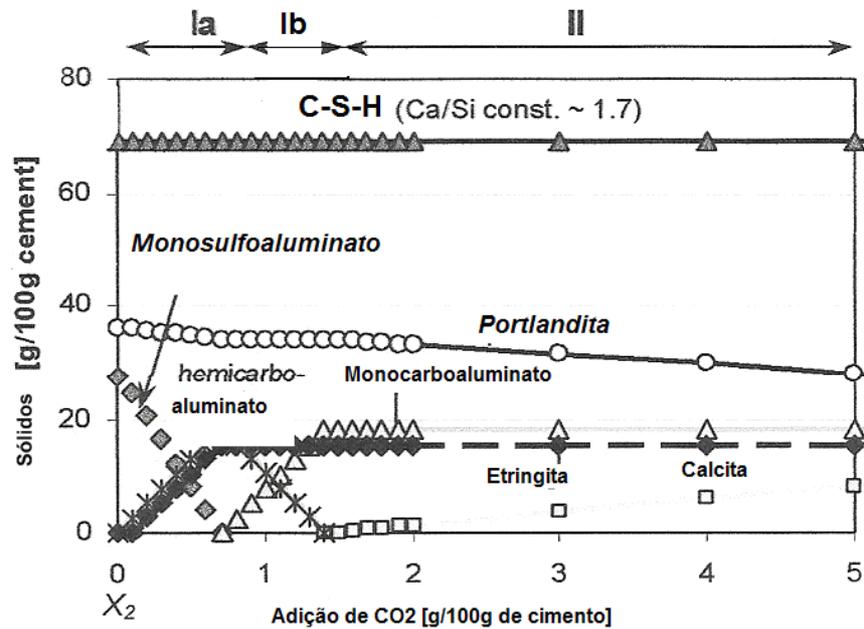


Figura 2.16 - Zonas distintas e produtos da carbonatação segundo Glasser e Matschei (2007)

Tabela 2.5 Produtos da carbonatação conforme a concentração de CO₂
(conforme Glasser e Matschei, 2007)

Zona	Mistura das fases sólidas
0 (zona intacta do núcleo)	C-S-H (Ca/Si~1,65), portlandita, monosulfoaluminato
I (estágios iniciais)	a) C-S-H (Ca/Si~1,65), portlandita, monosulf.↓, hemicarb.↑, etringita↑
	b) C-S-H (Ca/Si~1,65), portlandita, hemicarb.↓, monocarb.↑, etringita
II (carbonatação da portlandita)	C-S-H (Ca/Si~1,65), portlandita↓, monocarboaluminato, etringita, calcita↑
III (zona de transição; carbonatação dos hidratos restantes)	a) C-S-H (Ca/Si~1,65→1,4)↓, monocarboaluminato, etringita, calcita↑
	b) C-S-H (Ca/Si~1,4→1,3)↓, monocarb.↓, etringita, strätlingita↑, calcita↑
	c) C-S-H (Ca/Si~ 1,3)↓, etringita↓, calcita↑, strätlingita↑, thaumasita↑
	d) C-S-H (Ca/Si~ 1,3→1,1)↓, calcita↑, strätlingita, thaumasita
	e) C-S-H (Ca/Si~1,1→1,0)↑, calcita↑, strätlingita↓, thaumasita, Al(OH) ₃ ↑
	f) C-S-H (Ca/Si~ 1,0 → 0,83)↓, calcita↑, thaumasita, Al(OH) ₃
	g) C-S-H (Ca/Si~ 0,83)↓, calcita↑, thaumasita, Al(OH) ₃ , sílica amorfa↑
	h) sílica amorfa , calcita↑, thaumasita ↓, Al(OH) ₃ , gesso
IV (zona completamente carbonatada)	sílica amorfa , calcita, Al(OH) ₃ , gesso

Note-se que no modelo proposto a calcita não aparece como único produto da carbonatação. Ela aparece inclusive somente depois de iniciado o processo, na fase II, identificada como carbonatação da portlandita, e aumenta progressivamente com o aumento do CO₂ adicionado até um determinado ponto onde tem sua concentração estabilizada. Segundo os autores, a zona III, também designada zona de transição, é a região de transição do pH maior que 12 para o pH de 10 ou menos, comumente associado a zonas carbonatadas quando o indicador é o ensaio de aspensão de fenolftaleína. Note-se, portanto, que mesmo antes do pH atingir os níveis associados à carbonatação o processo já iniciou, sendo que mesmo após a carbonatação completa da portlandita, a formação de calcita continua pela carbonatação dos compostos C-S-H.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos dados disponíveis na literatura deixa clara a existência de algum tipo de interação química entre o calcário e o meio, isto é, o calcário, em maior ou menor grau, reagiria com os produtos da hidratação do cimento, seja ele branco ou cinza. Entretanto, não fica definido se esta reação ocorre em tal grau que possa efetivamente alterar as taxas de

carbonatação observadas. Se, por um lado, os produtos da reação do calcário podem influir na microestrutura da pasta de cimento hidratada, por outro, o efeito de fíler que o calcário representa pode ser o único responsável pela alteração das taxas de carbonatação.

Ainda se percebe na revisão bibliográfica realizada que a finura (granulometria) do cimento, isto é, do clínquer e do calcário, tem comprovada influência sobre o desempenho do produto hidratado. Há, portanto, uma concorrência (ou paralelismo) de causas sobre uma eventual diferença no desempenho de cimentos com adição de calcário, especialmente sobre a carbonatação de cimentos brancos.

Desta forma, as fases seguintes deste trabalho intencionam quantificar os efeitos que ambos, o calcário adicionado e o clínquer branco, conjunta ou separadamente moídos, podem ter nos produtos cimentícios com ele produzidos.

3. PARTE EXPERIMENTAL 1 – MOAGEM LIVRE E CALCÁRIO EM SUBSTITUIÇÃO AO CLÍNQUER

Essencialmente percebe-se pela revisão bibliográfica que, não obstante a abundância de trabalhos existentes sobre a influência do tipo de cimento ou tipo de adições e/ou das condições ambientais na carbonatação, inexistem especificamente trabalhos que quantifiquem a carbonatação de concretos ou argamassas de cimentos brancos em função do teor e tipo de adições, especialmente quando adicionadas a clínqueres brancos.

Não é de se admirar tal ausência. De um lado, os cimentos brancos possuem composições químicas distintas daquelas de seus pares cinzas, essencialmente pela ausência de compostos férricos e pela maior quantidade de C_3A , seja na forma cúbica, seja na ortorrômbica. De outro lado, cimentos brancos também podem ser classificados como cimentos compostos, já que contêm, em regra, grandes quantidades de calcário adicionado. Esta adição⁸, feita com o duplo objetivo de acentuar a cor branca do concreto pronto e de diminuir o consumo energético do produto final, implica diferentes compostos hidratados, bem como uma substancial alteração na granulometria do cimento, com aumento significativo da sua superfície específica. Este aumento acontece, já que o calcário adicionado ao cimento, isto é, co-moído com o clínquer, atinge diâmetros médios inferiores aos do clínquer.

Colocam-se, portanto, duas possibilidades de pesquisa. A primeira, mais usual, estuda comparativamente a carbonatação de produtos de cimentos prontos, comerciais, isto é, compara-se o desempenho de concretos ou argamassas produzidos com dois ou mais tipos de cimento, estabelecendo uma relação entre os materiais produzidos com matérias-primas distintas. A grande vantagem deste tipo de pesquisa é a correlação com a realidade de obra, onde o cimento é comprado diretamente de fábrica, obviamente com todos os seus componentes já estabelecidos (quantidade de clínquer, gipsita, adições, entre outros).

⁸ Fala-se aqui de adição em sentido lato, isto é, adição significa neste caso a existência de mais um composto na composição do cimento. De fato, trata-se em cimentos comerciais de uma substituição, já que parte do clínquer é substituído por calcário, sendo a relação água/cimento calculada em relação ao total clínquer + gipsita + calcário e não somente em relação ao clínquer + gipsita.

Outra possibilidade, mais interessante do ponto de vista científico, é o estudo de cimentos produzidos, isto é, prepara-se um cimento através da comoagem de clínquer, gipsita e adições, evidentemente produzindo-se um cimento com a quantidade e tipo de componentes controlados. Neste caso, pode-se estudar a influência no comportamento do concreto ou argamassas dos componentes usuais do clínquer e até mesmo de eventuais novas fases ou tecnologias de produção.

Como o objetivo desta pesquisa é o estudo da carbonatação de argamassas de cimentos brancos e a determinação das razões de um eventual comportamento diferencial em relação a argamassas de cimento cinza, é óbvio que existe a necessidade de se variar e/ou alterar as fases do cimento de forma a conseguir observar a (in)existência da influência destas fases e a sua quantificação no desempenho do produto pronto. Este foi o caminho escolhido.

Entretanto, ainda existe outra questão a ser resolvida. Quando na fábrica se produz um cimento, moendo-se o clínquer com gipsita e outras eventuais adições, não se tem controle sobre a granulometria de cada fase do cimento produzido. Obtém-se, portanto, um cimento com determinadas características físicas que são particulares daquela mistura, isto é, daquelas fases co-móidas e de suas quantidades relativas. Estas características dependem do tipo de clínquer, das adições utilizadas, do tipo e tempo de moagem, dentre outros. Assim, o cimento produzido terá, via de regra, granulometria e superfície específica dependente da interação entre estas fases durante a moagem. Mas se a superfície específica é um fator muito importante na velocidade de hidratação do cimento e, portanto, no desenvolvimento de sua microestrutura, fica difícil comparar cimentos que, além de terem composições químicas diferentes, ainda apresentam substanciais diferenças de superfície específica.

Cimentos com maiores superfícies específicas são mais reativos e, portanto, produzem maiores quantidades de portlandita durante a hidratação. Como o intuito deste trabalho não é somente identificar o comportamento de argamassas de cimentos diversos, mas igualmente indicar o que influencia a carbonatação, é de suma importância isolar variáveis. Assim, é importante controlar a finura dos cimentos produzidos de forma a isolar a sua influência sobre os resultados finais, o que deve ressaltar os efeitos de outras características dos cimentos na carbonatação de argamassas.

Optou-se, portanto, em dividir o estudo em 2 partes bem delimitadas. Na primeira, apresentada neste capítulo, trabalhou-se com cimentos produzidos pela comoagem de 3

clínqueres de diferentes procedências com calcário calcítico, utilizado usualmente na fabricação de cimentos no sul do Brasil. Os cimentos daí resultantes têm, por óbvio, granulometrias distintas, mesmo aqueles produzidos com mesmas matérias-primas (em proporções diferentes). Além disto, como em regra as relações água/cimento são, na prática, calculadas sobre a quantidade de cimento pronto, utilizou-se o calcário em substituição ao clínquer, o que equivale dizer que a relação água/clínquer das várias misturas foi distinta, mesmo mantendo-se a relação água/cimento constante.

Na segunda fase da pesquisa, explicitada no capítulo 4, trabalhou-se com calcário e fíler quartzoso adicionados ao clínquer, isto é, a relação água/clínquer foi mantida constante. Além disto, as granulometrias dos 3 clínqueres utilizados e dos finos adicionados foram controladas antes da homogeneização dos materiais. Nesta 2ª fase foram realizados ensaios, tais como porosimetria, difração de raios X, termogravimetria, análise química da solução porosa, com vistas à determinação das características microestruturais mais importantes dos materiais, antes e depois de expostos ao ambiente (câmara) de carbonatação acelerada que proporcionou um ambiente com concentrações de 1% de CO₂ em volume, temperatura de 23± 1° C e umidade relativa de 65%.

Nem todos os ensaios planejados foram realizados nas dependências da UFRGS e estavam sujeitos às limitações materiais e financeiras existentes na universidade. Suscintamente, a caracterização dos materiais seguiu o esquema da tabela 3.1, em relação a todos os ensaios realizados, tanto na 1ª como na 2ª fase da pesquisa.

Tabela 3.1 Resumo dos ensaios realizados e locais de realização

MATERIAL	ENSAIO	LABORATÓRIO
Clínqueres	Análise física do clínquer moído (superfície específica pelo método Blaine, massa específica segundo a NBR NM 23).	NORIE/UFRGS
	Análise física do clínquer moído (granulometria a laser)	LACER/UFRGS e MICROSERVICES/SP
	- Análise química por fluorescência de Raios X	CIENTEC
	Difração de Raios X	Inst. Geociências/UFRGS
	Análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão.	CME/UFRGS
Calcário	Análise química por fluorescência de Raios X	CIENTEC
	Análise física do calcário moído adicionado (fase experimental 2) – granulometria a laser e Superfície Específica pelo método de Blaine	LACER/UFRGS, NORIE/UFRGS, MICROSERVICES/SP
	Difração de Raios X	Geociências/UFRGS
Areias	Granulometria e Propriedades Físicas	NORIE/UFRGS
Argamassa em estado fresco	Espalhamento	NORIE/UFRGS
Argamassa em estado endurecido	Resistência à compressão em corpos de prova 50x100 mm	LEME/UFRGS
	Carbonatação	NORIE/UFRGS
	Porosimetria por intrusão de mercúrio.	UNISINOS
Pasta em estado endurecido	Difração de Raios X para identificação de eventuais compostos formados com 1, 28 e 91 dias	Geociências/UFRGS
	Termogravimetria (TG/DTA) – determinação do teor de portlandita.	Inst. Química/ Centro de Tecnologia/UFRGS
	pH da solução capilar	NORIE/Inst. Química/UFRGS

3.1 ESQUEMA GERAL DA PRIMEIRA ETAPA DA FASE EXPERIMENTAL (CIMENTOS COM MOAGEM LIVRE E CALCÁRIO SUBSTITUINDO CLÍNQUER)

Como forma de melhor visualizar o desenvolvimento do projeto e os ensaios a serem realizados, apresentam-se no cronograma da figura 3.1 as diferentes etapas, organizadas em forma seqüencial.

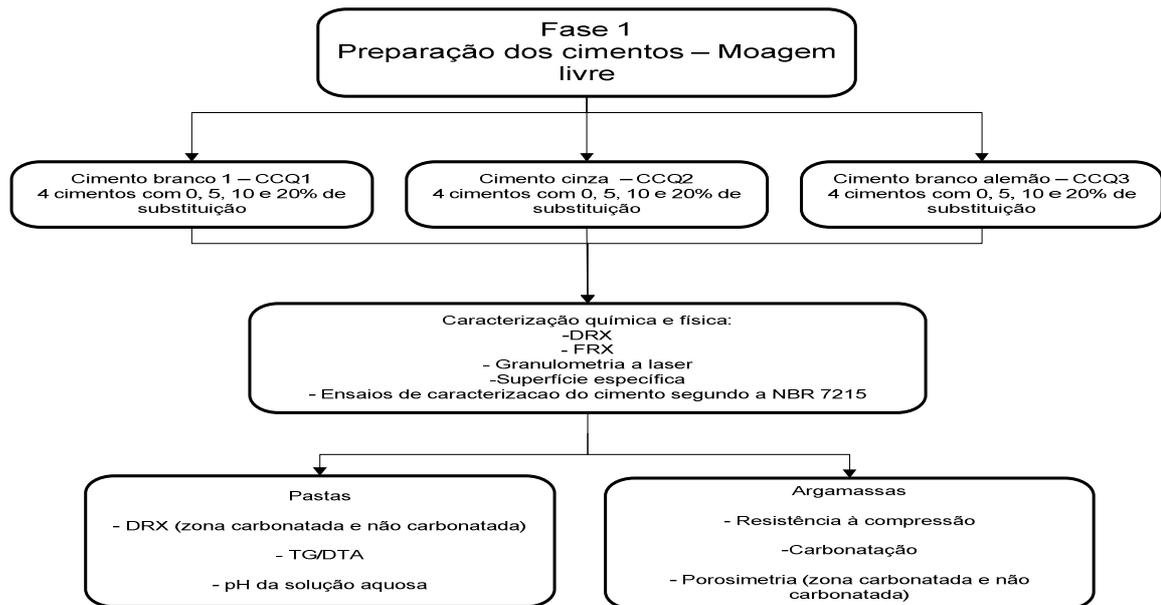


Figura 3.1 – Esquema dos ensaios da 1ª parte experimental da pesquisa

Neste estudo foram produzidos 8 cimentos brancos e 4 cimentos cinzas pela moagem dos 3 clínqueres de diferentes procedências com 0%, 5%, 10% e 20% de calcário calcítico, este moído conjuntamente com os clínqueres e 3% de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os cimentos resultantes desta comoagem foram caracterizados, bem como as argamassas resultantes por uma série de procedimentos que serão explicitados a seguir.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES, CALCÁRIO, CIMENTOS E ARGAMASSAS

Nesta etapa foram caracterizados os materiais recebidos (clínqueres e calcário) e os produzidos (cimentos). Os ensaios foram difração de raios X, granulometria a Laser, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e superfície específica pelo método Blaine (incluído neste a determinação da massa específica).

3.2.1 Descrição dos ensaios realizados

Nos itens a seguir expostos será feita uma breve explanação sobre cada um dos ensaios realizados, as particularidades dos procedimentos realizados e/ou dos equipamentos utilizados.

3.2.1.1 Difração de Raios X

Os ensaios de difração de raios X foram realizados com o objetivo de identificar as principais fases cristalinas das amostras. Foram realizadas leituras em um Difratorômetro Siemens Bruker-AXS, modelo D5000 com fenda divergente de 1 mm, 40 kV de voltagem do tubo de 25 mA, radiação Cu-K alfa de 1.5409 Ångstrom. Conforme a análise, foram feitas leituras de 2° a 72° ou 5° a 75° 2theta, 0.02 graus (step size) e 1s (step time). A identificação das fases cristalinas presentes na amostra foi feita utilizando o software X'Pert High Score, comparando os resultados obtidos através da análise dos picos principais de cada fase identificada pelas fichas PDF.

3.2.1.2 Granulometria à Laser

A granulometria a Laser da distribuição das partículas foi feita no Laboratório de Cerâmica (LACER), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, com o uso do aparelho CILAS 1180, em meio líquido à base de álcool isopropílico e óleo de silicone 350 CTKS. Parte dos ensaios foi realizada na empresa Microservices, responsável pela micronização dos clínqueres na 2ª fase do trabalho (capítulo 4). Lá, os parâmetros foram os mesmos, assim como o equipamento.

3.2.1.3 Superfície Específica por método de Blaine

A superfície específica dos pós foram determinadas pelo método de Blaine, conforme NBR NM 7224/96. A aferição do equipamento indicou a seguinte equação para a determinação da superfície específica

$$S = 16,815 (T)^{1/2} / \rho \cdot (n)^{1/2} \quad \text{Eq. 3.1}$$

ρ = massa específica em g/cm³; $(n)^{1/2} = 0,01356$; S = superfície específica (g/cm²);

T = tempo (s)

3.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. As amostras de clínquer portland branco e clínquer portland cinza foram embutidas em resina, polidas até lixa 1200 e metalizadas com carbono. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL - JSM 5800, com voltagem de aceleração de 0,3 a 30 kV, resolução para

imagem de ponto de 3,5 nm, faixa de magnificação de 18 X a 300.000 X, estágio goniométrico motorizado de 5 eixos eucêntrico em todas as posições (X= 125 mm, Y= 100 mm, Z=43 mm), inclinação de amostras de -10° a + 90° e rotação de 360°, pré-câmara de vácuo, análise de raios-x (EDS) por sistema de dispersão em energia com capacidade de detecção de elementos entre B e U e Dispositivo EBSP.

3.2.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram tomadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS com um equipamento JEOL - JEM 1200ExII com voltagem de aceleração de 40 a 120 kV, resolução para imagem de ponto de 0,45 nm, resolução para imagem de linha de 0,20nm, faixa de magnificação de 50 X a 500.000 X, estágio goniométrico com módulo de inclinação de +/- 25° , difração de elétrons, porta-amostras duplo, câmera CCD e exposição de negativos Kodak 4489 ou SO163 (3" ¼ x 4"). As amostras foram moídas em gral de ágata e dispersas em acetona sobre telinha de Cu com holey carbon.

3.2.1.6 Análise Química

A análise química foi realizada no Cientec. Os óxidos foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X, em um equipamento marca Rigaku, modelo RIX 3100. A perda ao fogo foi determinada pela ABNT-NBR 5743 (ABNT, 1992). O resíduo insolúvel foi determinado pela ABNT-NBR 5744 (ABNT, 1994) e o óxido de cálcio livre pela ABNT-NBR 5742 (ABNT, 1993).

3.2.1.7 Ensaio de carbonatação acelerada

Procedimento Experimental adotado

Com base na revisão bibliográfica realizada no capítulo 2 foram definidas as características do ensaio de carbonatação realizado neste trabalho.

Para cada série ensaiada, foram confeccionados 3 corpos-de-prova de 4cm x 4cm x 16cm os quais, após desmoldados com 1 dia, ficaram em cura submersa em solução saturada de hidróxido de cálcio até os 28 dias, quando então foram secos em estufa a 50 °C até constância em massa. Após o período de cura submersa e secagem completa, os corpos-de-prova foram colocados em câmara de carbonatação estabilizada em concentrações de 1% em volume de

CO₂, 65% de umidade relativa e 23°C. As faces inferiores e superiores dos corpos-de-prova foram seladas, de forma que, desprezando-se as faces de topo dos corpos-de-prova, a carbonatação possível era do tipo bidimensional. As medidas das profundidades carbonatadas foram tomadas quebrando-se uma seção do corpo-de-prova e aspergindo-se sobre ela uma solução de fenolftaleína a 1% (1g de fenolftaleína, 50g de água e 50g de álcool etílico). Foram feitas 3 medições em cada lado da seção exposta, sempre nas mesmas alturas, isto é, distando 10, 20 e 30 mm da face superior.

Foram realizadas medidas aos 28 e 91 dias. Importante observar que o termo inicial da contagem deste prazo é a entrada do corpo-de-prova na câmara de carbonatação. Portanto, quando for referido neste trabalho a carbonatação aos 91 dias, isto significará sempre carbonatação aos 91 dias de exposição que corresponde a 109 dias de moldagem + o tempo de secagem ou sazonalidade. Embora a análise dos dados tenha mostrado que os valores obtidos aos 91 dias foram mais confiáveis do que aqueles obtidos aos 28 dias (menor erro de leitura), mantiveram-se todos os resultados observados, de forma a disponibilizar os dados para eventuais estudos futuros, mesmo que o objetivo deste trabalho não seja o estabelecimento de coeficientes de carbonatação ou correlações com a carbonatação em ambiente natural, mas essencialmente a comparação da carbonatação em diferentes argamassas.

A umidade de 65% foi escolhida, visto ser aquela em que parece ocorrer a maior taxa de carbonatação (PAULETTI, 2009, WOLF, 1991), além de reproduzir a umidade relativa usual em nosso estado. Ainda há um outro aspecto no que se refere à escolha desta umidade relativa ligada diretamente à tipologia da câmara de carbonatação construída. A umidade relativa interna foi controlada pela colocação de um sal em uma bandeja com água em quantidade tal que mantivesse o sal permanentemente saturado. Esta técnica é perfeitamente explicada em Greenspan (1997). Entretanto, o sal que mantém a umidade relativa em 65% é o sulfato de bário que não estava disponível em um determinado momento da pesquisa. Desta forma, optou-se por utilizar na pesquisa o cloreto de sódio que manteria a umidade relativa interna em 70%, próximo ao teor ideal de 65%, além de ser um sal sempre disponível. Entretanto, contrariamente ao previsto por Greenspan (1997), a umidade estabilizou-se no valor inicialmente desejado, isto é, 65%. A carbonatação foi realizada em uma câmara de carbonatação esquematicamente apresentada na figura 3.2.

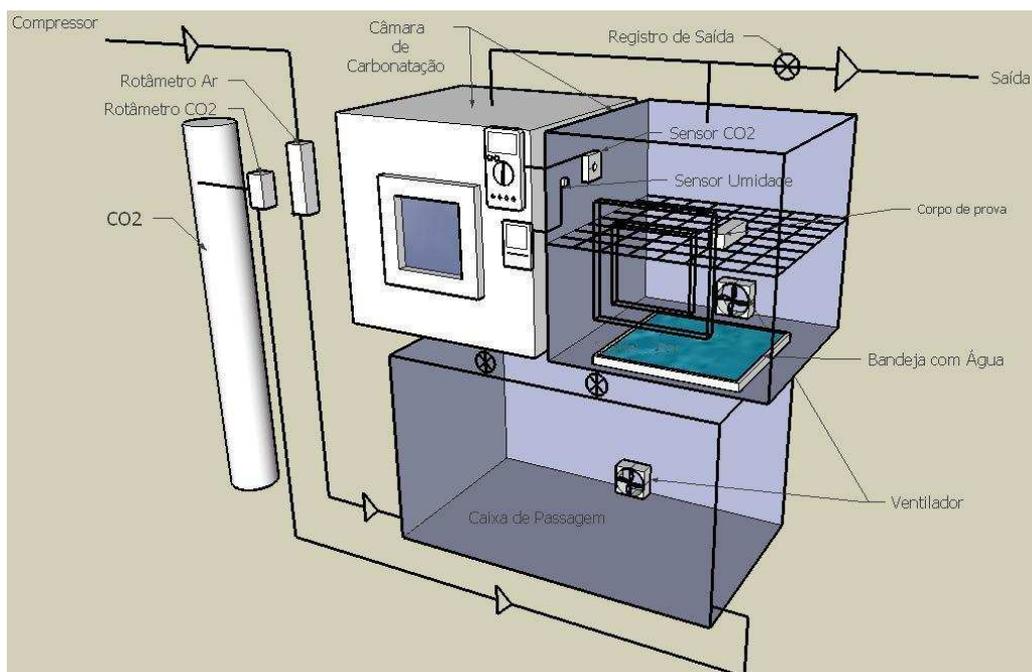


Figura 3.2 Esquema geral da câmara de carbonatação utilizada

O esquema de funcionamento da câmara é bastante simples. Um cilindro de CO₂ fornece o gás em concentração de 100%. Um compressor de ar fornece ar comprimido. Ambas as vazões são controladas por 2 rotômetros, específicos para cada gás. O rotômetro de CO₂ trabalha com uma vazão de 0 a 1 l/min, enquanto o rotômetro de ar comprimido com uma vazão de 0 a 50 l/min. Ambos trabalham a 1 atm, temperatura de 21°C e são da marca OMEL modelos 1P (CO₂) e 4P (ar). Definida a relação entre as vazões, define-se a concentração de CO₂ do ensaio. O ar e o CO₂ são misturados em uma caixa de passagem de dimensões semelhantes aos 2 compartimentos independentes onde os corpos-de-prova são carbonatados (isto é, o equipamento é composto de 2 câmaras de carbonatação independentes). A caixa de passagem é ligada aos 2 compartimentos por 2 dutos flexíveis de igual comprimento e diâmetro, de forma que a perda de carga em cada um deles seja a mesma. Isto é essencial para impedir que o fluxo proveniente da caixa de passagem se direcione preferencialmente para um dos compartimentos, alterando a concentração de CO₂ em um compartimento e não no outro.

Para verificar se os teores desejados estavam sendo efetivamente atingidos dentro da câmara, monitoraram-se ambos os compartimentos por um sensor de CO₂ marca Texas Instruments, modelo TI 254, que mede teores até 1% com sensibilidade de 0,01% em toda a escala. A resposta é dada em volts, sendo que 1V corresponde a 1% de concentração medida. As figuras 3.3 a 3.6 mostram o equipamento desenvolvido.



Figura 3.3. Vista geral do equipamento com ambas câmaras de carbonatação e caixa de passagem



Figura 3.4 Detalhe das bandejas da câmara de carbonatação



Figura 3.5 Vista do equipamento com 1 câmara fechada



Figura 3.6 Detalhe dos 2 rotômetros utilizados. O rotômetro maior é o de ar comprimido e o menor de CO₂

Os 3 corpos-de-prova foram moldados em dias diferentes, mas sempre pelo mesmo operador. A medição era feita com paquímetro digital ou manual. Cada medida foi tomada como um valor independente, não tendo sido utilizado a recomendação da RILEM (CIB W 80, 1983) de se tomar a média da carbonatação de cada corpo-de-prova como indicador da sua profundidade carbonatada.

Foram realizadas duas séries de moldagens, todas completas. Embora o objetivo tenha sido o de confirmar os resultados da primeira série, a série 2 apresenta para alguns clínqueres estudados valores de carbonatação menores. Isto se deve ao fato de ter ocorrido um vazamento de gás carbônico que perdurou por aproximadamente 30 dias durante o ensaio de algumas séries. Durante este tempo, os corpos-de-prova estavam sujeitos a uma concentração de CO₂ cerca de 25 vezes menor do que a prevista, isto é, 0,04% ao invés do 1% originalmente estabelecido. Por isto, o objetivo de complementar a série 1 foi parcialmente prejudicado. Optou-se por analisar cada série de ensaios independentemente, de forma a não permitir a incorporação de medidas que poderiam não ter ocorrido exatamente nas mesmas condições ambientais (pequenas modificações de teores de CO₂, umidade relativa e temperatura sempre ocorreram, mesmo após solucionado o problema de vazamento antes mencionado).

O valor de 1% de concentração de CO₂ foi o escolhido em função de algumas circunstâncias. Primeiramente, como já mencionado antes, a norma europeia (AFNOR, NF EN 13295, 2004) indica concentração de CO₂ de 1%, justificando que os produtos formados nas reações de carbonatação são os mesmos gerados em concentrações naturais de CO₂. Como não há norma brasileira sobre o assunto, convém utilizar uma norma já existente para permitir futuras comparações intralaboratoriais. Em segundo lugar, a concentração de 1% é a máxima concentração observada em ambientes naturais, notadamente em alguns ambientes internos de garagens onde a emissão de CO₂ pelos automóveis eleva a concentração usual deste gás em até 25 vezes (Helene, 1986).

Deve-se ter em mente que o teor utilizado não pode originar na argamassa compostos diferentes daqueles encontrados em ensaios naturais. Isto equivale a dizer que para um ensaio acelerado ter validade, ele deve reproduzir as condições de resposta dos corpos-de-prova da mesma forma que o material exposto em condições naturais. É somente o tempo de resposta que deve ser reduzido, não a qualidade do produto formado. Nesta seara, teores muito elevados de CO₂ aumentam a probabilidade do aparecimento de características na

microestrutura do material carbonatado diferentes daquelas eventualmente encontradas em exposição natural ao CO₂, embora concentrações de até 3% já tenham sido relatadas como aceitáveis. (Andrade, 1992)

Ainda deve ser mencionado o fato de que quanto menor a concentração de CO₂, menor será o consumo do gás e, portanto, menor será o custo do ensaio. Em ensaios que podem durar até 2 anos, esta é uma variável importantíssima a ser levada em consideração.

3.2.1.8 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi realizada em corpos-de-prova de argamassa medindo 5cm de diâmetro e 10 cm de altura. Antes da ruptura o diâmetro real do corpo-de-prova ensaiado era medido de forma a aumentar a precisão dos resultados. Se houvesse uma diferença maior que 2%, para mais ou para menos, do valor medido do esperado o corpo-de-prova era rejeitado. Isto aconteceu em apenas 1 corpo-de-prova em todas as séries ensaiadas.

Os corpos-de-prova foram moldados manualmente conforma a NBR 7215 (ABNT, 1996), desmoldados em 24 horas e, após, submersos até o 28º dia, quando eram retirados (pela manhã), secos a temperatura ambiente e capeados com mistura de enxofre e caulim para ruptura no final do dia. As rupturas foram realizadas em prensa Marca Shimadzu de 350T, com velocidade de carregamento de 0,3 kN/s.

3.2.1.9 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Foi utilizado um porosímetro marca Quantachrome Poremaster, no laboratório de Materiais de Construção da Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS. Os parâmetros de ensaio foram:

$p = 250 \text{ MPa}$ (medindo poros até a ordem de 6 a 7 nm)

$\gamma = \text{tensão superficial do Hg} = 0,48 \text{ N/m}$

$\phi = \text{ângulo de contato de } 140^\circ$

As amostras foram obtidas com microserragem. Previa-se que a amostra final deveria ter em torno de 8mm x 8mm x 8mm, mas nem sempre estes valores puderam ser atingidos. Algumas amostras também não podiam ser serradas de forma regular, aparecendo uma fratura que tornava o volume final irregular. As amostras de aproximadamente 0,50 cm³ foram secas

imediatamente após a sua obtenção através de sua imersão em acetona por 30 min e posterior secagem em estufa em 50° C por 30 min. Este procedimento tinha o objetivo de retirar toda a água da amostra, interrompendo a hidratação. Imediatamente antes do ensaio, as amostras foram novamente secas durante 24 horas em estufa a 100°C.

3.2.2 Descrição dos Materiais

3.2.2.1 Clínqueres

Foram utilizados 3 clínqueres para a realização da pesquisa. Como o objetivo central era estudar a carbonatação de argamassas de cimentos brancos, optou-se por estudar 2 clínqueres brancos, um de procedência nacional e outro importado da Alemanha, a fim de que eventuais diferenças químicas e mineralógicas entre eles pudessem explicar eventuais comportamentos diferenciais. Concomitantemente foi estudado um clínquer cinza de procedência nacional que serviu de comparação em relação às propriedades estudadas nos 2 clínqueres brancos.

Todos os clínqueres foram recebidos em estado bruto, isto é, não moídos. A moagem se fez em etapa posterior, em laboratório, utilizando-se um moinho de bolas cerâmicas. Eram moídos 1kg de clínquer e calcário para 3kg de bolas de diversos diâmetros. Após o recebimento, uma amostra de cada um dos três materiais foi separada, moída manualmente e com ela se procedeu à difração de raios X e análise química por fluorescência de RX. Os clínqueres receberam a seguinte denominação (Tabela 3.2):

Tabela 3.2 – Referências dos clínqueres utilizado

Clínquer	Referência
Branco, procedência nacional	CLQBN
Branco, alemão	CLQBA
Cinza, procedência nacional	CLQCC

Análise Química

Foram analisados os 3 clínqueres puros. A análise foi feita nos laboratórios da CIENTEC conforme procedimento descrito no item 3.2.1.6 e consta na tabela 3.3.

Tabela 3.3 Características químicas dos clínqueres

Amostras (%)	CLQBN (%)	CLQCC (%)	CLQBA (%)
CaO	68,92	61,36	66,61
SiO ₂	23,48	20,02	21,33
Al ₂ O ₃	4,18	2,89	5,17
Fe ₂ O ₃	0,28	3,14	0,33
MgO	0,25	5,81	0,63
SO ₃	< 0,5	2,14	1,44
K ₂ O	0,03	1,13	0,95
Perda ao fogo	2,57	2,98	1,92
Resíduo insolúvel	0,54	0,64	0,43
Óxido de cálcio livre	1,9	5,7	1,3
M _f	14,92	0,92	15,67
M _s	5,27	3,32	3,88
LSF	0,97	1,00	1,00

Onde:

- M_f = Módulo de alumina = Al_2O_3/Fe_2O_3
- M_s = Módulo de sílica = $SiO_2/Al_2O_3+Fe_2O_3$
- LSF = Fator de saturação de cálcio = $CaO/(2,8S_iO_2+1,2 Al_2O_3+0,65 Fe_2O_3)$

A análise dos resultados obtidos mostra que os clínqueres sem adição (e, portanto, aqueles que posteriormente serão produzidos pela substituição de clínquer por material carbonático) atendem as especificações da NBR 11578, com exceção do limite de anidrido carbônico que não foi calculado no ensaio realizado.

Segundo Gomes da La Torre (2003), o M_f tem valores para cimentos cinzas não especiais entre 1.0 e 4.0. Este parâmetro, segundo a autora, governa a quantidade de aluminato em relação ao C₄AF no clínquer e também determina a quantidade da fase líquida no forno na fase de clínquerização. No caso de cimentos brancos o M_f seria muito maior, com valores

típicos entre 8 e 25. Já o módulo de silício ou M_s apresentaria valores entre 2.0 e 3.0 para cimentos cinzas não especiais e governaria a quantidade de silicatos que se formam. Ainda segundo a autora, este módulo tem para cimentos brancos valores entre 4 e 5. Já o módulo ou fator de saturação de cálcio (LSF), aplicado usualmente a clínqueres, tem valores entre 0.92 e 0.98 para cimentos cinzas e 0.98 e 1.1 para cimentos brancos, governando a quantidade de alita em relação à belita existente no clínquer ou cimento.

Como visualizado na tabela 3.3, os módulos de fundentes (M_f), e de saturação de cálcio (LSF) estão para o CLQBN e CLQBA praticamente de acordo com os valores encontrados normalmente para clínqueres Portland brancos, segundo Gomes de la Torre (2003), sendo que o valor de M_s para o clínquer CLQBN está um pouco acima do esperado (5,27) e para o CLQBA um pouco abaixo (3,88). Já o clínquer CLQCC, correspondente a um cimento Portland cinza, tem M_f um pouco abaixo do limite mínimo normalmente admitido, isto é, 1,00. Da mesma forma, tem o LSF acima do valor máximo admitido que é 0,98. Isto implica que a quantidade silicatos a serem formados na hidratação do CLQCC seria um pouco menor do que a esperada para cimentos cinzas.

Quanto aos demais indicadores químicos, não parece haver nenhuma discrepância aparente em relação aos valores esperados, percebendo-se que para o clínquer cinza a quantidade de CaO livre é bem maior do que nos cimentos brancos, visto que possivelmente parte deste CaO livre tenha sido incorporado ao C_3A nos cimentos brancos, cujo teor é sabidamente mais elevado (o mesmo se pode dizer dos óxidos de ferro e magnésio que deverão ser quase inexistentes nos cimentos brancos por serem cromóforos).

Caracterização por DRX dos clínqueres

Com as difrações de raios X, identificaram-se os principais compostos cristalinos. Houve a identificação em todos os clínqueres da fase $54CaO.16SiO_2.Al_2O_3.MgO$, uma solução sólida derivada do C_3S , pseudoortorrômbica (com pico adicional de difração correspondente a $d = 2,691\text{Å}$ devido ao $3CaO.Al_2O_3$), além das fases tradicionais, isto é, C_3S e $\beta-C_2S$. Houve também a identificação de C_3A (nos clínqueres brancos) e C_4AF no clínquer cinza. Os gráficos das figuras 3.3 a 3.8 trazem as difrações realizadas, bem como os principais compostos que foram:

- C_3S = Tricálcio silicato = $3CaO.SiO_2$ (ICDD 049-0442)
- C_2S = Dicálcio silicato = $2CaO.SiO_2$ (ICDD 049-1673)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

- C_3A = Tricálcio aluminato = $3CaO \cdot Al_2O_3$ (ICDD 038-1429)
- C_4AF = Ferrita = Brownmillerita = $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (ICDD 030-0226)
- $Ca_{54}MgAl_2Si_{16}O_{90}$ = Silicato aluminomagnésico de cálcio (ICDD 013-0272)

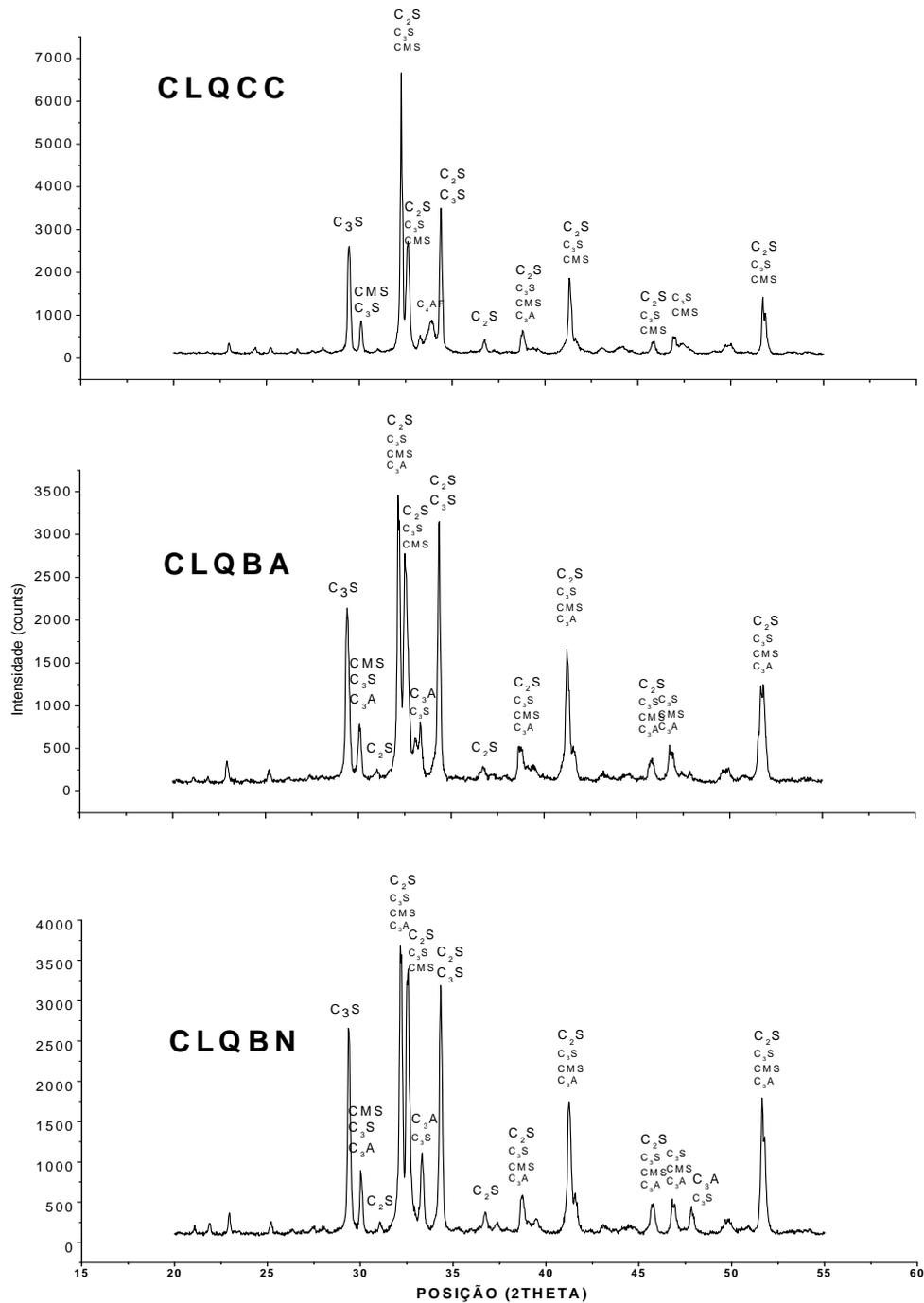


Figura 3.7 Difração de raios X dos 3 clínques pesquisados com identificação dos principais compostos cristalinos.

A presença de C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF segue o esperado para clínqueres brancos e cinzas, isto é, nos clínqueres brancos não se detecta C_4AF , visto ter este tipo de clínquer quantidades muito pequenas de ferro e, no clínquer cinza, não se detectou C_3A , fase de teor sabidamente baixo em clínqueres cinzas (Lea, 1970).

Adotou-se neste trabalho para a quantificação das fases anidras do clínquer o método de Bogue (1952) por apresentar bons resultados quando aplicados a cimentos sem adições e, obviamente, a clínqueres (Gomes de laTorre, 2003, Gobbo, 2007). As fórmulas de Bogue são:

$$C_3S \rightarrow 4.0710CaO - 7.6024SiO_2 - 6.7187Al_2O_3 - 1.4297Fe_2O_3 \quad \text{Eq. 3.1}$$

$$C_2S \rightarrow -3.0710CaO + 8.6024SiO_2 + 5.0683Al_2O_3 + 1.0785Fe_2O_3 \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$C_3A \rightarrow 2.504Al_2O_3 - 1.6920Fe_2O_3 \quad \text{Eq. 3.3}$$

$$C_4AF \rightarrow 3.0432Fe_2O_3 \quad \text{Eq. 3.4}$$

A sua aplicação resultou nas quantidades das fases cristalinas dos clínqueres, conforme expostas na tabela 3.4. A análise química que deu base aos resultados encontra-se no item 3.2.2.1

Tabela 3.4 Quantidade das fases cristalinas dos clínqueres calculadas por Bogue

Fases	CLQBN (%)	CLQCC (%)	CLQBA (%)
C_3S	73,6	73,5	73,8
C_2S	11,8	1,9	5,5
C_3A	10,6	2,3	13,1
C_4AF	0,8	9,6	1,0

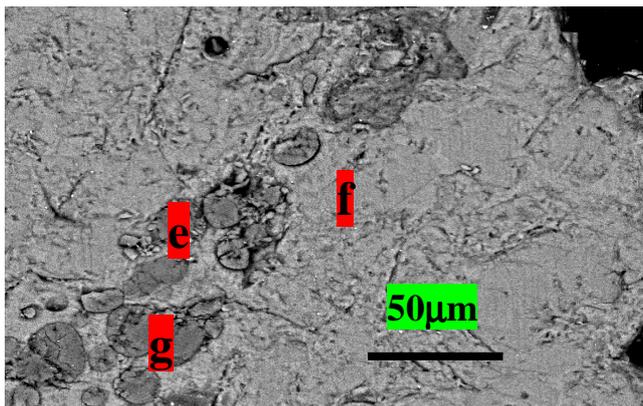
Estudo exploratório dos clínqueres CLQBN e CLQCC por microscopia eletrônica de varredura

Com o intuito de conhecer a estrutura mineralógica deste clínquer e a observação de eventuais anomalias que pudessem descaracterizá-lo como clínquer representativo de clínqueres de cimentos Portland, procedeu-se a uma investigação exploratória através de microscopia

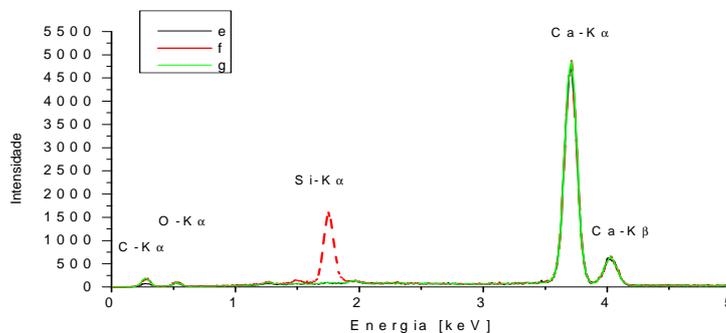
Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

eletrônica de varredura e de transmissão que indicou a presença de vários aglomerados de CaO livre e pequenas contaminações de ferro, chumbo e outros metais, possivelmente oriundos do processo de fabricação. Como este estudo exploratório não indicou nenhuma anomalia perceptível, assim como também não os ensaios posteriores, as fotografias das microscopias de varredura e de transmissão são apresentadas em detalhe apenas no apêndice D com comentários breves sobre os materiais pesquisados.

Algumas observações podem ser feitas pela análise das microscopias. Primeiramente, não se percebe de forma geral a presença de elementos não usuais em clínqueres. Com exceção de alguma contaminação por chumbo verificado no clínquer cinza, não se detectam quaisquer anomalias quanto à composição de ambos clínqueres. Entretanto, chama a atenção a excessiva presença de CaO livre na área analisada do clínquer 1, como bem pode ser visualizado na figura 3.8.



(a)



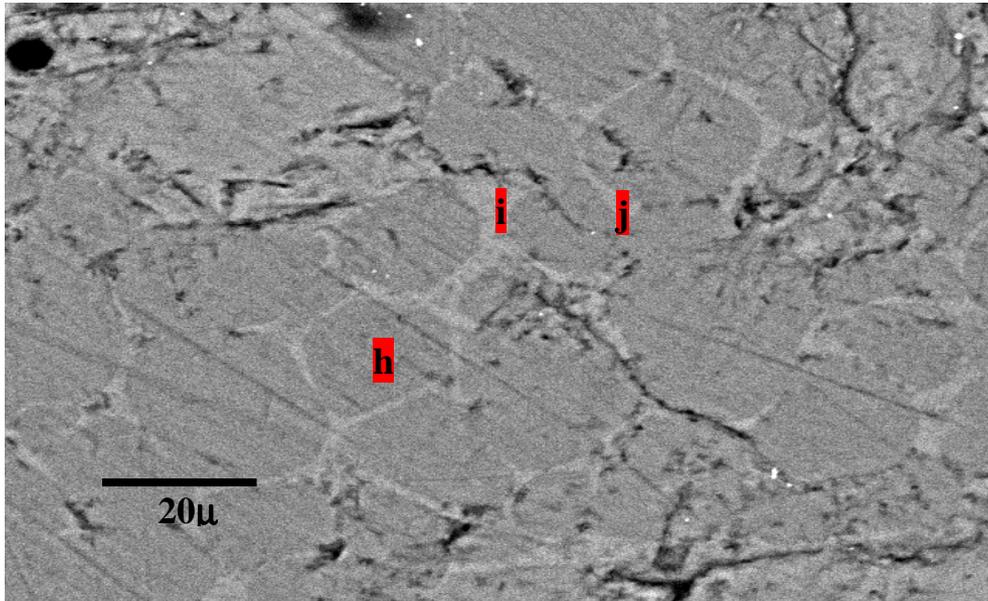
(b)

Figura 3.8 (a) MEV de elétrons retroespalhados do clínquer branco nacional (CLQBN) (b) EDS dos pontos e, f, g indicados.

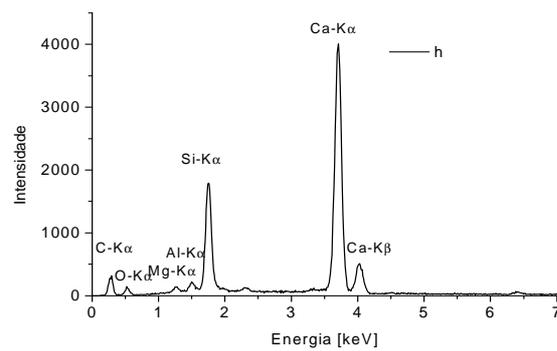
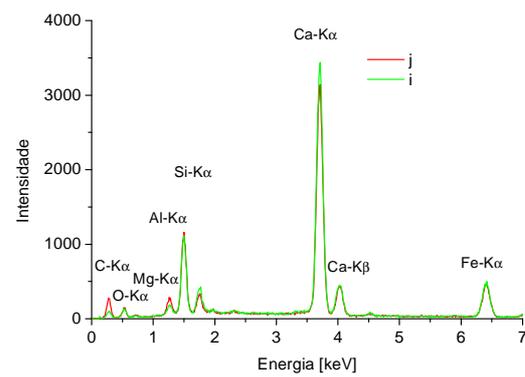
Note-se que a presença de CaO^9 livre é indesejável. A cal livre forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clínquerização, sendo considerada inadequada no clínquer Portland a partir de 2%. Os clínqueres apresentam em média 1% de cal livre, sendo sua presença usada como parâmetro para o controle das condições de fabricação. Quando agrupados em zonas esses cristais podem provocar expansão no cimento Portland durante a hidratação, convertendo-se em portlandita [Ca(OH)_2], sendo essa reação acompanhada por um aumento em volume da ordem de 97,6%. (GOBBO, 2003).

Interessante a identificação de ferro na área analisada apresentada na figura 3.9, o qual foi identificado em uma zona intersticial, típica manifestação de C_4AF (GOBBO E CINCOTTO, 2007), já que esta fase não fora identificada nas difrações. Embora existam compostos férricos em clínqueres brancos, sua concentração é muito baixa, já que o ferro diminui a cor branca do clínquer. Não por outra razão, as matérias-primas dos clínqueres brancos são isentas ou quase isentas de ferro. Não obstante tal consideração, a zona intersticial identificada parece ser regularmente disposta em todo o material pesquisado. A análise química do clínquer confirma a baixa quantidade de ferro no sistema, com valores típicos de clínqueres brancos (tabs. 3.3 e 3.4). Não foi realizado estudo exploratório do clínquer CLQBA

⁹ Admite-se que a formação de Ca(OH)_2 no clínquer é difícil, já que a amostra é anidra. Não se descarta, entretanto, que o Ca^{2+} identificado possa estar presente em eventual portlandita originada por hidratação prévia do clínquer.

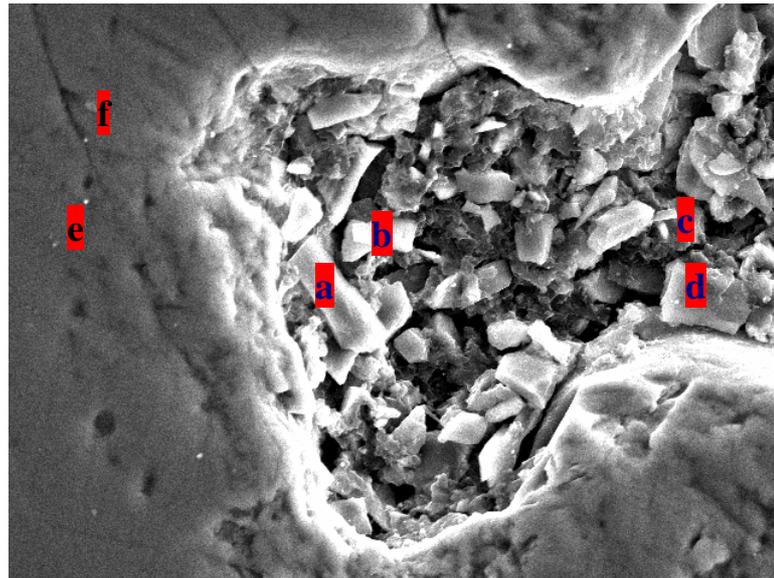


(a)

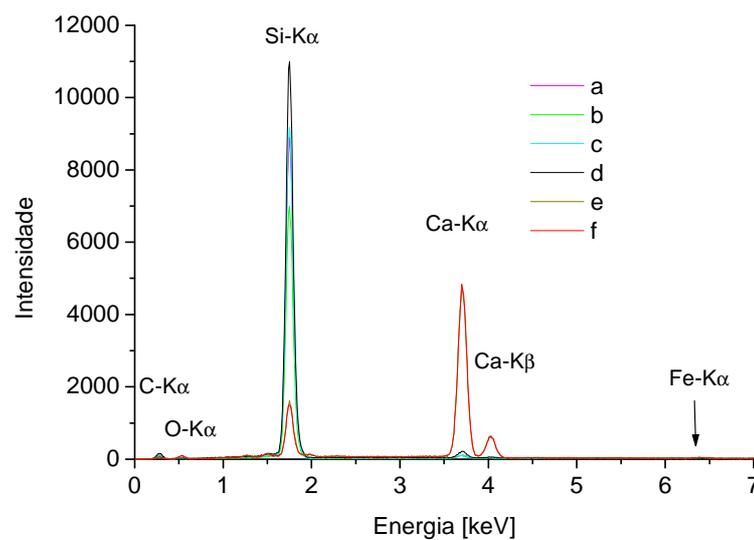


(b)

Figura 3.9 (a) Micrografia obtida por elétrons retroespalhados de amostra do CLQBN; (b) EDS dos pontos indicados como h, i, j



(a)



(b)

Figura 3.10 (a) Micrografia obtida por elétrons secundários de amostra do CLQCC (b) EDS dos pontos indicados a, b, c, d, e, f

3.2.2.2 Cimentos

Cimentos brancos estruturais são cimentos que apresentam duas características especiais: são produzidos pela moagem de um clínquer com baixo teor de ferro e manganês em sua composição (os teores de óxido de ferro e manganês ficam limitados a 0,5% em massa, conforme Mehta e Monteiro, 1994) e contêm elevados teores de calcário em sua composição.

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Cimentos compostos são cimentos, nos quais parte do sistema clínquer + gipsita é substituída por escória de alto-forno, cinza volante ou material carbonático. Neste trabalho definir-se-á cimento composto como aquele onde somente o material carbonático substitui parte do clínquer + gipsita. Desta forma, cimentos brancos também são cimentos compostos, cuja particularidade é ter um clínquer especial, produzido e moído sob condições especiais.

A adição do calcário se dá por vários motivos. Primeiramente, o calcário adicionado realça a cor branca desejada do cimento branco. Adicionalmente, por ser finamente moído junto com o clínquer e ter maior moabilidade que este, adquire diâmetros médios inferiores em relação ao clínquer, o que lhe confere a propriedade de preencher os vazios originados pela hidratação do cimento. Confere também melhoras na reologia da pasta de cimento, diminuindo sensivelmente a exsudação e sedimentação dos concretos e argamassas com ele produzidos.

Nesta primeira parte do estudo foram produzidos 8 cimentos brancos e 4 cimentos cinzas pela moagem dos 3 clínqueres de diferentes procedências com 0%, 5%, 10% e 20% em massa de substituição do clínquer por calcário, este moído conjuntamente ao clínquer. À mistura foram adicionados 3% de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em relação à massa de clínquer + calcário. A tabela 3.5 reproduz a composição aproximada* de 1000g dos cimentos resultantes.

Tabela 3.5 Composição de 1000g dos cimentos produzidos

Cimento	Tipo de Clínquer (g)	Clínquer (g)	Gesso (g)	Calcário (g)
1 – CLQBN0	Branco Nacional	970	30	0
2 – CLQBN5	Branco Nacional	920	30	50
3 – CLQBN10	Branco Nacional	870	30	100
4 – CLQBN20	Branco Nacional	770	30	200
5 – CLQCC0	Cinza Nacional	970	30	0
6 – CLQCC5	Cinza Nacional	920	30	50
7 – CLQCC10	Cinza Nacional	870	30	100
8 – CLQCC20	Cinza Nacional	770	30	200
9 – CLQBA0	Branco Alemão	970	30	0
10 – CLQBA5	Branco Alemão	920	30	50
11 – CLQBA10	Branco Alemão	870	30	100
12 – CLQBA20	Branco Alemão	770	30	200

* Obs: a menção à aproximação dos valores da composição dos cimentos produzidos deve-se a dificuldades no processo de moagem. Foram utilizados moinhos e esferas de cerâmica na proporção de 3kg de esferas para 1kg de clínquer e calcário. Tal decisão deveu-se à necessidade de se reproduzirem em laboratório os processos de produção correntes de cimentos industriais, de forma a dar mais confiabilidade aos resultados obtidos. Ocorre que pelo fato dos moinhos serem de baixa energia (esferas leves e baixa velocidade de rotação) nem todo o material conseguia ser moído. Invariavelmente, restavam fragmentos de clínquer e/ou de calcário, não moídos. O tempo de moagem era variável, isto é, enquanto houvesse mais de 10% do material do moinho não moído continuava-se moendo o material. Entretanto, em todos os casos o tempo de moagem nunca foi menor que 7, nem maior que 10 dias.

Para solucionar tal situação, não se poderia aumentar o tempo de moagem indefinidamente, já que poderia ocorrer uma diminuição excessiva do diâmetro médio da parcela já moída, aumentando muito a superfície específica resultante. Desta forma, o material resultante era peneirado na peneira de #1,2 mm e a parcela retida era separada visualmente sob um jato de água que revelava claramente a diferença entre o clínquer e o calcário não moído. As parcelas eram então pesadas e os resultados eram computados no valor original. Havendo alguma diferença entre o valor real obtido pela moagem e os valores estabelecidos, adicionava-se material previamente moído à mistura.

Este material de ajuste já moído era preparado moendo-se calcário e clínquer separadamente pelo mesmo tempo que as misturas de cimento e calcário, isto é, de 7 a 10 dias. Do material resultante, o material utilizado era aquele passante na peneira de 75 μ m. Embora a granulometria resultante não fosse a mesma daquela encontrada no clínquer e calcário dos cimentos produzidos (a comoagem de clínquer e calcário influencia a granulometria final de cada um deles, OPOCZKY (1998)), admitiu-se esta utilização, já que a porcentagem adicionada ao cimento jamais foi superior a 5% da massa total de cimento.

Caracterização física dos cimentos

O material obtido teve a sua massa específica medida conforme a NBR NM 23 e superfície específica pelo método de Blaine conforme a NBR 7224/96. Na tabela 3.6 os tempos $T_i(j)$ referem-se aos tempos medidos no permeabilímetro de Blaine, da i -ésima medição da j -ésima amostra. As massas específicas ρ também estão indicadas. A fórmula utilizada para o cálculo

das superfícies específicas foi originada pela calibração do equipamento feita no CIENTEC/RS.

$$S = 16,815 (T)^{1/2} / \rho \cdot (n)^{1/2} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Onde:

ρ = massa específica em g/cm³;

$(n)^{1/2}$ = constante = 0,01356;

S = superfície específica (g/cm²)

T = tempo (s)

Deve-se ressaltar que a norma estipula que o resultado obtido seja expresso por um único valor, sem levar em consideração o erro, isto é, não são apresentados junto aos valores das médias os erros estatísticos esperados em função da variabilidade na medição dos tempos e na determinação da massa específica.

Tabela 3.6 - Superfície específica determinada pelo método Blaine e massa específica dos cimentos produzidos

Cimento	Tipo de cimento	Massa específica ρ (g/cm ³)		T ₁ (1) (s)	T ₂ (1) (s)	T ₁ (2) (s)	T ₂ (2) (s)	T médio (s)	Superfície Específica (cm ² /g)
		ρ 1	ρ 2						
1 – CLQBN0	Branco	3,0824	3,0577	142	136	135	136	137,30	4710
2 – CLQBN5	Branco	2,9973	3,0265	164	164	179	176	170,75	5400
3 – CLQBN10	Branco	2,9926	3,0033	146	148	147	145	146,50	5000
4 – CLQBN20	Branco	2,9400	2,8866	286	286	299	298	292,25	7300
5 – CLQCC0	Cinza	3,0739	3,0739	217	223	224	227	222,75	6021
6 – CLQCC5	Cinza	3,0005	3,0057	210	213	223	221	216,75	6084
7 – CLQCC10	Cinza	3,0810	3,0819	236	229	219	221	226,25	6057
8 – CLQCC20	Cinza	2,9972	2,9972	340	335	317	312	326,00	7470
9 – CLQBA0	Branco	2,9616	2,9516	134	136	129	129	132,00	4815
10 – CLQBA5	Branco	3,0385	2,9959	141	141	140	142	141,00	4880
11 – CLQBA10	Branco	3,0312	2,9292	210	211	196	195	203,00	5928
12 – CLQBA20	Branco	2,9315	2,9315	236	238	233	234	235,25	6488

A análise dos dados permite inferir algumas características dos cimentos preparados, as quais podem ter influído nos resultados dos ensaios realizados posteriormente. Inicialmente, nota-se que as superfícies específicas medidas em cada um dos 12 cimentos preparados foram muito diversas, variando de 4710 a 7470 cm²/g, isto é, uma variação de aproximadamente 56%. Evidentemente que isto representa materiais com desempenhos potenciais completamente distintos. Fosse os cimentos constituídos de clínqueres puros, a taxa de reação a baixas idades seria enormemente distinta, já que a superfície específica do cimento é variável relevante na determinação das reações de hidratação a baixas idades (LEA, 1970).

Entretanto, não se pode esquecer que os cimentos preparados possuem distintos teores de calcário o qual, por ter moabilidade maior que o clínquer, atinge diâmetros médios bastante inferiores que este. Isto significa dizer que a parcela do cimento constituída do calcário contribui com o aumento da superfície específica no mínimo de forma proporcional a sua quantidade e maior superfície específica.

Embora seja de conhecimento difundido que a estrutura dos macroporos seja a responsável por grande parte da porosidade dos sistemas cimento x agregados, sendo tal estrutura determinada pela relação água/cimento, a influência da granulometria sobre a distribuição porosimétrica não é óbvia, nem automática. Segundo Lea (1970), o aumento da finura do cimento aumenta levemente a demanda de água para se obter uma consistência padrão. Entretanto, no presente trabalho tal efeito é neutro, já que a consistência é pré-determinada e o traço da argamassa compensará eventuais diferenças na água de consistência normal das pastas, isto é, a quantidade de areia regulará a trabalhabilidade das argamassas.

Resta saber se e como a maior taxa de reação inicial influencia a estrutura porosa aos 28 dias, início do processo de carbonatação. Como não se encontraram informações consistentes na literatura sobre tal influência e como este não é o objetivo final deste trabalho (análise da influência da granulometria do cimento na carbonatação de argamassas e concretos), optou-se por realizar a porosimetria das argamassas resultantes como forma de comparar as estruturas obtidas, o que será demonstrado posteriormente.

As figuras que apresentam as granulometrias dos cimentos produzidos, através de ensaio de granulometria a laser, encontram-se no apêndice C. A tabela 3.7 traz um resumo de suas características granulométricas.

Tabela 3.7 Resumo das características granulométricas dos cimentos produzidos

Cimento	Superfície específica (cm²/g)	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro em 10% (µm)	Diâmetro em 50% (µm)	Diâmetro em 90% (µm)
CLQBNO	4710	22,22	1,68	19,05	47,03
CLQBN5	5400	18,75	1,91	15,19	39,92
CLQBN10	5000	20,04	1,62	15,91	44,66
CLQBN20	7300	16,05	1,04	9,84	40,11
CLQCCO	6021	9,77	0,61	5,62	25,23
CLQCC5	6084	12,49	1,00	10,06	27,56
CLQCC10	6057	13,34	1,11	10,16	29,95
CLQCC20	7470	10,65	0,70	6,16	27,79
CLQBA0	4815	23,28	1,74	16,75	55,80
CLQBA5	4880	19,55	1,75	14,60	44,51
CLQBA10	5928	16,83	1,07	9,95	42,71
CLQBA20	6488	10,89	0,67	5,09	31,61

A figura 3.25 apresenta a superfície específica para os 3 clínqueres, relacionando o teor de calcário e a superfície específica calculada.

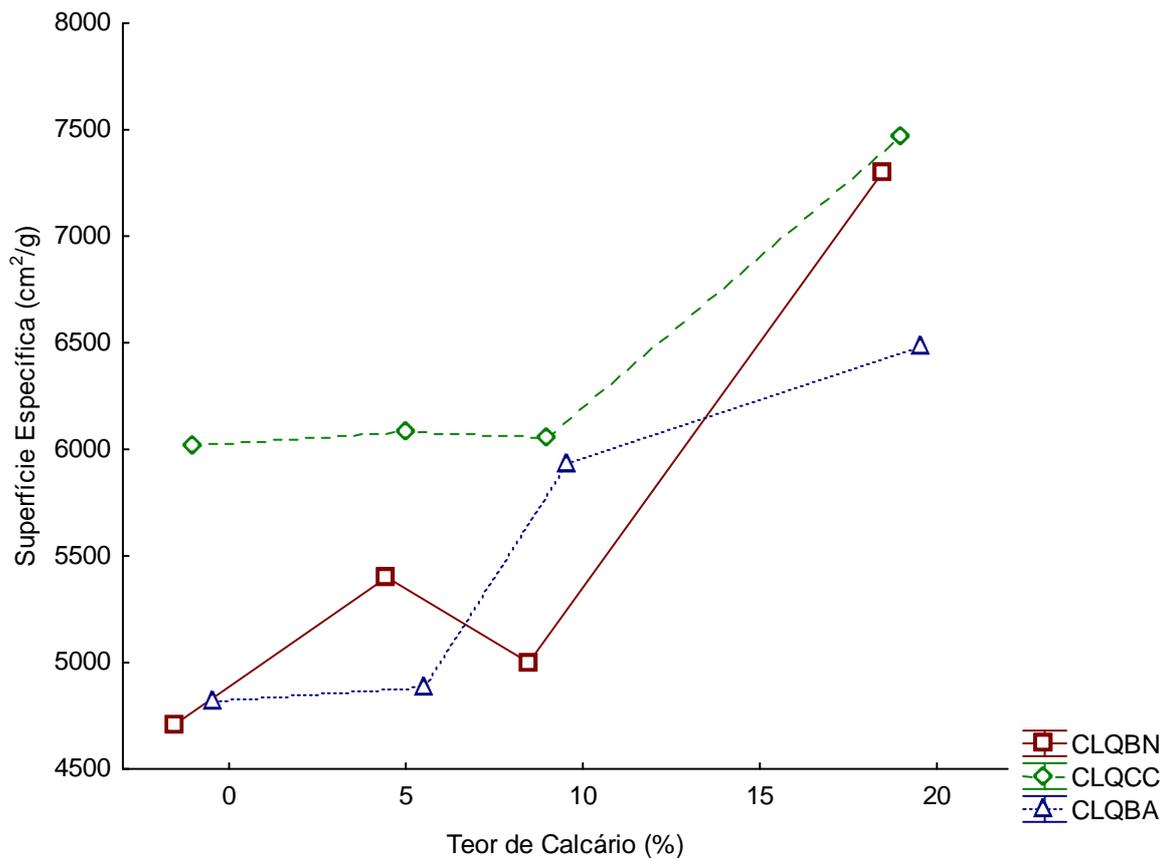


Figura 3.11 Superfície específica em função do clínquer e do teor de calcário

A análise das granulometrias obtidas permite algumas considerações. Em primeiro lugar, nota-se que os diâmetros médios estão em consonância com as superfícies específicas medidas. Os cimentos de clínquer branco CLQBN têm diâmetro médio de 19,27 μm e superfície específica média de 5603 cm^2/g , os cimentos de clínquer branco CLQBA têm diâmetro médio de 17,64 μm e superfície específica média de 5527 cm^2/g , enquanto os cimentos de clínquer cinza CLQCC têm diâmetro médio de 11,57 μm e superfície específica média de 6408 cm^2/g .

Não se pode, entretanto, esquecer que a superfície específica não é unicamente determinada pelo diâmetro médio, mas pela própria distribuição granulométrica como um todo. O formato e a rugosidade também têm influência fundamental nesta característica do cimento. Adicionalmente, não se pode deixar de mencionar que o ensaio de granulometria à Laser é muito mais preciso do que o ensaio de permeabilidade ao ar de Blaine. Este depende do operador, das condições de ensaio, da própria determinação precisa da massa específica, enquanto aquele é um ensaio que analisa as partículas individualmente e convenientemente

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

dispersas em meio aquoso o que diminui o erro proveniente da aglomeração de partículas que ocorre no ensaio Blaine.

Embora os cimentos produzidos não tivessem o objetivo de se enquadrar nas exigências normativas, especificamente aquelas da NBR 11578 e NBR 12898 (cimento Portland composto e cimento Portland branco, respectivamente) cabe ressaltar que em termos de finura os cimentos produzidos atendem a norma para as 3 possíveis classes de cimento (25, 32, 40), inclusive excedendo em muito o limite mínimo de superfície específica especificado. Os teores de material retido na peneira de 75 μm também foram atendidos, já que este era o indicador para o término do processo de moagem, isto é, a moagem era interrompida quando a parcela retida nesta peneira era de 5% da massa do cimento, valor inferior ao teto de 10% especificado pela norma.

3.2.2.3 Caracterização por DRX do material carbonático

O material carbonático utilizado em todo o experimento consiste de um calcário composto de calcita, dolomita e quartzo. O material é aquele de uso corrente na indústria cimenteira na produção de cimentos compostos, brancos ou não, tendo sido fornecido diretamente pela indústria. Não se procedeu à quantificação da quantidade de calcita e dolomita existente no calcário, apenas a sua identificação.

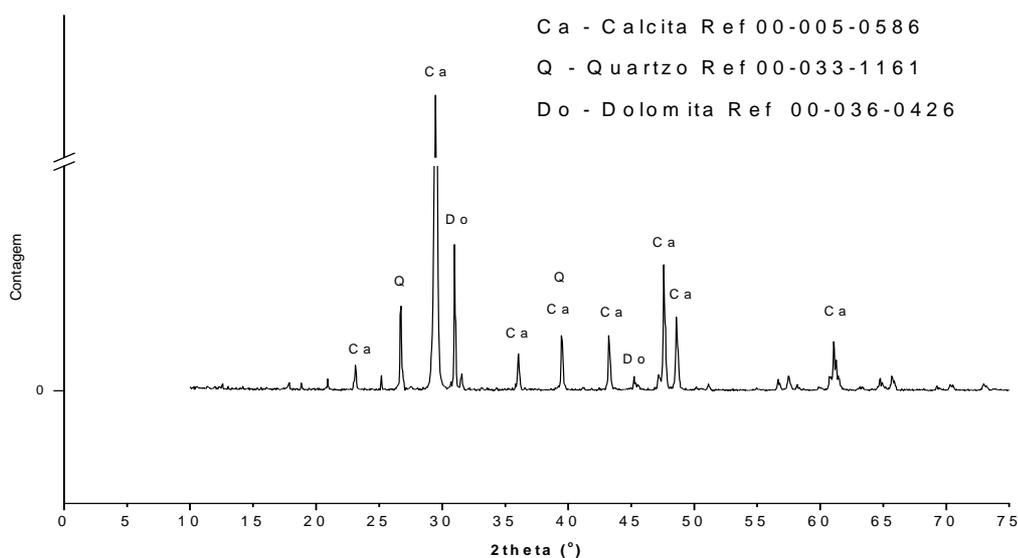


Figura 3.12 Difração de raios X do calcário utilizado na pesquisa

3.2.2.4 Areia

Utilizou-se nesta fase do experimento areia quartzosa comum. A tabela 3.15 traz as características desta areia.

Tabela 3.8 Características da areia utilizada na fase 1

Determinações	Método de ensaio	Resultados Obtidos		
		Abertura da peneira	Porcentagem retida (em massa)	
Composição granulométrica	NBR 7217 (ABNT, 1987)		Individual	acumulada
		4,8	0	0
		2,4	2	2
		1,2	8	10
		0,6	21	31
		0,3	57	88
		0,15	12	100
		< 0,15	0,5	100
DMC (mm)	NBR 7217	2,4		
Massa unitária (kg/dm ³)	NBR 7251	1,54		
Massa Específica (kg/dm ³)	NBR 9776	2,64		
Absorção (%)	NBR 9777	0,36		
MF (Módulo de finura)	NBR 7217	2,31		

As características da areia utilizada nesta fase foram determinadas depois que todo o material fora lavado com água e soda cáustica duas vezes de forma a eliminar impurezas, materiais orgânicos e excesso de material pulverulento eventualmente existente. Entretanto, mesmo

após este procedimento e tendo as especificações da areia se enquadrado nas recomendações da NBR 7215, verificou-se a presença de alguns grãos escurecidos, semelhantes a pequenos grãos de carvão, que não puderam ser retirados no processo. Desta forma, optou-se por utilizar na segunda parte do trabalho experimental (capítulo 4), areia normal brasileira, fornecida pelo IPT.

3.2.2.5 Argamassas

Argamassas no estado fresco

Os cimentos produzidos originaram o mesmo número de argamassas. Cada argamassa teve seu traço definido partindo de um espalhamento padrão de 25 +/- 1 cm. Este espalhamento foi escolhido após um estudo preliminar onde se verificou que espalhamentos maiores que 26 cm já implicavam alguma exsudação e separação do material mais fino da areia que sobrenadava. Valores inferiores a aproximadamente 23 cm de espalhamento já implicavam alguma possibilidade de aparecimento de imperfeições na moldagem dos corpos-de-prova de argamassa de 4 x 4 x 16.

A relação água/cimento estabelecida foi de 0,50 para todas as argamassas. Foi escolhida esta relação por definir nas argamassas produzidas uma porosidade média permitindo a ocorrência do processo de carbonatação sem que ele fosse determinado exclusivamente pelo tamanho e estrutura dos poros. Melhor explicando: se tivesse sido adotado um valor muito baixo para a relação água/cimento, a porosidade seria também muita baixa o que poderia inclusive impedir a visualização da região carbonatada, mesmo que ela existisse. Assim não se poderia analisar a influência de quaisquer fatores sobre a carbonatação, pois a porosidade muito reduzida seria dominante na determinação da profundidade carbonatada.

Já valores muito elevados são pouco usuais em concretos e não faria sentido utilizar-se uma relação água/cimento tão elevada que não tivesse correlação com os concretos usualmente utilizados. Os resultados obtidos fazem concluir que foi acertada a escolha desta relação. A ordem de mistura dos materiais seguiu o disposto na NBR 7215. Os traços obtidos encontram-se na tabela 3.9

Tabela 3.9 Traços e códigos das argamassas produzidas com cada um dos cimentos.

Cimento	Código da Argamassa	A/C	Traço
CLQBN0	1	0,5	1:1,88
CLQBN5	2	0,5	1:2,25
CLQBN10	3	0,5	1:2,20
CLQBN20	4	0,5	1:2,35
CLQCC0	5	0,5	1:2,50
CLQCC5	6	0,5	1:2,50
CLQCC10	7	0,5	1:2,45
CLQCC20	8	0,5	1:2,29
CLQBA0	9	0,5	1:2,34
CLQBA5	10	0,5	1:2,28
CLQBA10	11	0,5	1:2,26
CLQBA20	12	0,5	1:2,24

obs. Os códigos da coluna 1 referem-se ao tipo de cimento utilizado na confecção das argamassas. Argamassa 1, por exemplo, corresponde a uma argamassa feita com cimento CLQBNO, isto é, um cimento feito de clínquer branco nacional, com 0% de adição de calcário.

A compactação dos corpos-de-prova para os ensaios de carbonatação foi feita colocando-se a forma sobre a mesa de espalhamento de argamassas (NBR 13279) e aplicando 30 golpes de queda em 30 s para em cada uma das 2 camadas do corpo-de-prova. Note-se que para as argamassas produzidas com cimentos de clínquer cinza e branco alemão (argamassas 5 a 8 e 9 a 12, respectivamente), a substituição de parte do clínquer por calcário implicou uma piora na trabalhabilidade, já que nos traços determinados com tais clínqueres, quanto maior o teor de substituição, mais rico teve de ser o traço para compensar a piora na trabalhabilidade. Entretanto, para o clínquer branco de procedência nacional, houve uma inversão desta

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

tendência, já que o traço mais rico foi justamente aquele em que não há calcário. Neste clínquer, portanto, a adição de calcário mostrou-se benéfica em termos de trabalhabilidade.

Entretanto, uma análise mais detalhada dos cimentos na tabela 3.7 não indica uma característica marcante e diferenciada dos cimentos de CLQBN em relação aos demais. A tendência de aumento da superfície específica com a utilização do calcário ocorre para os 3 tipos de clínquer utilizados. Embora os cimentos de CLQCC sejam notadamente mais finos que os demais, entre os cimentos de CLQBN E CLQBA não existe diferença significativa entre as granulometrias (diâmetros médios semelhantes, por exemplo). Portanto, talvez a explicação para tal ocorrência deva-se mais a fatores ambientais do dia das determinações do que a características intrínsecas dos cimentos utilizados (as determinações dos traços ocorreram em dias diferentes).

Nesta fase do projeto não se desejava introduzir o aditivo como forma de compensar as diferentes trabalhabilidades obtidas, de forma a não introduzir uma nova variável no processo, isto é, o próprio aditivo superplastificante. Na segunda fase deste experimento, a ser apresentada no capítulo 4, foi utilizado aditivo superplastificante por motivos a serem explicados posteriormente.

Argamassas no estado endurecido

Com as argamassas obtidas descritas no item anterior foram moldados corpos-de-prova padrão para o ensaio de resistência à compressão uniaxial conforme a NBR 7215 e corpos-de-prova prismáticos de 40mm x 40mm x 160mm para a medição da carbonatação. Foram também extraídos dos corpos-de-prova do ensaio de carbonatação amostras suficientes, da zona carbonatada e não carbonatada para o ensaio de porosimetria.

Porosimetria das argamassas produzidas

Abaixo segue um exemplo de uma porosimetria realizada com argamassas do CLQBN, com os 4 níveis de substituição de calcário aos 28 dias, contados da moldagem. Percebe-se que a substituição de volumes crescentes de clínquer por calcário diminui proporcionalmente o volume final intrudido, o que indica uma diminuição da porosidade total das argamassas, proporcional ao teor de substituição.

Chama a atenção, entretanto, que mesmo com o aumento da relação água/clínquer ocorreu uma diminuição da porosidade da amostra. Percebe-se que a porosidade total caiu de

aproximadamente $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$ para $0,035 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Figura 3.30) para as argamassas sem calcário e com 20% de substituição de clínquer, respectivamente. Interessante notar que mesmo com a diminuição da porosidade, a maior parte do volume dos poros, mesmo com teores de 20% de substituição, constitui-se ainda de macroporos, isto é, poros na faixa superior a $50 \mu\text{m}$ (esta análise não leva em consideração a indicação da existência de substancial volume de poros na faixa de 5 a $0,5 \mu\text{m}$, visto que, normalmente, estes são poros capilares cujo elemento que os comunica com os demais poros tem dimensão menor, na faixa de $0,5$ a $5 \mu\text{m}$). Pode ocorrer adicionalmente que o mercúrio não consiga preencher em um primeiro nível de pressão de intrusão a interface agregado-pasta. Quando os níveis de pressão de intrusão atingem determinado nível, o mercúrio por fim consegue ser intrudido por toda a interface, região esta de porosidade nitidamente maior que a da pasta. Desta forma, parte do segundo pico de porosidade deveria estar representado dentro do primeiro pico, aquele correspondente aos poros de maior diâmetro.

A primeira hipótese para tal comportamento seria a de que o calcário, atuando como fíler, diminuiria também a macroporosidade, e não somente a porosidade menor, abaixo de $1 \mu\text{m}$. Este pode ser o caso, mas dificilmente se excluiria a contribuição do calcário no refinamento da estrutura porosa. Note-se que na argamassa de referência (1) o espectro de diâmetros é bem maior, indo até poros de $0,01 \mu\text{m}$. Estes poros desaparecem nas argamassas com calcário (figura 3.14), indicando que o calcário efetivamente preencheu os poros menores, atuando, neste caso, tipicamente como um fíler.

Outra explicação, mais plausível, é a de que a porosidade da argamassa de referência é bastante dispersa por todo o espectro de poros abrangido pelo ensaio e que boa parte desta porosidade encontra-se nos diâmetros normalmente preenchidos pelo fíler. Isto é, menor do que $5 \mu\text{m}$. Portanto, haveria uma redução do volume dos poros, essencialmente daqueles menores que $5 \mu\text{m}$. O aumento da macroporosidade nas argamassas com 20% de calcário ficaria por conta da maior relação água/clínquer e, portanto, da maior prevalência de poros capilares nesta argamassa em relação ao padrão sem calcário.

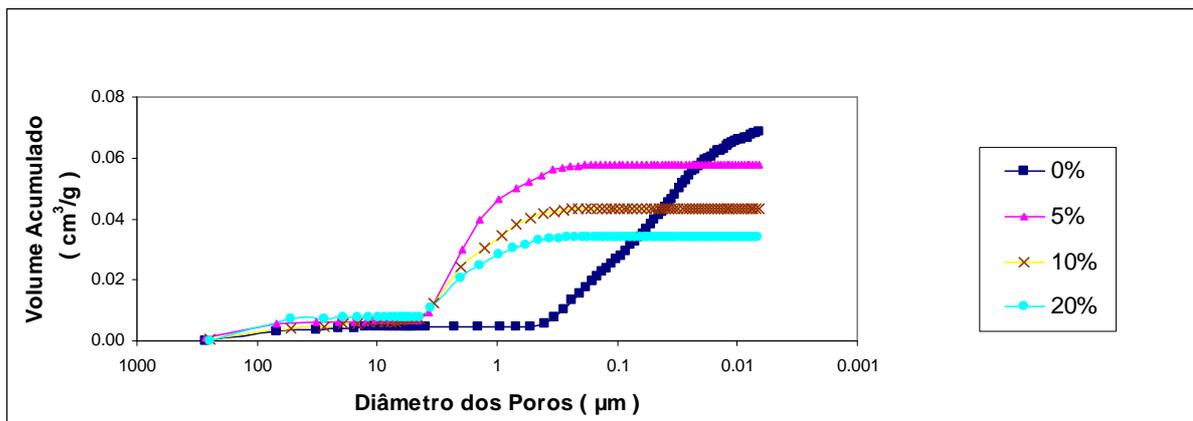


Figura 3.13 Volume acumulado em função dos diâmetro dos poros em argamassas de cimentos feitos com clínquer CLQBN aos 28 dias de idade (0 dias de exposição ao CO₂)

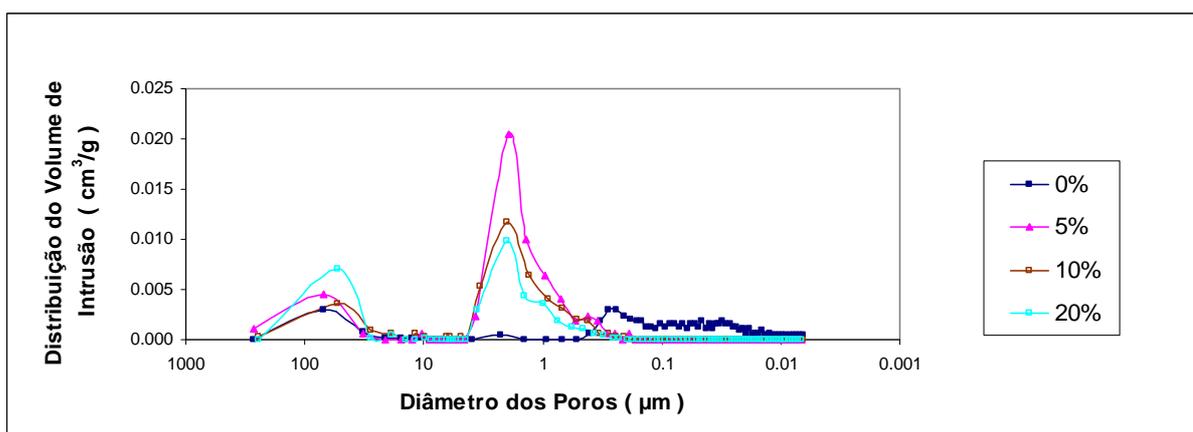


Figura 3.14 Distribuição do volume de intrusão em função dos diâmetro dos poros em argamassas de cimentos feitos com clínquer CLQBN aos 28 dias de idade (0 dias de exposição ao CO₂)

3.3. RESULTADOS OBTIDOS

3.3.1 Carbonatação

Foram realizadas 2 séries de moldagens (S1 e S2) para a carbonatação nesta etapa da pesquisa, como referido anteriormente. A representação gráfica posterior dos resultados levou em consideração todos os grupos, visto ter havido diferença significativa em todas as séries analisadas.

As figuras 3.15 a 3.20 apresentam as médias dos resultados observados, representando a média \pm 95% do intervalo de confiança. Junto a cada valor da média existe uma letra representando o grupo do qual faz parte a média. Duas médias, mesmo que diferentes, mas associadas a mesma letra, fazem parte de um mesmo grupo homogêneo, isto é, não há diferença significativa entre uma e outra. Os cálculos estatísticos, os valores numéricos e a apresentação gráfica exclusiva dos grupos homogêneos encontra-se no apêndice A.

As séries apresentadas (S1 e S2) são representadas com um pequeno deslocamento em relação ao eixo das abscissas, de forma a facilitar a leitura das médias. Entretanto, todos os pontos correspondem às profundidades carbonatadas aos 28 e 91 dias para 0, 5, 10 e 20% de substituição dos 3 clínqueres estudados por igual quantidade de calcário.

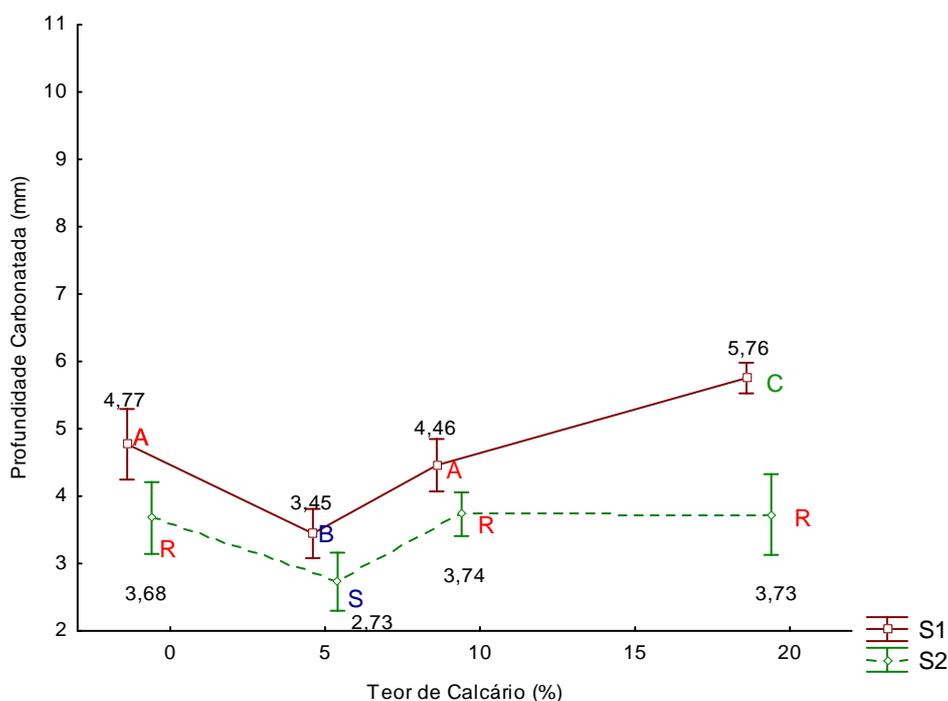


Figura 3.15 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de Calcário (%) aos 28 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBN

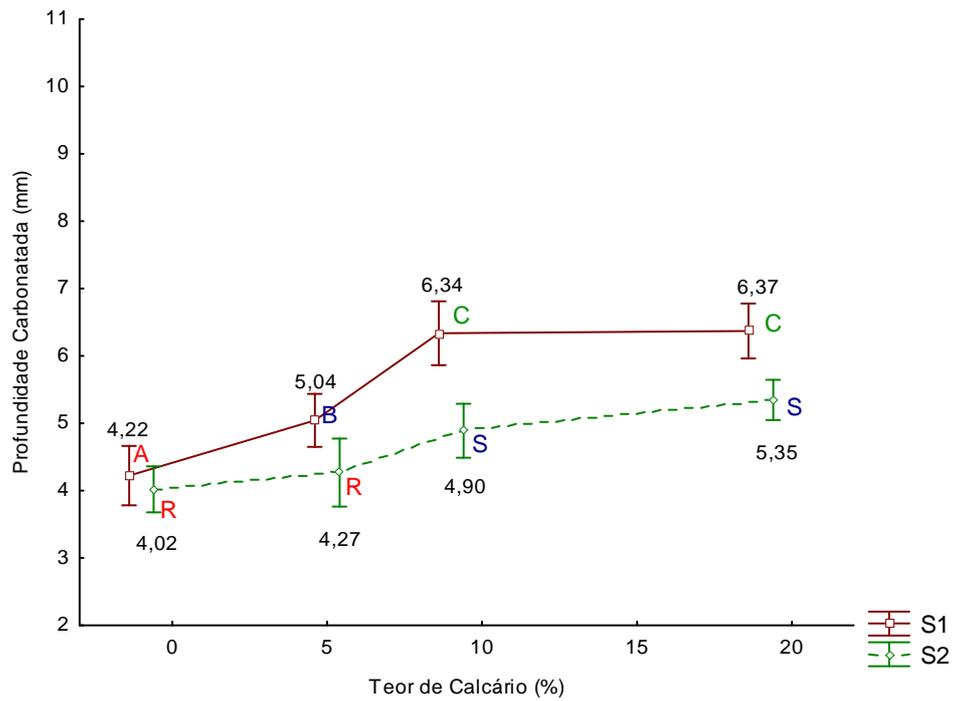


Figura 3.16 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de Calcário (%) aos 28 dias em argamassas feitas com clínquer CLQCC

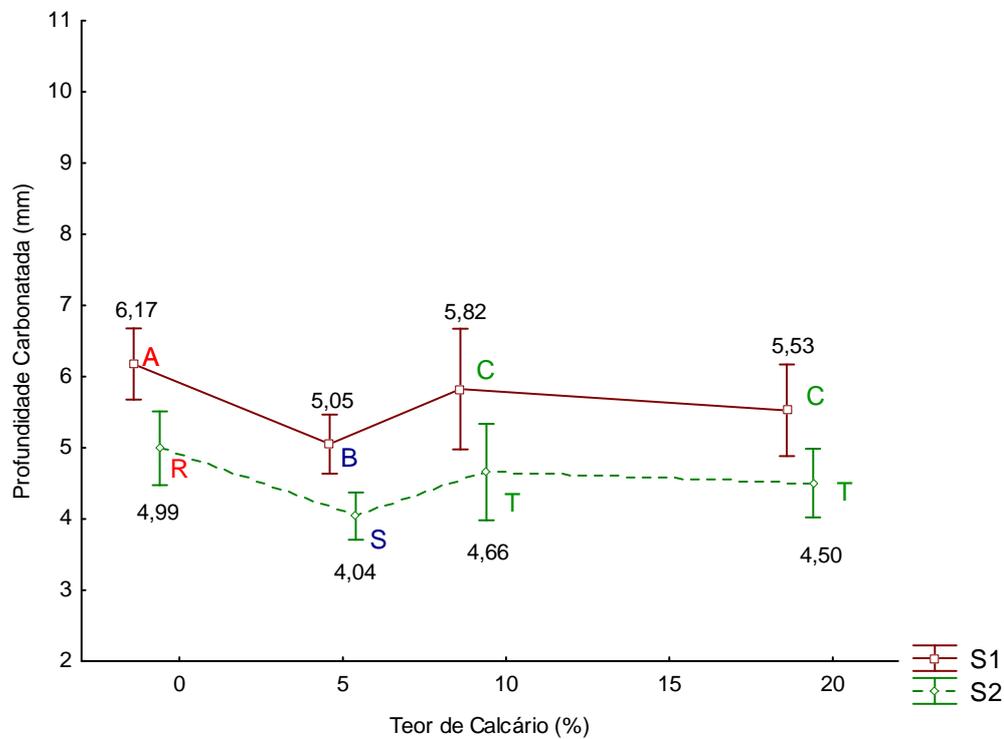


Figura 3.17 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de Calcário (%) aos 28 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBA

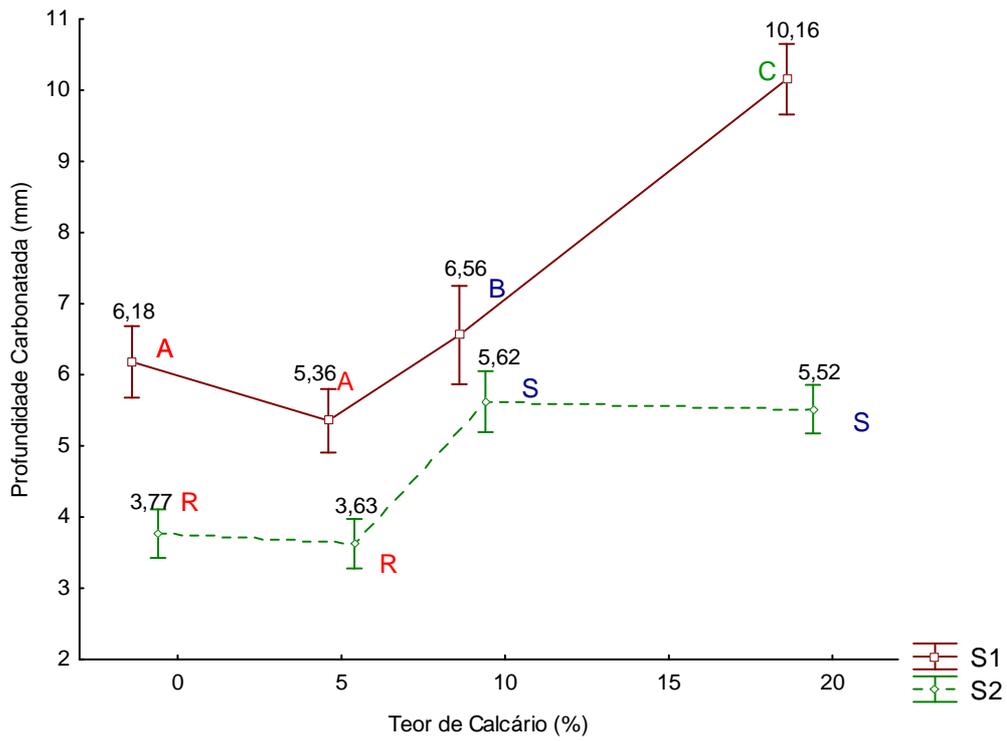


Figura 3.18 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de Calcário (%) aos 91 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBN

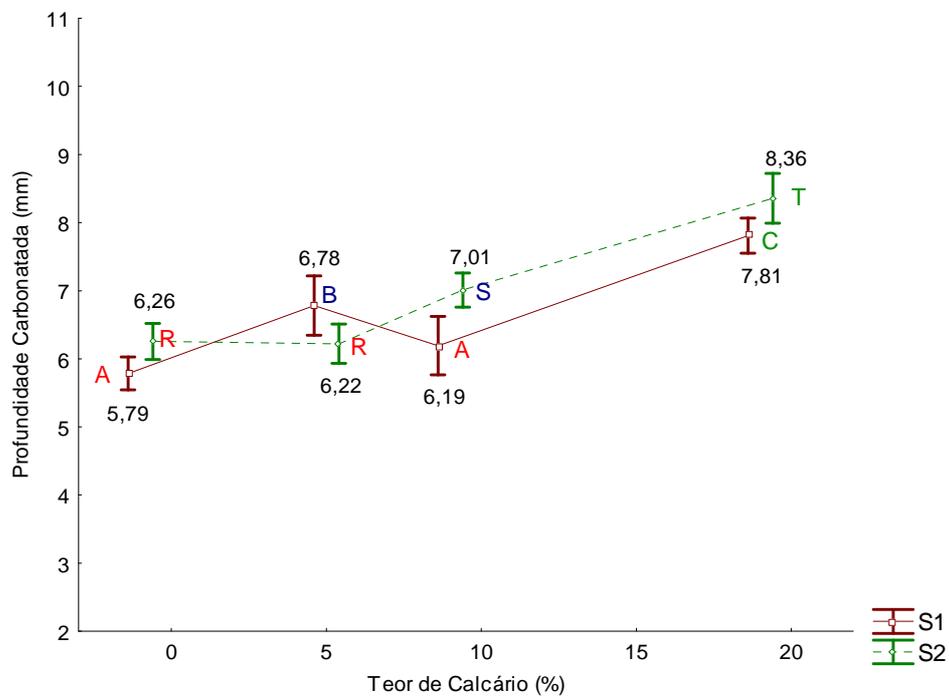


Figura 3.19 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de Calcário (%) aos 91 dias em argamassas feitas com clínquer CLQCC

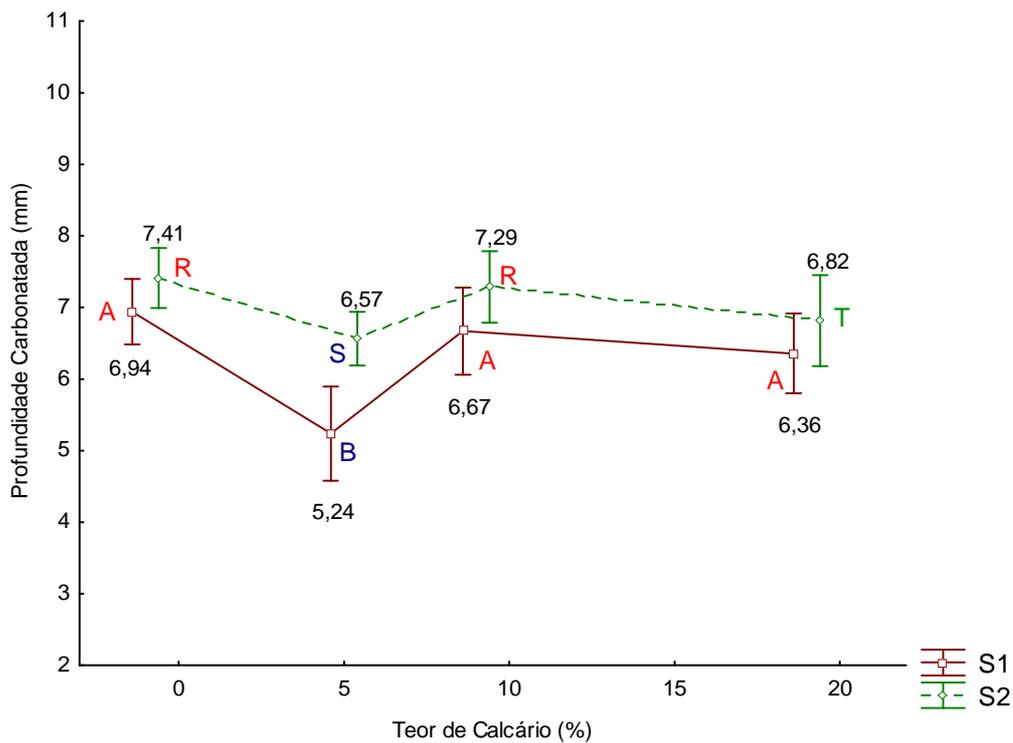


Figura 3.20 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de Calcário (%) aos 91 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBA

3.3.1.1 Análise dos resultados - Significância das diferenças da carbonatação aos 28 e 91 dias.

A análise preliminar dos resultados obtidos indica um padrão de carbonatação em função do teor de substituição de clínquer por calcário do tipo apresentado no gráfico abaixo, mas com algumas exceções.

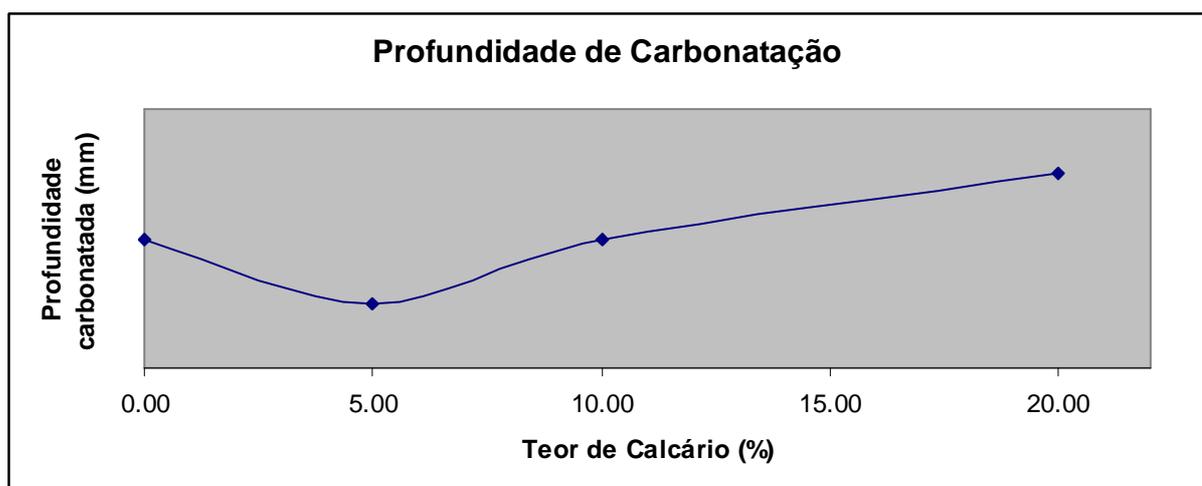


Figura 3.21 Representação esquemática do comportamento médio observado da profundidade carbonatada em função do teor de calcário.

O gráfico da figura 3.21 representa bem o padrão encontrado. Há nitidamente uma diminuição da profundidade carbonatada com a substituição de até 5% do clínquer por calcário, sendo, portanto, positivo o efeito desta substituição, não obstante o aumento da relação água/clínquer. Isto pode indicar que o efeito de nucleação ou qualquer outro efeito, químico ou físico, introduzido pelo calcário, é positivo quando utilizado em pequenas quantidades. Note-se, entretanto, que mesmo com a utilização de até 10% de calcário, não se verificam diferenças notáveis de comportamento em relação ao cimento puro. O perfil de diferença de médias no CLQBN – série 1 é típico desta situação. Há um grupo de médias homogêneas, consistindo das argamassas que utilizaram cimentos com 0 e 10% de substituição. O desempenho, portanto, destes 2 grupos é equivalente, significando que a substituição de 10% de clínquer por calcário compensaria, em termos de carbonatação, o aumento da relação água/clínquer de mesma grandeza.

Ora, esta constatação parece até mais relevante do que a constatação dos efeitos das substituições de clínquer por até 5% de calcário. Em primeiro lugar, substituições de até 5% já são permitidas pela norma brasileira (a NBR 11518 permite até 6% de substituição). Além disto, constatar que 10% de clínquer pode ser substituído por calcário representa a possibilidade que uma grande quantidade de clínquer deixe de ser produzido, sendo substituído por um material cujo consumo energético é muito menor do que aquele despendido para a produção de clínquer.

Entretanto, não é de todo óbvio o comportamento destas argamassas em relação à carbonatação. Note-se que para o cimento cinza (cimento 2) o comportamento é levemente discordante, havendo um aumento da profundidade carbonatada já com a substituição de 5% de clínquer. Além disto, mesmo naquelas séries em que o padrão da figura 3.36 é observado, nem sempre há diferenças significativas entre as médias, como observado no caso do CLQBN – série 1, aos 28 e 91 dias.

Talvez este comportamento possa ser explicado pela superfície específica dos respectivos cimentos. Como pode ser observado na tabela 3.7, as superfícies específicas destes cimentos (produzidos com o clínquer 2) são muito semelhantes. Como o calcário, via de regra, quando moído com o clínquer, fica com diâmetros médios menores que os do clínquer, superfícies específicas semelhantes podem indicar que a parcela do clínquer substituído tinha a mesma distribuição granulométrica do calcário substituto. Isto evidentemente neutraliza quaisquer

efeitos benéficos que um maior número de partículas de cimento poderia imprimir à mistura, já que o efeito da nucleação deixa de ser perceptível.

Ainda pode ter ocorrido que, com o aumento da parcela de calcário comoído, a parcela de clínquer teve sua eficiência de moagem reduzida, aumentando o diâmetro médio das partículas do clínquer de forma proporcional ao teor de substituição. Com este aumento do diâmetro médio da parcela reativa, a reatividade do material hidratado por óbvio é reduzida, não podendo ser compensada pela maior parcela de material nucleante (calcário). Em quaisquer destas situações, o efeito da diluição da pasta se acentua, sendo preponderante, portanto, a relação água/cimento quando comparada a quaisquer outras influências.

É de se notar, entretanto, que o observado ocorreu exclusivamente com o clínquer cinza (CLQCC). Embora haja evidências que o perfil de superfícies específicas dos cimentos produzidos com este clínquer tenha sido o responsável por este padrão de comportamento, não se pode descartar “a priori” que não tenha ocorrido alguma influência química sobre a dinâmica do processo de carbonatação ocorrido. Perceba-se, por exemplo, que a diferença da granulometria dos cimentos 9 e 10 (CLQBA) também não é considerável, sendo, entretanto, o padrão de comportamento diverso, isto é, a carbonatação diminuiu ao se substituir 5% de clínquer por calcário no clínquer branco alemão, mesmo que tenha sido mantida a superfície específica e tenha sido aumentada a relação água/clínquer.

Alternativamente, pode-se afirmar que o clínquer cinza é de mais irregular moagem, possivelmente pela presença de ferro na forma de C_4AF em sua composição. O efeito da composição químico/cristalográfica sobre a carbonatação existiria de qualquer forma, seja pela influência direta no processo de formação de $CaCO_3$, seja na determinação da moabilidade da mistura. Não por outra razão, projetou-se para a segunda parte desta pesquisa um estudo pormenorizado da carbonatação, onde as granulometrias, tanto do clínquer, quanto do calcário serão cuidadosamente verificadas quando da produção dos respectivos cimentos.

Por último, não se pode descartar totalmente o efeito da heterogeneidade das argamassas. Se não houve verificação de diferenças significativas entre 2 grupos estudados, isto não significa obrigatoriamente que o valor das médias também seja o mesmo. O número reduzido de corpos-de-prova que embasam a constituição dos grupos homogêneos implica que uma distribuição de perfil de profundidades de carbonatação um pouco mais irregular (maior desvio padrão) não permitirá a constituição de grupos homogêneos pelos procedimentos

estatísticos normalmente utilizados (certeza de 95%). Entretanto, um estudo que utilize os mesmos materiais, mas, possivelmente um número maior de corpos-de-prova, poderia, em tese, permitir a constituição dos grupos homogêneos com o padrão verificado para as médias, tomadas, estas, como valor determinístico representativo da população.

Mesmo não sendo aconselhável a comparação entre os cimentos produzidos nesta fase da pesquisa, visto terem sua superfície específica muito distinta como observado na tabela 3.7, procedeu-se a comparação da carbonatação aos 28 e 91 dias das argamassas produzidas com os cimentos puros provenientes dos 3 clínqueres disponíveis. Levando em consideração a série 1 de ensaios percebe-se que até os 28 dias não há diferença significativa nas profundidades carbonatadas observadas nos cimentos brancos produzidos. De fato, tanto a sua composição química, quanto mineralógica é muito semelhante, implicando carbonatações semelhantes, já que a sua granulometria (reatividade) também é semelhante. As diferenças observadas nas medições da carbonatação aos 91 dias devem-se, provavelmente, à diferença nos teores médios de exposição ao CO₂, já que, como antes observado, o ensaio de carbonatação a longo prazo, tendo em vista o equipamento utilizado e o perfil de vazamento de gás, só é comparável entre si para séries que entram e saem ao mesmo tempo da câmara de carbonatação.

Em relação ao comportamento das argamassas com 20% de substituição, percebe-se não haver um padrão claro. Em algumas argamassas (CLQBN 28 dias, 91 dias, CLQCC 28 dias e 91 dias) houve aumento da profundidade carbonatada, enquanto em outras (CLQBA 28 e 91 dias) houve diminuição quando comparada àquela observada nas argamassas com 10% de substituição. Como não foi realizado um perfil completo da distribuição porosimétrica destas argamassas, pode-se unicamente afirmar que no CLQBA a eficiência do efeito positivo do calcário (fíler) é maior, visto que um aumento de 20% na relação água/clínquer consegue ser compensado pelo maior teor de calcário utilizado. Este resultado é diferente do encontrado por Parrot (1996) que detectou um aumento das profundidades carbonatadas ao substituir 19% de clínquer por calcário, sendo o clínquer por ele utilizado um clínquer de cimento portland cinza e por Dhir et al. (2007) que também detectaram uma piora na carbonatação de concretos com teores maiores que 15% de substituição.

3.3.2 Resistência à compressão

As tabelas com os valores das resistências à compressão das argamassas estudadas aos 28 e 91 dias para as 2 séries moldadas encontram-se no apêndice A. A sua representação gráfica nas figuras seguintes. O cálculo indicando a existência de grupos homogêneos de médias de resistência segue o mesmo procedimento descrito no item 3.3.1.

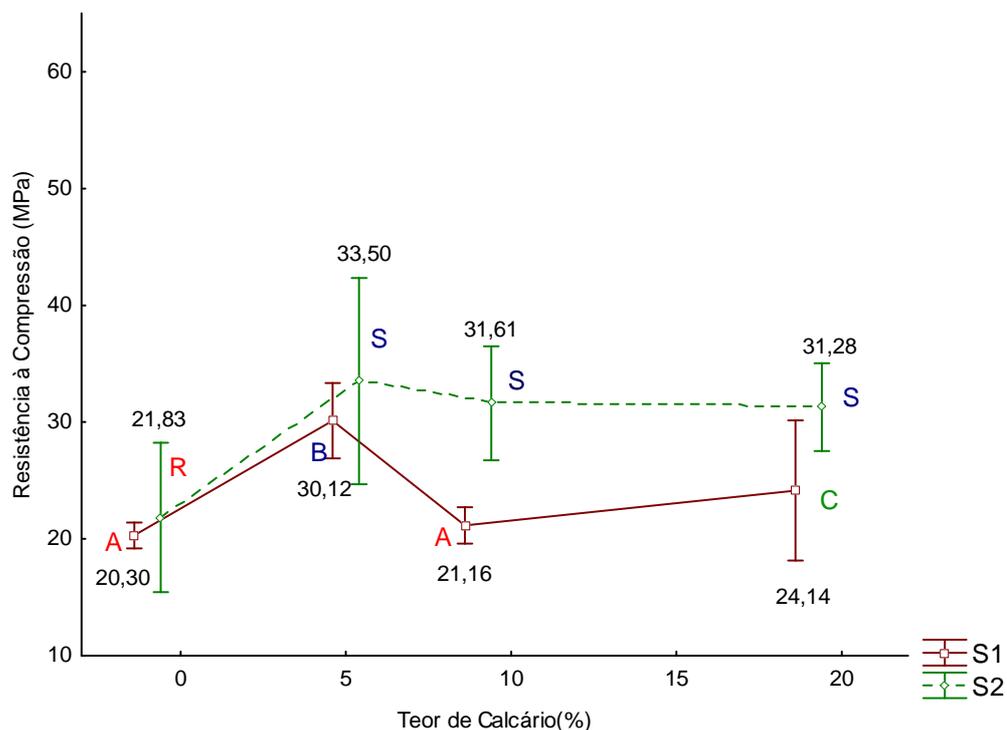


Figura 3.22 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 7 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBN

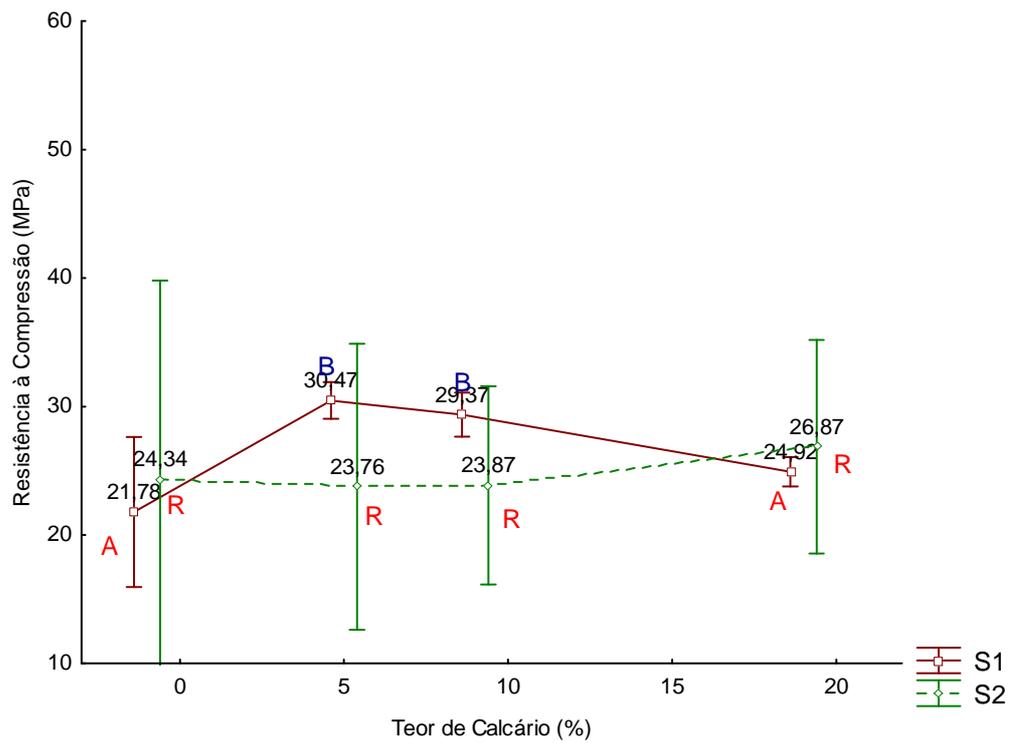


Figura 3.23 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 7 dias em argamassas feitas com clínquer CLQCC

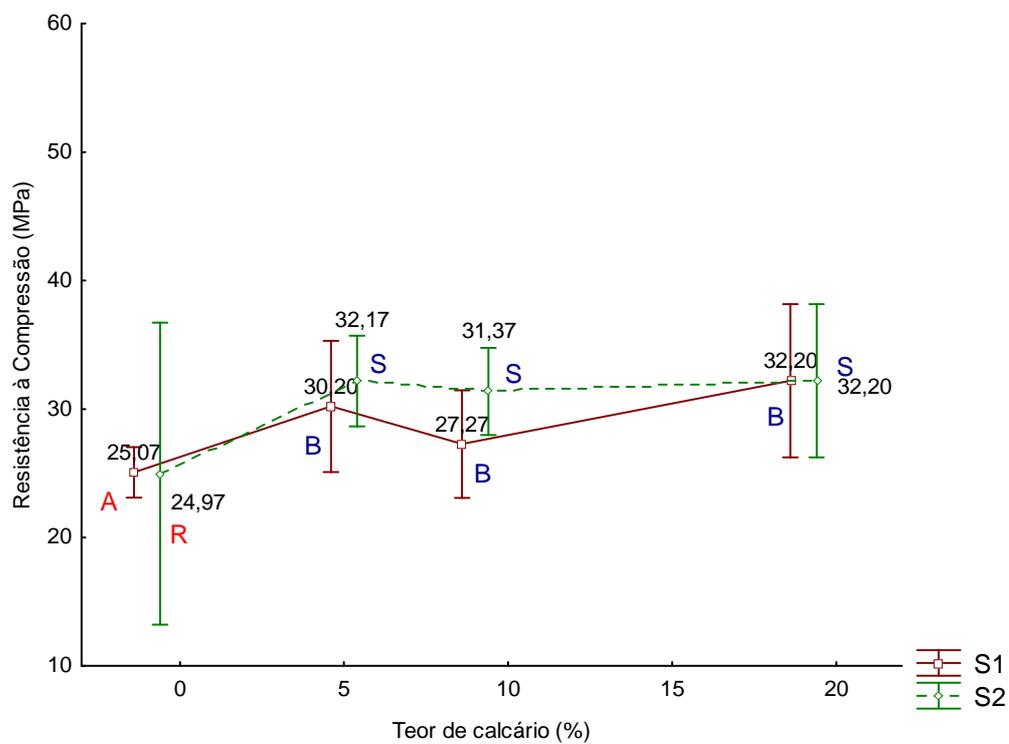


Figura 3.24 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 7 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBA

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

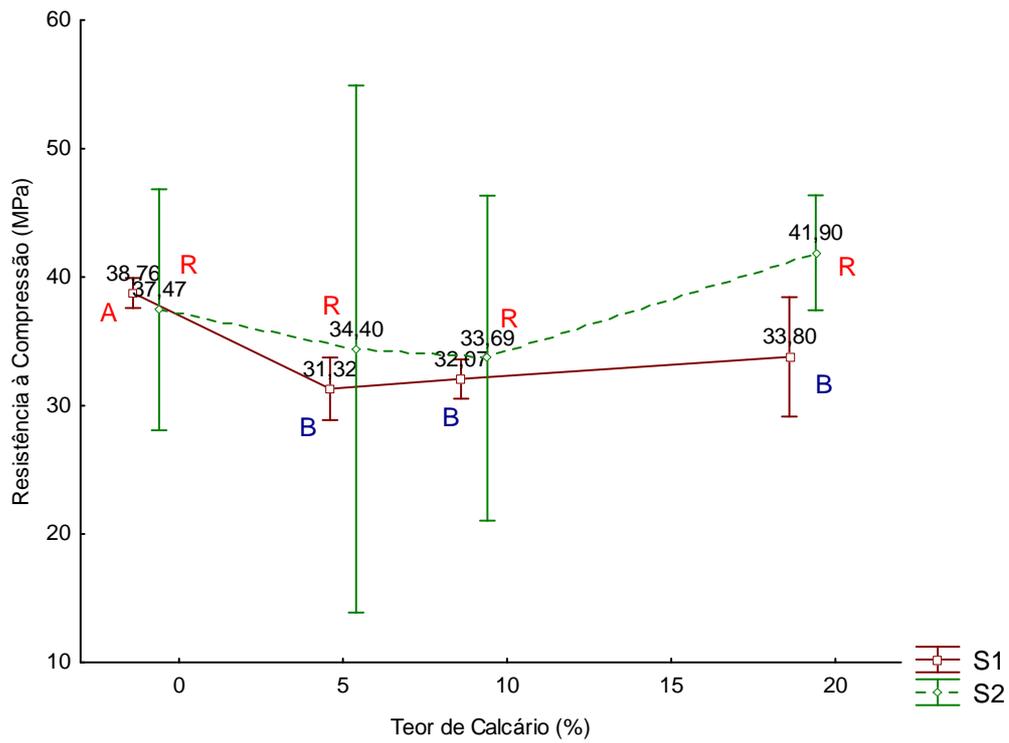


Figura 3.25

Figura 3.25 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 28 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBN

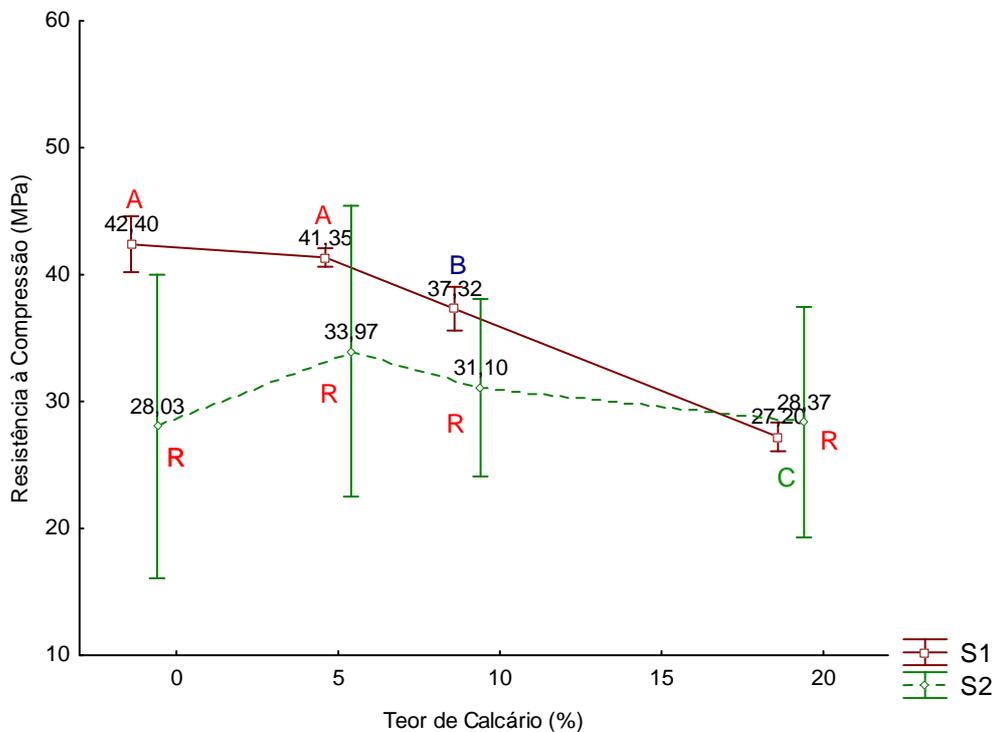


Figura 3.26

Figura 3.26 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 28 dias em argamassas feitas com clínquer CLQCC

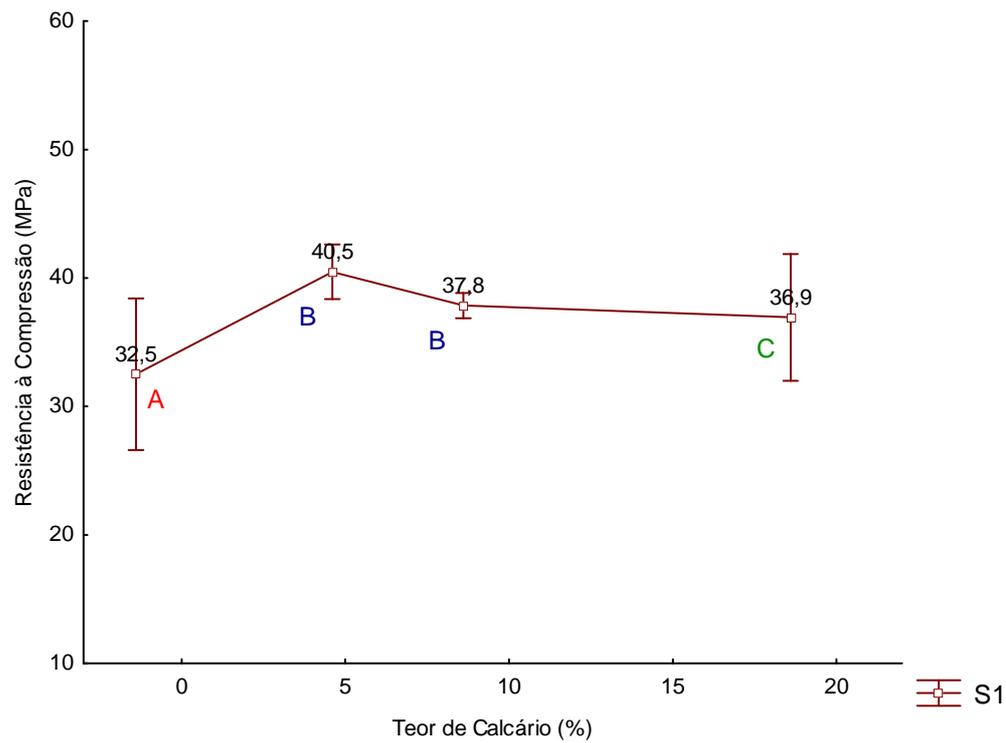


Figura 3.27 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 28 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBA

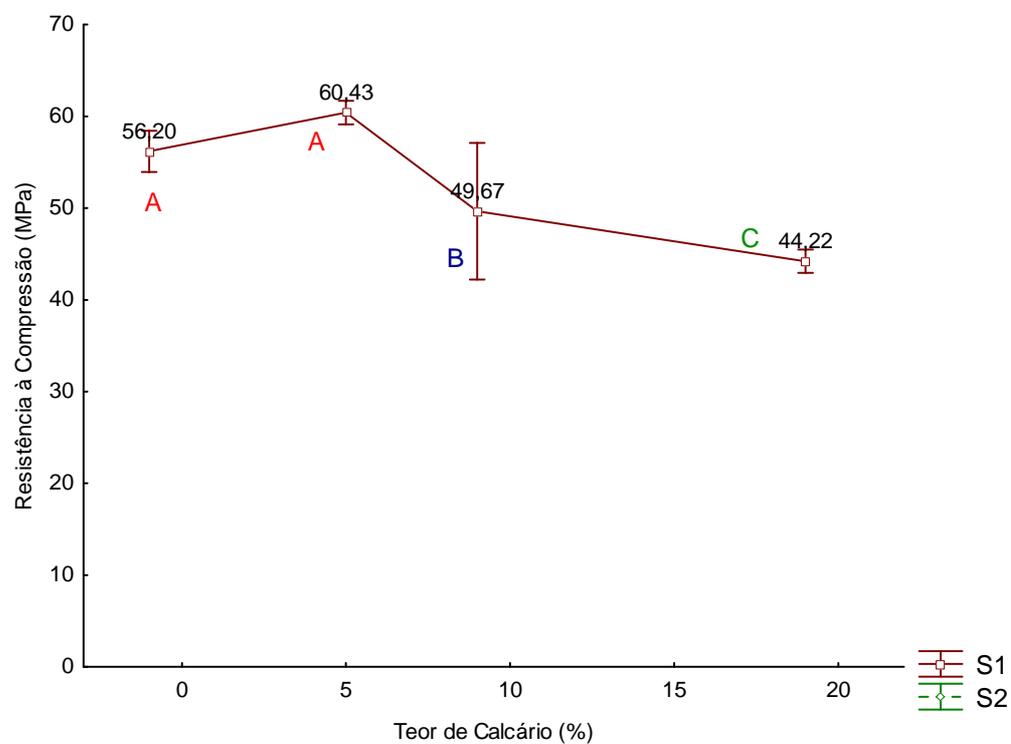


Figura 3.28 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 91 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBN

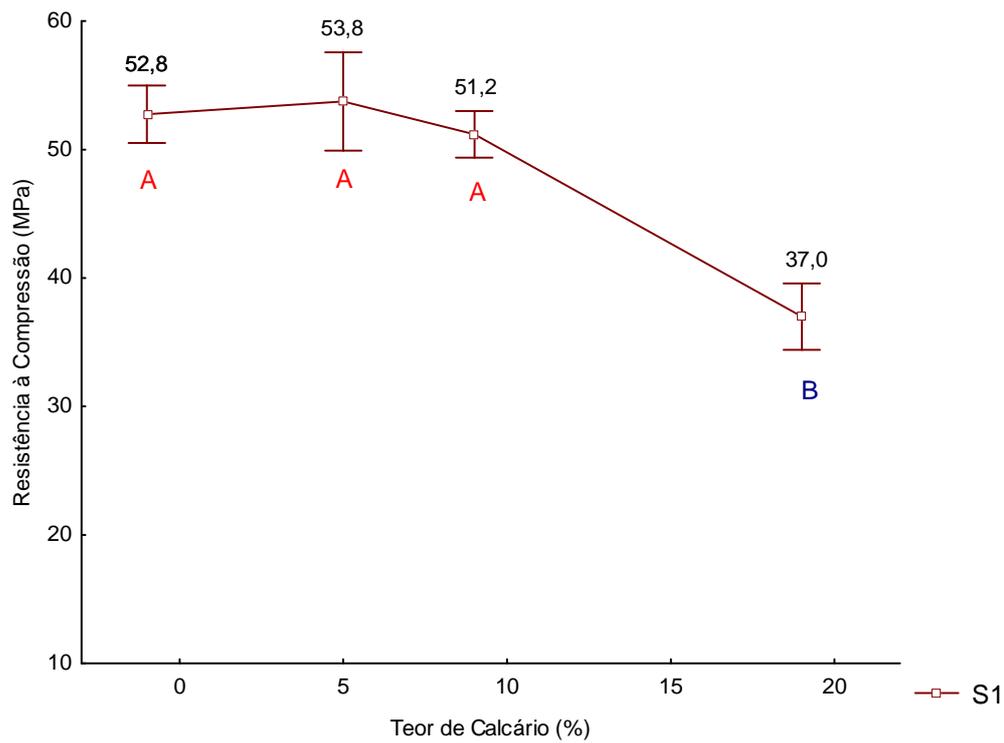


Figura 3.29 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 91 dias em argamassas feitas com clínquer CLQCC

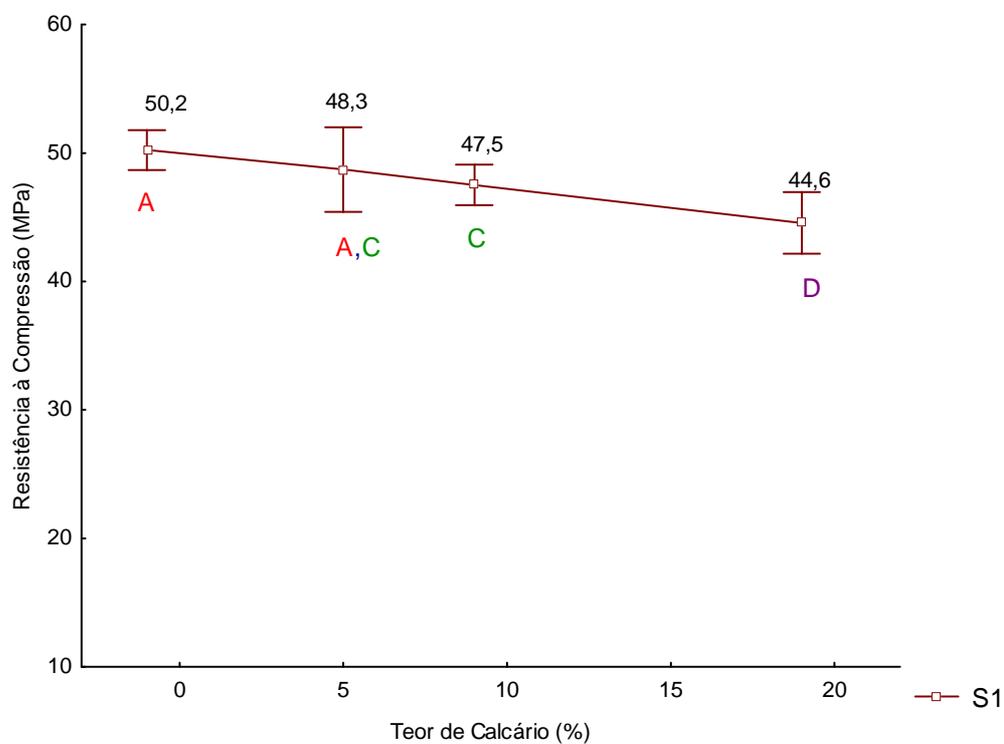


Figura 3.30 Resistência à Compressão (MPa) x Teor de Calcário (%) aos 91 dias em argamassas feitas com clínquer CLQBA

3.3.3 Análise dos resultados de resistência à compressão

A análise preliminar dos resultados obtidos indica um padrão de resistência à compressão em função do teor de substituição de clínquer por calcário do tipo apresentado no gráfico da figura 3.31, mas com algumas exceções.

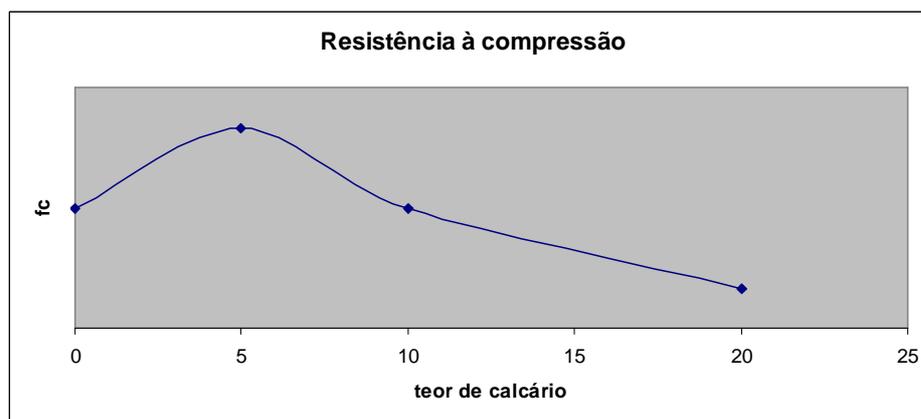


Figura 3.31 Representação esquemática do comportamento médio observado da resistência à compressão em função do teor de calcário.

O gráfico representa bem o padrão encontrado. Como facilmente pode ser notado, o padrão é o inverso daquele encontrado para a carbonatação. Enquanto a utilização de 5% de calcário produz uma diminuição da profundidade carbonatada em relação ao clínquer puro, o mesmo teor de calcário produz um aumento da resistência à compressão em relação ao mesmo padrão. Embora nada se possa dizer em princípio sobre a causa de tal ocorrência, parece que o fenômeno do refinamento da estrutura porosa da matriz cimentícia pelo excesso de hidratação causada pelo calcário está na origem destas ocorrências. Com os resultados dos ensaios de porosimetria, o refinamento da estrutura porosa fica mais claro, como relatado no item 3.2.2.5, tendo acontecido essencialmente nos poros menores de $1\mu\text{m}$ o que, segundo Mindess e Young (1981) pode ter direta relação com a resistência mecânica.

Entretanto, não é de todo óbvio o comportamento destas argamassas em relação à compressão, (assim como também não o é em relação à carbonatação). Analisando-se exclusivamente os resultados das resistências aos 28 dias da série 1, nota-se que para as argamassas feitas com o clínquer CLQCC o comportamento é levemente discordante, havendo uma queda progressiva da resistência à compressão proporcional ao aumento da relação água/clínquer. Entretanto, comparando-se com o resultado obtido para a carbonatação com estas mesmas argamassas, percebe-se que assim como nas demais argamassas do estudo,

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

o comportamento é exatamente oposto ao encontrado para a carbonatação, havendo uma progressiva queda da resistência, independentemente do teor de substituição de clínquer. A explicação é a mesma daquela dada no item 3.3.1.1

Por não ser parte do escopo deste trabalho a análise das resistências à compressão em si, mas vinculadas aos ensaios de carbonatação, não será feita uma abordagem específica da resistência mecânica das argamassas estudadas, se não na exata e necessária medida para melhor caracterizar os ensaios de carbonatação.

3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A análise dos dados obtidos nesta primeira fase do programa experimental permite concluir que:

- a) há um efetivo refinamento da estrutura porosa pela utilização de calcário como substituto de parte do clínquer. Esta substituição já se faz notar a partir de um teor de 5% de calcário.
- b) o desempenho melhora, tanto nas profundidades carbonatadas, como nas resistências à compressão. Este efeito se faz notar especialmente nas argamassas feitas com clínqueres brancos, sendo o efeito da adição no clínquer cinza não tão claro. Entretanto, não se conseguiu associar este efeito a uma causa específica da composição química ou cristalográfica do clínquer, se não a dependência das propriedades medidas diretamente da finura dos clínqueres. Os clínqueres brancos mostraram-se de maior moabilidade, o que não somente se refletiu nos tempos de moagem, como também na regularidade do material produzido.

4 ADIÇÃO DE CALCÁRIO E FÍLER QUARTZOSO EM CLÍNQUERES COM MOAGEM CONTROLADA

Como pôde ser observado nos dados até aqui apresentados, a diferença nas granulometrias dos diversos cimentos produzidos pode ter influenciado decisivamente o seu desempenho, tanto em relação à carbonatação, quanto à resistência à compressão das argamassas produzidas. Desta forma, e para explicitar isoladamente o efeito da adição calcária (isto é, neutralizando o efeito do aumento progressivo da relação água/clínquer), projetou-se uma segunda etapa do trabalho. Nesta etapa as granulometrias dos 3 clínqueres eram semelhantes, o calcário não era com eles co-moído e não substituiu parte do clínquer, mas era adicionado após a moagem, também com uma granulometria previamente definida e fixa.

Além disto, um material inerte (areia normal brasileira moída), com a mesma granulometria do calcário, foi adicionado aos clínqueres, de forma a verificar se a influência da adição calcária representava somente um efeito físico ou se, concomitantemente, havia algum efeito de ordem química que pudesse contribuir para os resultados observados. Entretanto, não foram levados em consideração outros fatores que poderiam influenciar a eficiência da adição, como, por exemplo, o formato dos grãos e sua textura superficial.

Infelizmente, a granulometria não foi exatamente a mesma para todos os clínqueres puros moídos. Tal diferença resultou da dificuldade inerente de se moerem clínqueres com durezas diferentes, especialmente quando um deles contém ferro (clínquer cinza), o que dificulta sobremaneira a moagem. Houve, portanto, uma pequena diferença na superfície específica dos clínqueres, de forma que a comparação entre cimentos diversos não pôde desconsiderar esta diferença, não obstante ser ela muito menor do que aquela observada entre os diversos cimentos produzidos na fase experimental anterior, descrita no capítulo 3 deste trabalho.

As superfícies específicas do calcário e fíler, da mesma forma, apresentaram pequenas diferenças, embora as granulometrias tenham sido praticamente idênticas quando analisadas por granulometria à Laser. Depois de obtidos os cimentos, normalizados em relação à granulometria e à relação água/cimento, procederam-se os ensaios de carbonatação e

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

resistência à compressão uniaxial, além de terem sido analisadas a porosimetria das argamassas resultantes, a estrutura cristalográfica da pasta através da difração de raios-X e o teor de Ca(OH)_2 das pastas, relacionando-o com o pH das mesmas, obtidos respectivamente por termogravimetria e medição do pH da solução aquosa dos poros extraída de corpos-de-prova de pasta (método potenciométrico).

4.1 ENSAIOS REALIZADOS

Os ensaios de resistência à compressão, porosimetria, granulometria à laser e superfície específica pelo método Blaine foram realizados conforme descrito no capítulo 3, não tendo havido nenhuma diferença em relação aos parâmetros e equipamentos utilizados anteriormente. Em relação à carbonatação houve uma alteração no que diz respeito ao condicionamento dos corpos-de-prova, a qual será apresentada no item 4.1.1.1. Foram realizados ensaios de termogravimetria e medição de pH da solução capilar que não foram realizados na fase 1 deste trabalho, bem como difração de raios-x das pastas.

4.1.1 Ensaio de carbonatação

4.1.1.1 Procedimento experimental adotado

O ensaio de carbonatação seguiu o procedimento descrito no capítulo 3. Entretanto, houve uma mudança em relação ao pré-condicionamento dos corpos-de-prova. Na primeira parte desta pesquisa os corpos-de-prova foram secos em estufa a 50°C até constância de massa, isto é, até que ficassem completamente secos. Tal procedimento, não obstante permitir a existência de uma condição hídrica inicial idêntica a todos os corpos-de-prova (0% de umidade interna) tem um grande inconveniente: a taxa de carbonatação medida pode ser maior do que aquela que se observaria caso a argamassa contivesse um teor de umidade compatível com aquele observado em estruturas expostas a condições naturais. Isto acontece tanto porque a difusão em meio líquido é da ordem de 10^4 vezes menor do que em meio gasoso¹⁰ (KULAKOVSKI 2002, WOLF E DAL MOLIN, 1999) quanto pela fissuração excessiva que pode ocorrer quando o corpo-de-prova é seco em estufa por 100°C durante

¹⁰ Não se pode deixar de mencionar que em meios porosos completamente secos também não ocorrerá carbonatação, já que inexistirá nesta situação um eletrólito que permita a dissolução do Ca(OH)_2 e do CO_2 gasoso a fim de que ocorra a carbonatação propriamente dita. (Kulakovski 2002). Entretanto, cabe mencionar que meios totalmente secos tendem a absorver umidade do ambiente (se disponível) o que via de regra permite pelo menos o início do processo de carbonatação.

muito tempo (pelas fissuras pode penetrar CO_2 que não penetraria se no material não houvesse a fissura). Castel et al. (2001) resumem apropriadamente as variáveis intervenientes no processo, admitindo que o aumento da profundidade de carbonatação seria atribuído a três fatores: porosidade do material, presença de microfissuração superficial e variação interna da quantidade de água.

Em função desta situação optou-se por realizar um pré-condicionamento nos corpos-de-prova que, embora não tenha sido tão rigoroso como aquele previsto pela RILEM (1999), teve o objetivo de atenuar o efeito da secagem completa. Os 3 corpos-de-prova analisados para cada argamassa, após um período de cura submersa em solução saturada de hidróxido de cálcio por 28 dias, foram colocados em estufa a 50°C por 7 dias. Após este período, os corpos-de-prova foram acondicionados hermeticamente em embalagens metalizadas e colocados na estufa por mais 7 dias de forma a permitir a redistribuição da umidade interna dos corpos-de-prova. Estes parâmetros foram escolhidos baseados no trabalho de Pauletti (2009). Nele a autora procedeu a ensaios com vários tipos de pré-condicionamento, isto é, tempos e condições de secagem e redistribuição hídrica nos corpos-de-prova. Entretanto, neste trabalho foi utilizado o tempo de redistribuição hídrica de 7 dias para todos os corpos-de-prova, não tendo sido feito nenhum tipo de determinação deste tempo baseado em uma umidade de equilíbrio de cada corpo-de-prova com o meio.

De certa forma, o erro eventualmente existente nesta metodologia foi atenuado pelo fato de todos os corpos-de-prova possuírem a mesma relação água/cimento (0,50), sabidamente o fator interveniente de maior peso na definição da porosidade das argamassas e concretos e, portanto, da quantidade de água contida no corpo-de-prova.

4.1.2 Termogravimetria

4.1.2.1 Considerações gerais sobre o ensaio

A termogravimetria determina a perda de massa da amostra em função da temperatura. As parcelas de perda de massa, em função da faixa de temperatura, são creditadas à decomposição térmica dos hidratos (C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio), à desidratação do hidróxido de cálcio e à volatilização do anidrido carbônico do carbonato de cálcio. Portanto, esta técnica viabiliza acompanhar a evolução da hidratação e carbonatação

em função do tempo, por determinação das perdas de massa decorrentes dessas reações térmicas.

4.1.2.2. Procedimento experimental adotado

As amostras foram secas em acetona (imersão por 30 min e secagem em estufa até evaporação completa da acetona), moídas em almofariz e peneiradas nas peneiras com abertura de malha de 150 μm e 75 μm . A eventual fração retida na peneira de 150 μm foi novamente moída e peneirada até a completa passagem nesta peneira. A fração passante na peneira de 75 μm foi descartada, adotando-se a fração passante na peneira de 150 μm e retida na peneira de 75 μm como amostra para o ensaio de perda de massa em balança termogravimétrica NETZSCH modelo STA 409 PG. Como condição de ensaio foi utilizado gás nitrogênio para proceder à proteção da balança (fluxo de 20 mL/minuto) e a purga dos gases volatilizados (fluxo de 60 mL/minuto). A taxa de aquecimento foi de 10°C/minuto entre 30°C e 1.000°C, em cadinho de alumina, com volume de 3,4 mL, sem tampa. O procedimento aqui adotado foi baseado em Hoppe Filho (2008) e Kirchheim (2008), com adaptações¹¹. A massa das amostras foi mantida em aproximadamente 30 mg, de forma a padronizar o ensaio e evitar distorções decorrentes da diferente quantidade de massa, o que poderia repercutir na difusão da água e do dióxido de carbono através da estrutura porosa da amostra, ocasionando o deslocamento dos picos referentes à taxa de perda de massa.

Embora a análise térmica diferencial (DTA) também possa ser utilizada para determinar a temperatura na qual ocorre o pico de decomposição do Ca(OH)_2 , Dweck et al. (2000) relatam que os resultados indicados na curva de TG/DTG são mais precisos do que as curvas de DTA para identificar e quantificar os produtos resultantes da hidratação do cimento, especialmente no caso de cimentos com adições carbonáticas. Desta forma, utilizou-se somente o ensaio de TG/DTG para a determinação do teor de Ca(OH)_2 .

4.1.3 Análise da fase líquida dos poros

4.1.3.1 Considerações gerais sobre a técnica

Segundo Kulakowski (2002), é chamada fase líquida dos poros (água dos poros, solução aquosa dos poros) a água livre presente na estrutura de poros capilares dos materiais

¹¹ Hoppe filho (2008) usou o processo de liofilização para a neutralização da amostra. Neste trabalho, como mencionado, as amostras foram secas após imersão em acetona.

compostos a base de cimento e é neste meio aquoso que se procedem as reações químicas destes materiais, seja dos compostos anidros, dos produtos de hidratação ou de agentes externos que penetrem na matriz da pasta de cimento endurecida. Segundo a autora, a água dos poros é uma solução aquosa básica, pois grande parte dos íons presentes nesta solução tem caráter alcalino. A solução seria originada da água de amassamento e da dissolução e hidratação das partículas de cimento o que significaria dizer que a quantidade e as características da solução aquosa presente nos poros dependerão de alguma forma da relação água/cimento, do tipo de cimento utilizado, da presença e composição das adições, do grau de hidratação, dentre outros.

Cabe neste ponto uma análise do que significa exatamente o pH. Este indicador nada mais é do que uma diferença de potencial. Supondo uma lâmina de vidro em contato com uma solução aquosa e sendo este vidro composto por uma cadeia amorfa do tipo ---SiONa , tem-se as seguintes reações quando este vidro entra em contato com a água:



Portanto, haverá equilíbrio entre a concentração de íons H^+ no gel e ions H^+ na solução. Supondo agora que em ambos os lados desta lâmina de vidro encontrem-se 2 soluções. De um lado uma solução desconhecida, aquela em relação a qual se deseja saber o pH. Do outro, uma solução permanente, por exemplo, de HCl a 0,1 mol/l. Evidentemente que o equilíbrio iônico das equações 4.1 e 4.2 ocorrerá em cada lado da lâmina. Haverá, portanto, um equilíbrio entre os meios aquosos e o vidro.

Supondo que em ambos os lados da lâmina de vidro haja a mesma solução, a diferença de potencial que se estabelece em cada lado do vidro é a mesma¹², e a diferença de potencial entre ambos os lados da lâmina de vidro será, portanto, nula. Entretanto, havendo soluções diferentes em cada lado da lâmina de vidro, estabelecer-se-á uma diferença de potencial entre ambas as superfícies externas do vidro, ficando o lado que permanece em contato com a

¹² Na realidade esta diferença nula é apenas teórica, visto que sempre haverá diferenças de potencial introduzidas por vários fatores, tais como tensões existentes no vidro, heterogeneidade do material amorfo (vidro), agressão química nas faces externas, dentre outros. Estas imperfeições introduzem uma diferença de potencial que deverá ser corrigida quando da medição. Portanto, a agressão química, por maior que seja, não pode ser utilizada como razão para não se utilizarem eletrodos de vidro para a medição do pH, como preconizado por Barneyback e Diamond (1981).

solução mais ácida com uma deficiência de cargas negativas, gerando uma diferença de potencial que é, a grosso modo, o pH.

Quando se mede o pH de uma amostra diluída e se quer calcular o pH da solução original, deve-se calcular o fator de diluição da amostra (F_d) e após corrigir o pH medido com o fator $-\log F_d$. Conforme Duchesne e Bérubé (1994), a concentração de álcalis não é afetada pela compressão aplicada para a extração da água dos poros, levando em consideração que os autores estudaram tensões na faixa de 0 a 200 e 200 a 560 MPa.

4.1.3.2 Procedimento experimental adotado

O procedimento adotado foi o utilizado por Kulakovski (2002) com algumas adaptações, inclusive com a utilização do mesmo equipamento para a extração da água dos poros. A velocidade de aplicação da tensão foi de 3MPa/s. Os corpos-de-prova de pasta tiveram uma única relação água/cimento de 0,70 e a idade de ensaio foi 14 dias. A carga foi aplicada sobre o corpo-de-prova de 40mm de diâmetro por 80mm de altura, sobre o qual foi colocado um anel de nylon de aproximadamente 3mm de espessura. O êmbolo foi lubrificado com vaselina sólida p.a.

Utilizou-se uma relação água/cimento mais alta que aquela utilizada ao longo da pesquisa, pois, em um estudo piloto, não ocorreu extração substancial da água dos poros para pastas com relação água/cimento 0,5. A idade de 14 dias também foi escolhida pelo mesmo motivo, já que aos 28 dias, embora tivesse sido possível extrair algumas gotas de solução, considerou-se que esta quantidade era insuficiente para dar confiabilidade e reprodutibilidade ao ensaio.

Em relação a esta questão, isto é, a possibilidade de se reproduzir o ensaio e principalmente em relação à confiabilidade dos resultados, deve-se tecer algumas considerações. Primeiramente, o ensaio de extração da água dos poros é sujeito a uma série de contaminantes cuja neutralização é difícil. O principal contaminante é o CO_2 . Como a extração é realizada em ambiente de laboratório, junto à prensa, obviamente que a solução retirada do corpo-de-prova entrará em contato com o CO_2 ambiental. O contato pode acontecer tanto no canal que conduz a solução do dispositivo de extração da água até o capilar que está conectado à seringa, quanto na própria seringa, visto que invariavelmente succiona-se ar juntamente com a solução. É de se apontar que dentro da seringa não há vácuo, mas apenas uma atmosfera com CO_2 sujeita a uma pressão um pouco inferior ao ambiente. Assim sendo, se for muito pequeno o volume extraído, a relação entre a quantidade de álcalis sujeitos à carbonatação e o volume

de CO₂ dentro da ampola da seringa será muito baixa e, portanto, mesmo dentro da seringa poderá ocorrer carbonatação da solução com a consequente alteração do pH da solução dos poros. Uma solução seria a inertização de todo o ambiente de ensaio com um gás neutro como o N₂, por exemplo. Entretanto, as condições de instalação da prensa disponível e o laboratório onde ela se encontrava não permitiam esta solução técnica.

Além disto, o armazenamento da solução dentro da seringa não é isento de pós-carbonatação. Outro problema é a vedação da seringa que nem sempre é perfeita, podendo haver contaminação da amostra pelo material utilizado na vedação, por exemplo, cera. Há ainda outras fontes de contaminação. O canal, por onde escoo o líquido extraído, não é revestido de material anti-corrosivo. Isto implica que, conjuntamente à solução aquosa retirada, virão produtos da corrosão do aço que poderão apresentar alguma interação com a solução extraída. Foi também verificado que pequenas partículas de silicone, material utilizado para vedar o equipamento, permitindo que o capilar se conecte com o canal de saída da solução, também podem ser carregadas junto com a solução.

Neste trabalho utilizaram-se 2 procedimentos para armazenamento da solução aquosa extraída até o ensaio. Primeiramente utilizou-se a própria seringa como recipiente para armazenamento da solução. Esta era vedada com cera quente para impedir a entrada de CO₂. Entretanto, verificou-se que usualmente parte da cera contaminava o material e, portanto, optou-se por mudar a forma de armazenamento para um recipiente de polipropileno com volume de 1,5 ml e tampa hermética (Eppendorf), normalmente utilizado para armazenamento de amostras de sangue ou biológicas. Entretanto, verificou-se inicialmente que volumes muito pequenos de amostra normalmente implicavam pHs muito baixos, provavelmente devido à carbonatação ocorrida dentro do recipiente. Desta forma, optou-se por descartar amostras cujo volume fosse inferior a 0,5 ml de solução.

Quando da análise da amostra, esta era diluída até 5 ml com água previamente fervida (para a eliminação de CO₂ eventualmente dissolvido na água) e resfriada até temperatura ambiente. Produzida a amostra diluída, o pH foi medido com um equipamento Digimed Modelo DM20. O peagâmetro foi calibrado com duas soluções padrão. Uma de pH 6,86 a 25°C constituída de água deionizada, fosfato dibásico de sódio dihidratado, fosfato monobásico de potássio e cálcio e outra de pH 9,18 a 25°C constituída de água deionizada, bactericida, corante e tetraborato de sódio hidratado, ambas adquiridas no comércio especializado. As medidas das

massas da solução, antes e depois da diluição, foram feitas em balança analítica com arredondamento na quinta casa decimal.

4.2 MATERIAIS UTILIZADOS

4.2.1 Clínqueres

Foram utilizados os mesmos 3 clínqueres da fase 1 desta pesquisa. Entretanto, eles foram moídos até que os três tivessem uma superfície específica semelhante. Como a moagem realizada na primeira fase foi muito ineficiente, já que o conjunto moinho-bolas disponível não era o ideal, decidiu-se realizar a moagem fora da Universidade, na empresa Microservices em Diadema, SP, através do processo de micronização.

O processo de micronização consiste em um processo de moagem ultrafina de produtos através de moinhos com ar comprimido (air jet mills). A moagem acontece devido ao choque entre as partículas do próprio produto que recebem energia de um jato de ar comprimido. Com o choque, as partículas vão diminuindo de tamanho até atingirem o tamanho desejado. Outro ponto positivo no processo de moagem ultrafina com micronizador é a não contaminação, pois não existem outros tipos de materiais em contato com o produto, como por exemplo, metais, que estão presentes em moinhos de bolas. Além disso, é possível com o processo aeroclassificar o produto final. Aeroclassificação é um processo utilizado quando o produto final necessita abranger diversos diâmetros de partículas, partindo de uma mesma matéria prima. No caso da moagem de clínquer, a micronização é interessante, pois, além de permitir a classificação por diâmetro das partículas resultantes, evita a pré-hidratação do clínquer (ar comprimido utilizado no processo tem umidade quase nula). Adicionalmente, o processo é bem mais rápido do que o processo de moagem convencional (comparando-se, evidentemente, a micronização com a moagem em moinhos de baixa energia, como os disponíveis na UFRGS para esta pesquisa). O micronizador utilizado era da marca MS, modelo MS200.

A resultante da micronização dos clínqueres encontra-se nas figuras 4.1 a 4.3. Na tabela 4.1 apresenta-se um resumo das características dos clínqueres micronizados, assim como a superfície específica medida pelo método Blaine.

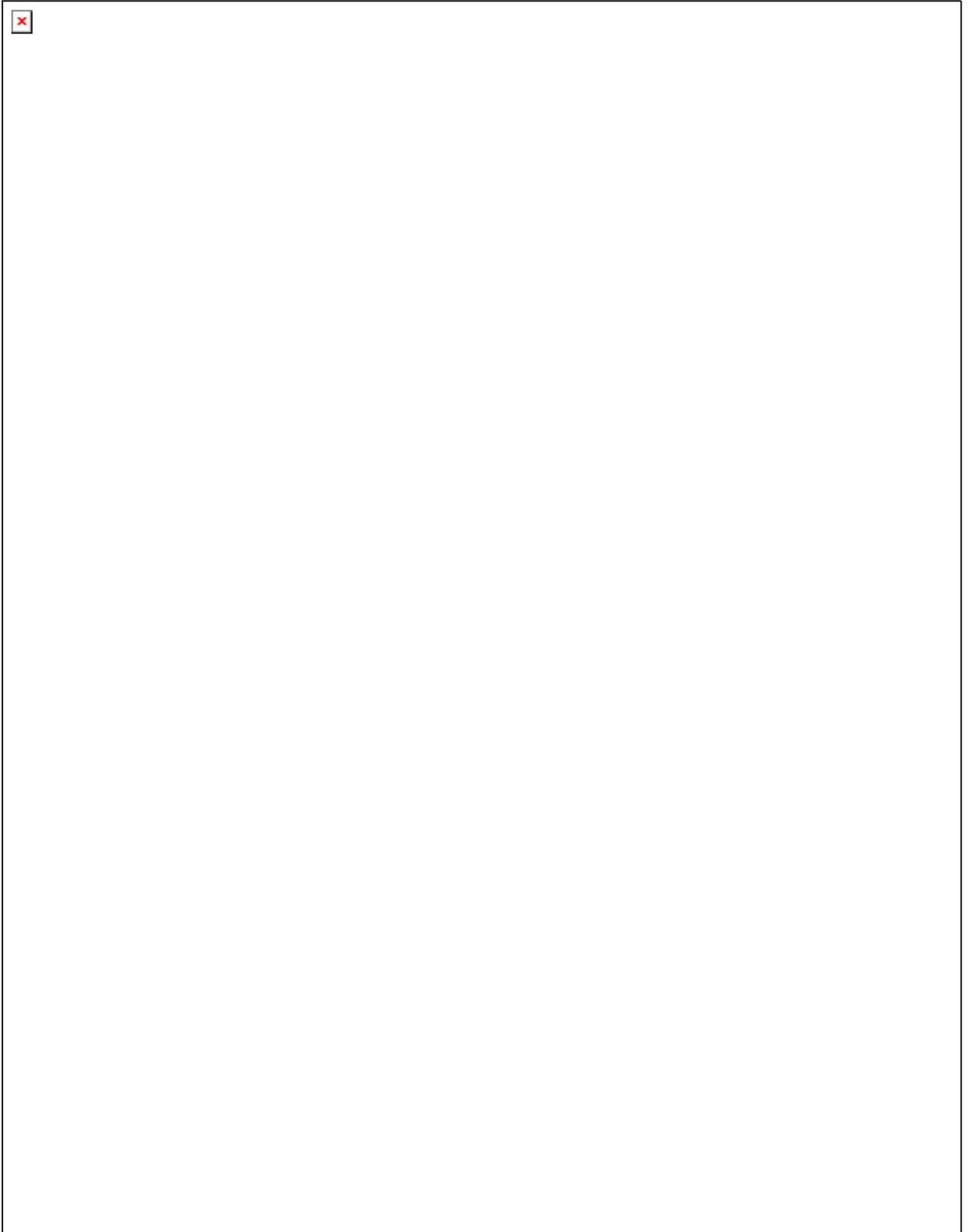


Figura 4.1 Granulometria à laser do clínquer branco nacional (CLQBN) após micronização

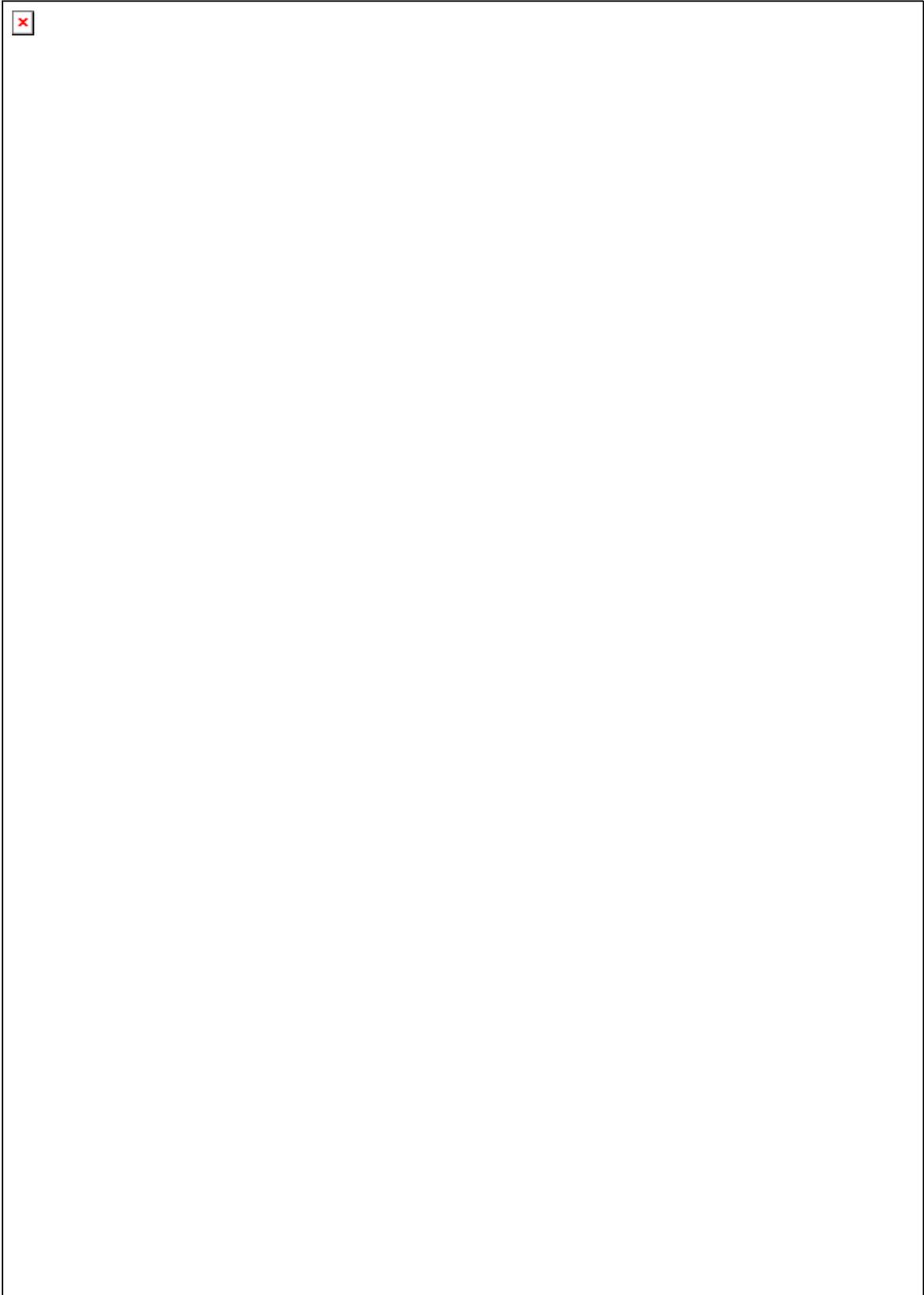


Figura 4.2 Granulometria à laser do clínquer cinza (CLQCC) após micronização

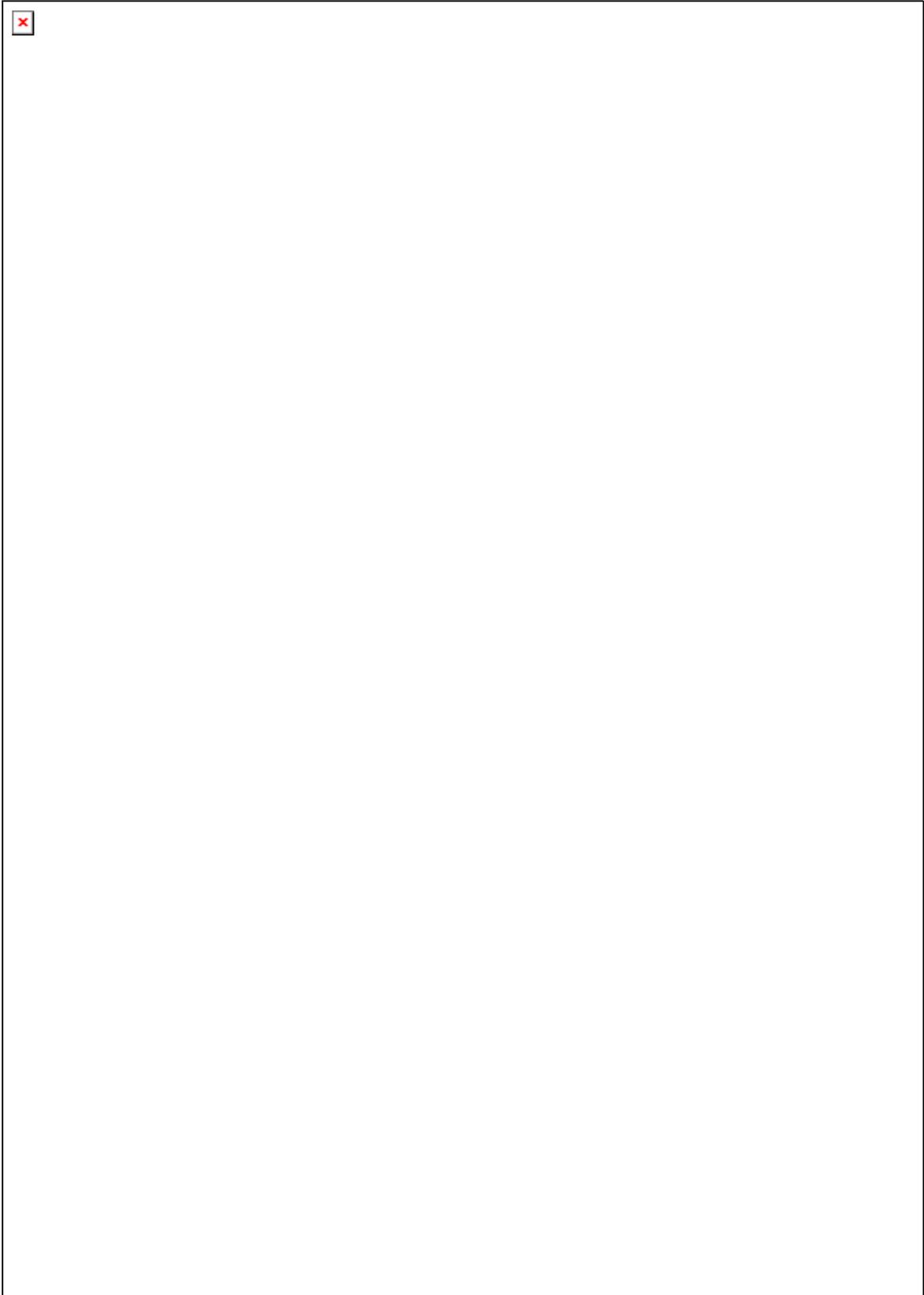


Figura 4.3 Granulometria à laser do clínquer branco alemão (CLQBA)
após micronização

Tabela 4.1 Resumo das características dos clínqueres após a micronização

CLÍNQUER	Superfície específica (Blaine) (cm ² /g)	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro em 10% (µm)	Diâmetro em 50% (µm)	Diâmetro em 100% (µm)
CLQBN	5335	20,68	2,45	17,75	71,00
CLQCC	5781	18,00	2,57	14,24	71,00
CLQBA	5804	16,25	2,00	12,56	71,00

4.2.2 Cimentos e argamassas

Os cimentos seguiram o padrão daqueles desenvolvidos na primeira fase da pesquisa (capítulo 3). Entretanto, **ao invés de substituir, adicionou-se calcário ao clínquer** em percentuais de 5, 10 e 20% em relação à quantidade de clínquer + gipsita. Estes percentuais foram escolhidos por terem sido os mesmos utilizados na primeira parte desta pesquisa e por representarem o espectro de adição de calcário normalmente utilizado em cimentos comerciais, muito embora as normas brasileiras limitem em 6 e 25%, respectivamente para cimentos compostos e cimentos brancos estruturais, o teor de adição calcária. A gipsita foi adicionada na razão de 3% da massa de clínquer. Com os 12 cimentos produzidos, confeccionaram-se 12 argamassas com traço fixo 1:3. O traço foi fixado em 1:3 por dois motivos: em primeiro lugar, a norma NBR 7215 fixa este traço, assim como a relação água/cimento, para o ensaio de resistência à compressão. Como estava prevista a realização destes ensaios, decidiu-se adotar este procedimento para padronizar o ensaio de forma a permitir a sua reprodução eventual por outros pesquisadores. Em segundo lugar, a fixação de um único traço retira uma variável do processo, muito embora a influência do traço não seja tão importante como a relação água/cimento.

Foi fixado um espalhamento de 25+/-1 cm para as argamassas. Como o traço era fixo, o ajuste da trabalhabilidade era feito pela utilização de aditivo superplastificante marca GLENIUM 51, um superplastificante de base éter carboxílico modificado (policarboxilato). Segundo o fabricante, é isento de cloretos, com densidade variando entre 1,067 e 1,107 kg/dm³, teor de

sólidos entre 28,5 e 31,5% da sua massa, e pH entre 5 e 7, em conformidade com a NBR 11768/92 (ABNT, 1992). Sua dosagem recomendada é de 0,5 a 1,0 litro para cada 100 quilos de material cimentício, adicionado ao concreto após a homogeneização prévia de todos os materiais. Todos os traços receberam aditivos superplastificantes. Isto foi uma condição imposta, visto que se desejava que todas as argamassas tivessem pelo menos os mesmos constituintes, muito embora eventualmente em quantidades distintas.

Tabela 4.2 Constituintes das argamassas produzidas

ARGAMASSA/ CLÍNQUER	CIMENTO		CALCÁRIO	FÍLER	AREIA	ÁGUA+ ADITIVO ¹	ADITIVO	ADITIVO ¹ / CIMENTO (%)	A/C ²
	Clínquer	Gipsita							
1/CLQBN	970	30	0	--	3000	500	4,00	0,40	0,50
2/CLQBN	970	30	50	--	3000	500	2,20	0,22	0,50
3/CLQBN	970	30	100	--	3000	500	2,00	0,20	0,50
4/CLQBN	970	30	200	--	3000	500	2,95	0,29	0,50
5/CLQCC	970	30	0	--	3000	500	1,80	0,18	0,50
6/CLQCC	970	30	50	--	3000	500	2,00	0,20	0,50
7/CLQCC	970	30	100	--	3000	500	2,12	0,21	0,50
8/CLQCC	970	30	200	--	3000	500	2,40	0,24	0,50
9/CLQBA	970	30	0	--	3000	500	12,00	1,20	0,50
10/CLQBA	970	30	50	--	3000	500	11,00	1,10	0,50
11/CLQBA	970	30	100	--	3000	500	12,24	1,22	0,50
12/CLQBA	970	30	200	--	3000	500	9,00	0,90	0,50
13/CLQBN	970	30	--	50	3000	500	1,00	0,10	0,50
14/CLQBN	970	30	--	100	3000	500	1,10	0,11	0,50
15/CLQBN	970	30	--	200	3000	500	1,00	0,10	0,50
16/CLQCC	970	30	--	50	3000	500	2,40	0,24	0,50
17/CLQCC	970	30	--	100	3000	500	5,00	0,50	0,50
18/CLQCC	970	30	--	200	3000	500	5,50	0,55	0,50
19/CLQBA	970	30	--	50	3000	500	11,00	1,10	0,50
20/CLQBA	970	30	--	100	3000	500	12,24	1,22	0,50
21/CLQBA	970	30	--	200	3000	500	9,00	0,90	0,50

Importante observar que no cálculo da relação água/cimento foi considerada a quantidade total de aditivo e não somente a sua parte líquida e que **a/c** representa a relação água/clínquer + gipsita

4.2.3 Caracterização do fíler e do calcário

Como já mencionado anteriormente, um dos principais objetivos deste trabalho é identificar se a influência do calcário tem origem física ou química nas propriedades do concreto ou argamassa. Há, entretanto, 2 formas de se encarar a questão. Do ponto de vista da química do cimento exclusivamente, a existência de quaisquer produtos provenientes da reação do calcário com o meio já caracteriza a não existência de inércia química absoluta, sendo, portanto, viável que se estude a eventual influência destes compostos no desempenho da pasta de cimento. Entretanto, do ponto de vista da engenharia civil “stricto sensu” faz mais sentido primeiro verificar se há diferenças nos desempenhos do produto final, quaisquer que sejam as propriedades em questão, para, então, tentar, através do estudo da microestrutura, verificar o mecanismo de atuação de tais mudanças no desempenho do concreto.

Note-se que no caso em questão a abordagem da engenharia faz mais sentido. Primeiramente porque a quantidade de calcário que efetivamente reage é, segundo a literatura, relativamente pequena. Este percentual varia, conforme o autor, de 2 a 10%. Não fica claro nos trabalhos pesquisados a que se refere este teor, isto é, se 2-10% da massa de calcário participará de alguma reação ou se 2 a 10% do teor de clínquer, substituído ou adicionado com calcário, sofrerá alguma transformação. Além disto, se nem todo calcário reage, parece estranho que a quantidade de calcário envolvido em alguma reação química seja determinada pela própria quantidade de calcário e não pela quantidade de outros reagentes envolvidos na reação. De qualquer forma, a quantidade dos eventuais produtos de alguma reação envolvendo o calcário será diminuta. Apenas a título exemplificativo, suponhamos que 5% do calcário se transforme em outro produto. Partindo de um percentual de 5% de substituição de clínquer por calcário, ter-se-á que a quantidade de produto final originado desta reação será 5% de 5% da massa do clínquer, isto é, 0,25% da massa de cimento.

Outro ponto a analisar é a dificuldade de identificação de tais compostos (monocarboaluminato, monossulfoaluminato, hemi- ou tricarbonato, etringita, entre outros). Como a quantidade destes produtos (quando ocorrem) é mínima, pode acontecer que, nas difrações de raios X, os seus principais picos fiquem encobertos pelos próprios picos do

carbonato, adicionado ou criado pela carbonatação. Isto considerando que tais compostos sejam 100% cristalinos, o que, na literatura levantada, não é dado como certo.

Em função desta situação, decidiu-se utilizar um fíler inerte que, tendo a mesma granulometria do fíler calcário, pudesse cumprir as mesmas funções de fíler do calcário, sem apresentar as reações químicas típicas deste quando presente na pasta de cimento. Havendo alguma diferença significativa entre os dados, haverá efeito químico diferencial do calcário, devendo, neste caso, ser realizada pesquisa específica para a constatação do exato mecanismo de atuação do calcário, isto é, como e porque os produtos originados de sua reação na pasta afetam as propriedades do material. Entretanto, não se pode esquecer que a forma do grão, bem como sua textura superficial, pode influir na eficiência da adição (Gallias, 2000), embora esta pesquisa não tenha levado em consideração esta variável.

Optou-se, como fíler inerte, por uma areia quartzosa moída até a granulometria do calcário. Segundo Hoppe Filho (2008), as partículas de fíler quartzoso proveniente da areia apresentam forma irregular e textura (rugosidade superficial) lisa, com estrutura cristalina bem definida e, por não apresentarem rugosidade, têm superfície específica não muito elevada. Além disto, seus grãos, após fratura, são recobertos por grupos Si-OH- (grupos silol) de espessura variando entre 0,11 μm a 2 μm , o que favorece a formação, nucleação e precipitação do silicato de cálcio hidratado (KLIMESCH; RAY; SLOANE, 1996). Não se pode, portanto, desprezar eventuais reações que a areia possa ter com o meio. Entretanto, neste trabalho, foi considerado que esta areia moída é neutra, já que não foram encontrados dados na literatura sobre eventuais produtos da reação desta areia com o meio que pudessem influir na carbonatação.

O fíler e o calcário utilizados foram moídos à mesma granulometria também pelo processo de micronização. As figuras 4.4 e 4.5 trazem a distribuição granulométrica de ambos após a micronização e a tabela 4.4 resume as características obtidas nas granulometrias a laser.

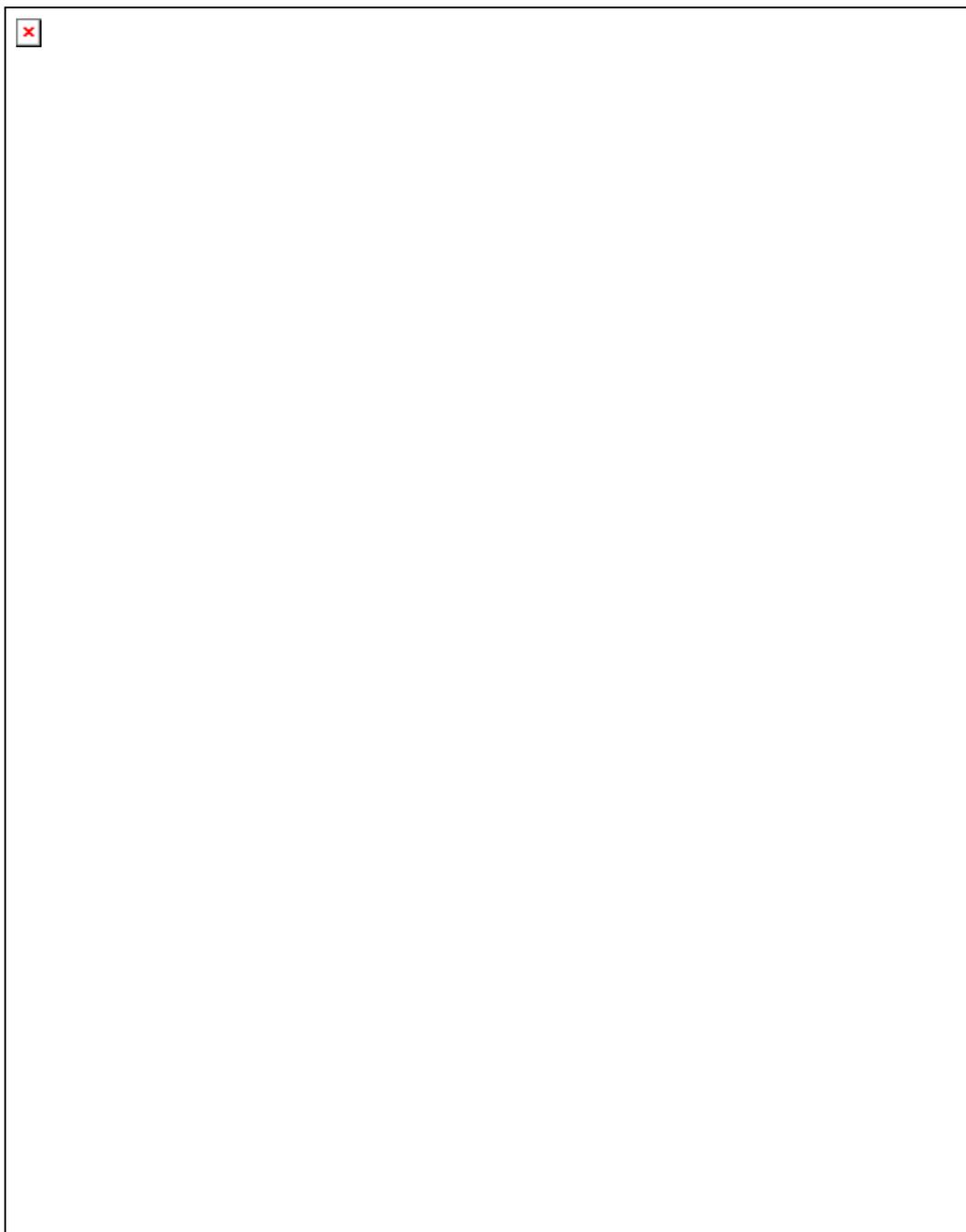


Figura 4.4 Granulometria do calcário após micronização



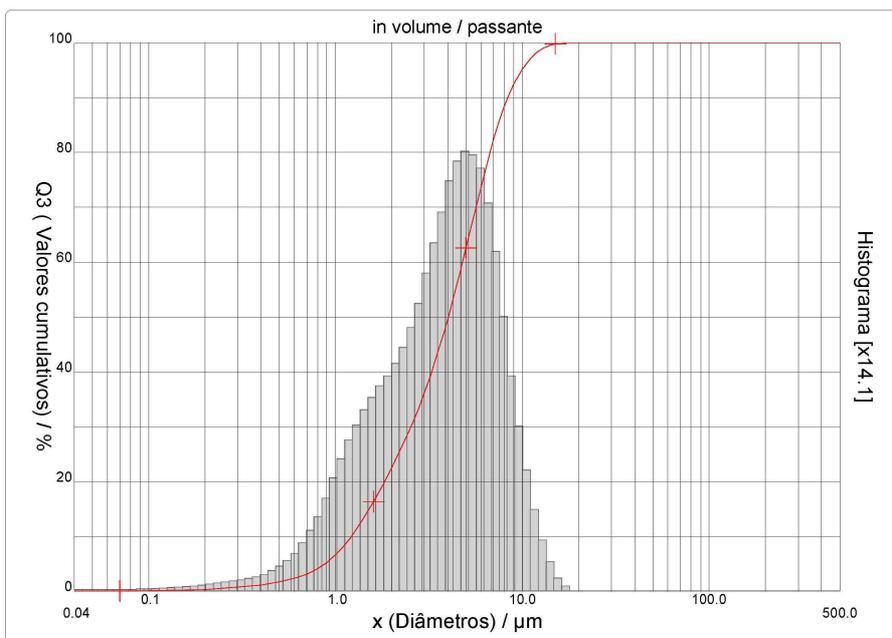
DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

CILAS 1064 Líquido

Faixa : 0.04 μm - 500.00 μm / 100 Classes

Ref da amostra : MICRONIZADO	Ultrasom : 0 s
Cliente : JAIRO WOLF	Obscuration : 14 %
Produto : AREIA	Diâmetro a 10% : 1.21 μm
Comentários : LMS: 747/08	Diâmetro a 50% : 4.02 μm
Líquido : ÁGUA	Diâmetro a 90% : 8.36 μm
Agente dispersante : NENHUM	Diâmetro médio : 4.47 μm
Operador : ILVENE	Fraunhofer
Empresa : MICRO SERVICE	Densidade/Fator : -----
Localização : DIADEMA - SP	Superfície específica : -----
Data : 17/12/2008 Hora : 15:57:34	Diluição automática : Não / Não
Índice med. : 1666 (1596)	Medida./Limp. : 60s/60s/4
Database name : Db0812	SOP name : AREIA

Valores cumulativos particulares										in volume / passante											
x	0.10	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	x	9.00	10.00	11.00	12.00	13.00	14.00	15.00	16.00	17.00	18.00
Q3	0.11	1.71	6.66	22.52	36.29	49.76	62.57	73.49	82.12	88.35	Q3	92.48	95.23	97.06	98.26	99.00	99.46	99.74	99.89	99.96	100.00

x : diâmetro / μm Q3 : valor cumulativo / % q3 : density distribution

Login : User Name = Alexandre, Level = Analista

Núm. de série : 1258 Ref : 1.r196.m0.88A1818/6.00/1666/m364.12.20.40.1Fh.20.20.40.Bh/Q-0.0.0.0/600.0.15.g60.0.9.10.1.10.P6500.1.10.N.0/V.9.08/635

Figura 4.5 Granulometria do fíler quartzoso após micronização

Tabela 4.3 Resumo das características físicas das adições

<i>Adição</i>	<i>Superfície específica (Blaine) (cm²/g)</i>	<i>Massa específica (g/cm³) NBR 7215</i>	<i>Diâmetro médio (μm)</i>
Calcário	10236	2,64	3,42
Fíler Quartzoso	9058	2,59	4,47

Note-se que há uma diferença de aproximadamente 1000 cm²/g entre a superfície específica do calcário e do fíler quartzoso. O quanto esta diferença afeta o desempenho das argamassas com elas aditivadas é uma questão que merece tratamento especial e não fez parte do escopo deste projeto. Perceba-se, entretanto, que a questão não é tão simples. Em primeiro lugar, resta saber em que medida uma diferença de 11,5% na superfície específica do fíler afeta a reatividade da argamassa e se esta diferença percentual implica o mesmo aumento nas taxas de reação que um aumento da mesma ordem, mas em faixas de superfície específica menores, por exemplo, de 3000 cm²/g.

Além da diferença na superfície específica, outros fatores podem diferenciar o desempenho das duas adições utilizadas. Não se considerou, por exemplo, a diferente compatibilidade química das superfícies das adições (o calcário, por exemplo, não possui grupos silol na superfície após a fratura), a forma da partícula (pois evidentemente tratar todas as partículas como esféricas é uma aproximação bastante grosseira) ou a existência de eventuais reações da sílica cristalina do fíler quartzoso (diferentes daquelas existentes na reação do calcário, mas nem por isso isentas de influenciar alguma propriedade da argamassa).

4.2.4 Areia

Utilizou-se a areia normal brasileira com a seguinte composição granulométrica conforme a NBR-7214/82 (ABNT, 1982) e NBR NM-248/03 (ABNT, 2005). As 4 parcelas que constituem a areia normal foram misturadas em igual proporção.

Tabela 4.4. Granulometria da areia utilizada

No peneira ABNT	Abertura (mm)	Material retido acumulado (%)	Limites - NBR-7214/82
8	2,4	0	0
10	2,0	2	5 ± 5
16	1,2	24	25 ± 5
30	0,6	50	50 ± 5
50	0,3	75	75 ± 5
100	0,15	97	97 ± 3

Outras determinações:

- Material fino passante na peneira 0,075 mm - NBR NM-46/03 0,0 %
- Umidade - NBR-7214/82 0,0 %
- Conglomerados argilosos - NBR-7214/82 0,0 %
- Teor de feldspato entre peneiras 2,4 e 1,2 mm - NBR-7214/82 1,1 %
- Teor de mica entre peneiras 0,3 e 0,15 mm - NBR-7214/82 1,2 %
- Impurezas orgânicas - NBR NM-49/01 < 100 ppm

4.3 RESULTADOS OBTIDOS**4.3.1. Carbonatação e Resistência à Compressão**

As figuras 4.6 a 4.8 e as tabelas 4.5 a 4.7 indicam a propriedade analisada em função do teor de calcário ou fíler quartzoso adicionado. São apresentados todos os gráficos, havendo ou não diferença significativa entre as médias das profundidades carbonatadas ou resistência à compressão das diversas argamassas estudadas. Junto ao valor das médias há uma letra que indica o grupo a que a média faz parte, isto é, se há diferença significativa entre 2 médias, elas pertencem a grupos homogêneos distintos e, portanto, são identificadas por letras diferentes. Os procedimentos estatísticos que levaram a determinação da significância da diferença de

médias foram de 3 tipos: O primeiro tipo apresenta a significância da diferença entre médias de argamassas de cimentos produzidos com o mesmo clínquer. Analisa, portanto, se a adição de 0, 5, 10 e 20% de calcário ou fíler quartzoso influencia significativamente a propriedade estudada e, havendo influência, quais teores de adição constituem grupos homogêneos (entre quais teores há diferença significativa da propriedade).

O segundo tipo analisa se, para um mesmo nível de adição, há diferenças entre as médias da propriedade ao se compararem os 3 clínqueres estudados. Por exemplo, a adição de 5% de fíler origina no estudo 3 diferentes cimentos e, portanto, 3 diferentes argamassas (argamassas de cimentos que contêm 5% de fíler, produzidos com os 3 clínqueres CLQBN, CLQCC e CLQBA). A pergunta a ser respondida é se para um mesmo nível e tipo de adição a propriedade é significativamente diferente para cada tipo de clínquer.

Por fim, o terceiro procedimento analisa se a influência na propriedade, induzida pelo calcário ou fíler, é significativamente diferente. Por exemplo, para os cimentos feitos com 10% de adição e CLQBN, há diferença na propriedade ao se utilizar 10% de calcário ou 10% de fíler?

Nas tabelas 4.5 e 4.6 a indicação dos grupos homogêneos se faz pela observação da parte final das tabelas. Grupos homogêneos estão representados por indicações gráficas em uma mesma coluna, isto é, argamassas cujos desempenhos não são significativamente distintos, estão representadas em uma mesma coluna. Os dados numéricos da carbonatação e resistência à compressão encontram-se respectivamente no apêndice A.

4.3.1.1 Carbonatação

Procedeu-se exclusivamente a medição da carbonatação aos 91 dias de exposição ao CO₂. os valores das médias apresentam um pequeno deslocamento em relação às abcissas para facilitar a visualização dos valores.

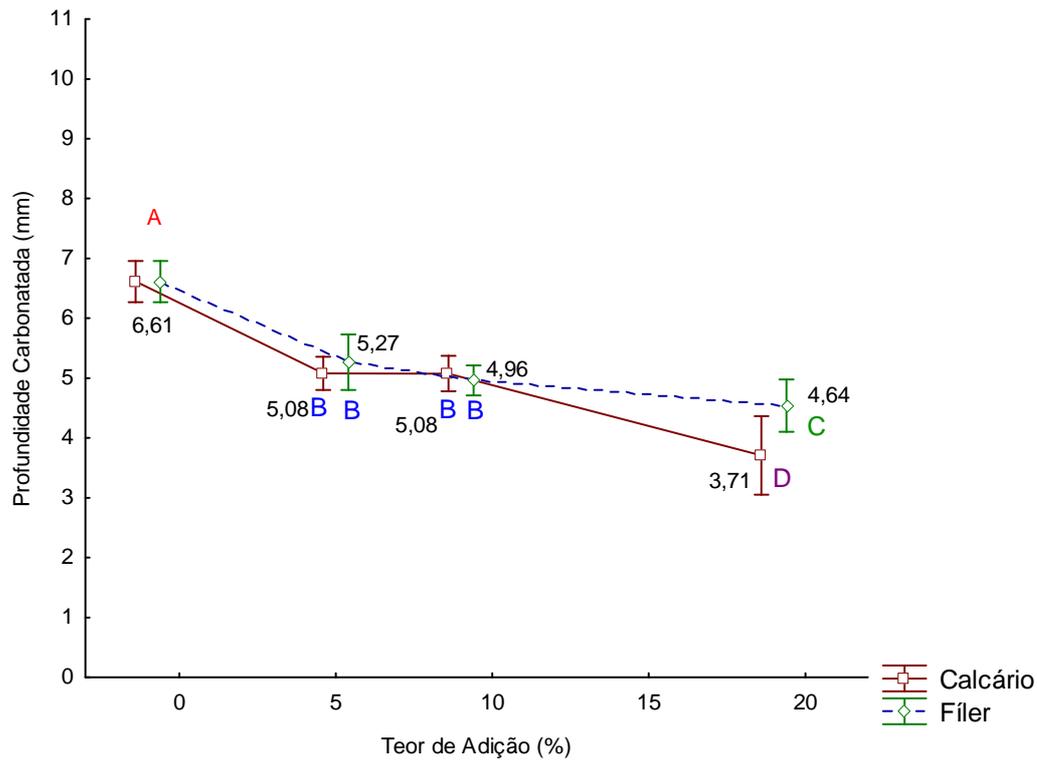


Figura 4.6 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de adição (calcário ou fíler) (%) para argamassas de CLQBN aos 91 dias de exposição ao CO₂

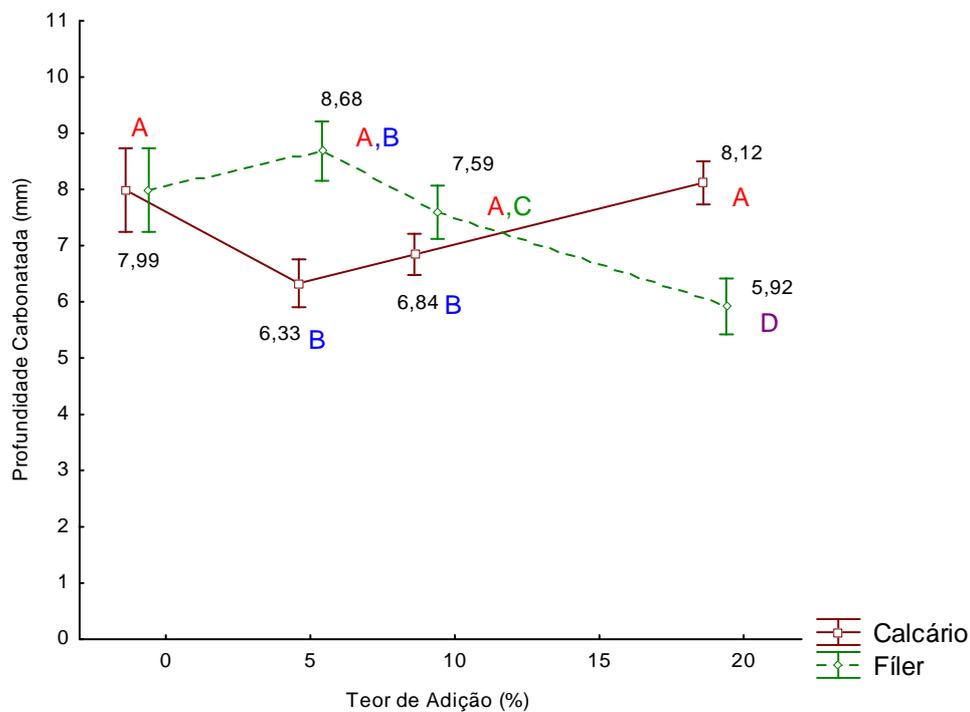


Figura 4.7 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de adição (calcário ou fíler) (%) para argamassas de CLQCC aos 91 dias de exposição ao CO₂

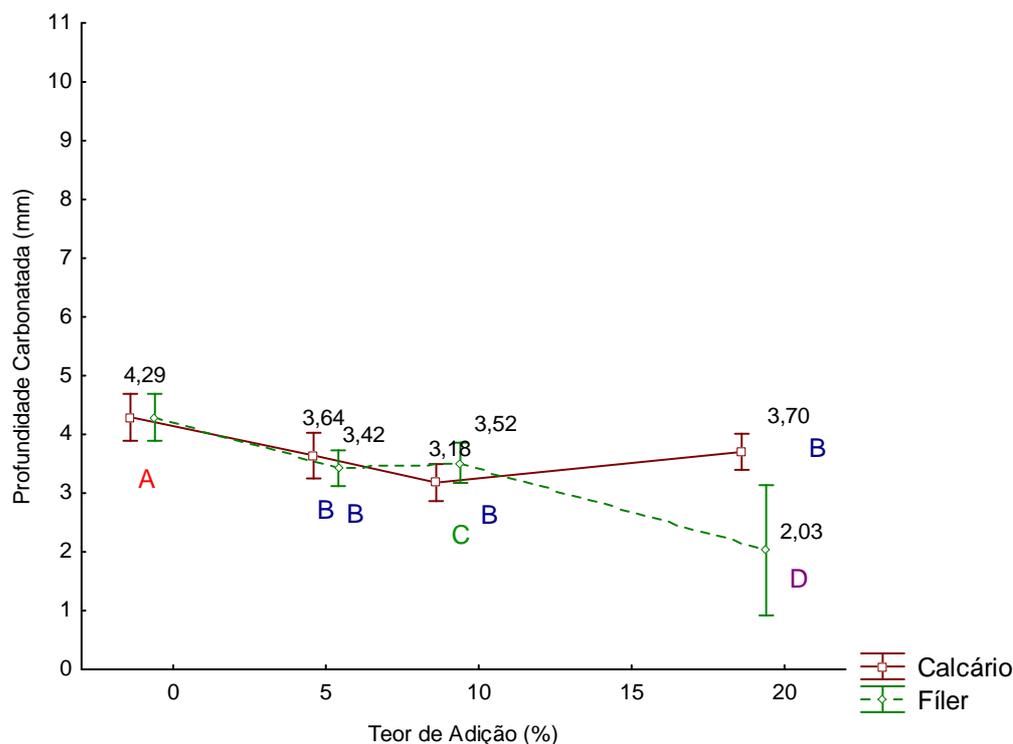


Figura 4.8 Profundidade Carbonatada (mm) x Teor de adição (calcário ou fíler) (%) para argamassas de CLQBA aos 91 dias de exposição ao CO₂

Tabela 4.5 Parâmetros estatísticos da comparação de médias entre as profundidades carbonatadas aos 91 dias

Parâmetros		Clínqueres					
		CLQBN		CLQCC		CLQBA	
		Calcário	Fíler	Calcário	Fíler	Calcário	Fíler
Soma dos quadrados	Entre gr.	76,1336	42,6456	38,2748	70,9161	11,1959	37,9373
	Intra gr.	49,3354	39,2144	47,7736	63,3897	34,5677	60,1455
	Total	125,469	81,8601	85,0537	134,009	45,7636	98,0868
Graus de liberdade	Entre gr.	3	3	3	3	3	3
	Intra gr.	68	68	62	61	68	62
	Total	71	71	65	64	71	65
Quadrado médio	Entre gr.	25,3779	14,2152	12,7599	23,5397	3,73198	12,6458
	Intra gr.	0,72552	0,576683	0,754417	1,05649	0,508349	0,970153
Quociente F		34,98	24,65	16,91	22,28	7,34	13,03
P		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000
Diferença significativa		Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Grupos homogêneos	0%	■	■	■	■	■	■
	5%	■	■	■	■	■	■
	10%	■	■	■	■	■	■
	20%	■	■	■	■	■	■

Tabela 4.6. Comparação de médias de profundidade carbonatada entre argamassas feitas com cimentos de clínqueres diferentes, mas com o mesmo teor de adição aos 91 dias.

Parâmetros		Adições						
		0%	5% Calc	5% Fíler	10% Calc	10% Fíler	20% Calc	20% Fíler
Soma dos quadrados	Entre gr.	122,657	270,961	197,549	243,897	127,230	231,412	219,679
	Intra gr.	50,4323	35,4918	58,6375	27,7892	44,4412	53,8185	55,2324
	Total	173,089	306,453	256,186	271,686	171,672	285,230	274,911
Graus de liberdade	Entre gr.	2	2	2	2	2	2	2
	Intra gr.	51	51	51	51	51	51	39
	Total	53	53	53	53	53	53	41
Quadrado médio	Entre gr.	61,3286	135,481	98,774	121,649	63,6152	115,706	109,839
	Intra gr.	0,98869	0,69592	1,1497	0,54489	0,87139	1,05526	1,41622
Quociente F		62,02	194,68	85,91	223,81	73,000	109,65	77,50
P		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Diferença significativa		Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Grupos homogêneos	CLQBN	■	■	■	■	■	■	■
	CLQCC	■	■	■	■	■	■	■
	CLQBA	■	■	■	■	■	■	■

Tabela 4.7 Significancia da diferença das médias das profundidades carbonatadas em função do tipo de adição aos 91 dias

Teores de adição	Clínqueres					
	CLQBN		CLQCC		CLQBA	
	Intervalo de confiança	Diferença significativa	Intervalo de confiança	Diferença significativa	Intervalo de confiança	Diferença significativa
5%	-0,709546 a 0,33510	Não	-3,00442 a -1,69447	Sim	-0,259223 a 0,69145	Não
10%	-0,262817 a 0,48837	Não	-1,32639 a -0,173605	Sim	-0,786022 a 0,11380	Não
20%	-0,109563 a 1,60599	Não	1,60253 a 2,79995	Sim	-2,62738 a -0,225393	Sim

A análise das figuras 4.6 a 4.8 e tabelas 4.5 a 4.7 traz algumas informações importantes em relação ao desempenho das adições em relação à carbonatação, quando utilizadas com os 3 clínqueres pesquisados. Primeiramente percebe-se que as argamassas feitas com cimentos de clínquer CLQBA têm um desempenho nitidamente superior às demais. Na comparação entre todas as argamassas, aquelas feitas com cimentos de clínquer branco tiveram desempenho superior em relação às argamassas de cimento cinza.

Além disto, observam-se ainda que a diferença entre a adição de calcário e fíler só é perceptível de forma mais clara para teores elevados de adição, isto é, 20%. Portanto, se há efetivamente alguma diferença de ordem química ou física entre o calcário e o fíler, ela só foi perceptível com elevados teores de adição.

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Outro ponto que merece consideração é que para as argamassas de CLQBA e CLQCC o fíler teve comportamento superior ao calcário para teores elevados de adição, isto é, as argamassas com 20% de fíler carbonataram menos do que aquelas com 20% de calcário. Já para as argamassas de CLQBN o efeito não foi perceptível, visto que não houve diferença significativa entre as médias das profundidades carbonatadas nas argamassas adicionadas com fíler e calcário, inclusive para teores de 20% de adição. Há, portanto, uma tendência de que o calcário aumente a profundidade carbonatada quando em comparação ao fíler, embora o comportamento não seja claro: nas argamassas de CLQBN não foi possível verificar diferenças significativas entre o desempenho de ambas adições, enquanto nas argamassas de clínquer cinza (CLQCC) o comportamento foi errático, visto que com 5 e 10% de adição, o calcário tem desempenho superior ao fíler (implica menores profundidades de carbonatação), tendência esta que se inverte com 20% de adição (o fíler induz profundidades carbonatadas menores).

De qualquer forma, quanto às argamassas de CLQCC, o efeito mais importante percebido é realmente a diminuição substancial da profundidade carbonatada com a adição de 20% fíler, visto que com valores inferiores a tendência quanto ao desempenho das adições intrasérie não é clara tanto em relação às adições de calcário, quanto às de fíler: a adição de calcário primeiramente reduz e depois aumenta a profundidade carbonatada em relação ao padrão e o fíler primeiramente aumentou e depois reduziu a profundidade carbonatada. Assim, parece que, nas argamassas de CLQCC, o calcário não afeta as profundidades carbonatadas, enquanto o fíler as reduz, mas somente com teores elevados de adição.

Os dados apresentados não apresentam similares na literatura. Todos os trabalhos pesquisados enfatizam a adição de calcário da forma efetuada no capítulo anterior, isto é, sendo o clínquer substituído pelo calcário, portanto com relações água/clínquer variáveis com o teor de substituição. Entretanto, convém mencionar o trabalho de Tsivilis et al. (2002) no qual os autores concluem que o calcário, ao ser comido com o clínquer, aumenta a eficiência deste. Portanto, quando não há comoagem, como nesta fase da pesquisa, fica claro que o efeito da adição é menos intenso do que aquele verificado na comoagem.

Ainda deve ser ressaltado que para quaisquer níveis de adição, de fíler quartzoso ou calcário, há diferença na carbonatação observada nas argamassas feitas com cada um dos clínqueres, revelando efetivamente que os 3 clínqueres, não obstante possuírem granulometrias

semelhantes, associam-se, nas argamassas estudadas, com profundidades carbonatadas significativamente diferenciadas.

Em suma, levando em consideração somente teores de adição de 20%, o calcário parece aumentar a carbonatação em relação ao fíler. Note-se que esta conclusão é ainda mais relevante quando se leva em consideração que o calcário é inclusive um pouco mais fino que o fíler quartzoso utilizado, tendo superfície específica aproximadamente 10% maior (vide tabela 4.3). Seria, portanto, de se esperar que, sendo mais fino, o calcário aumentasse o efeito de acelerador da hidratação do cimento, fornecendo mais sítios para o início do processo de hidratação e, assim, diminuindo mais rapidamente a porosidade (e, por conseguinte, a carbonatação). Não foi o que se observou. Entretanto, deve-se recordar que tal linha de raciocínio só tem sentido se se puder garantir que o efeito do calcário é puramente físico. Este ponto será abordado nos itens seguintes.

4.3.1.2 Resistência à compressão

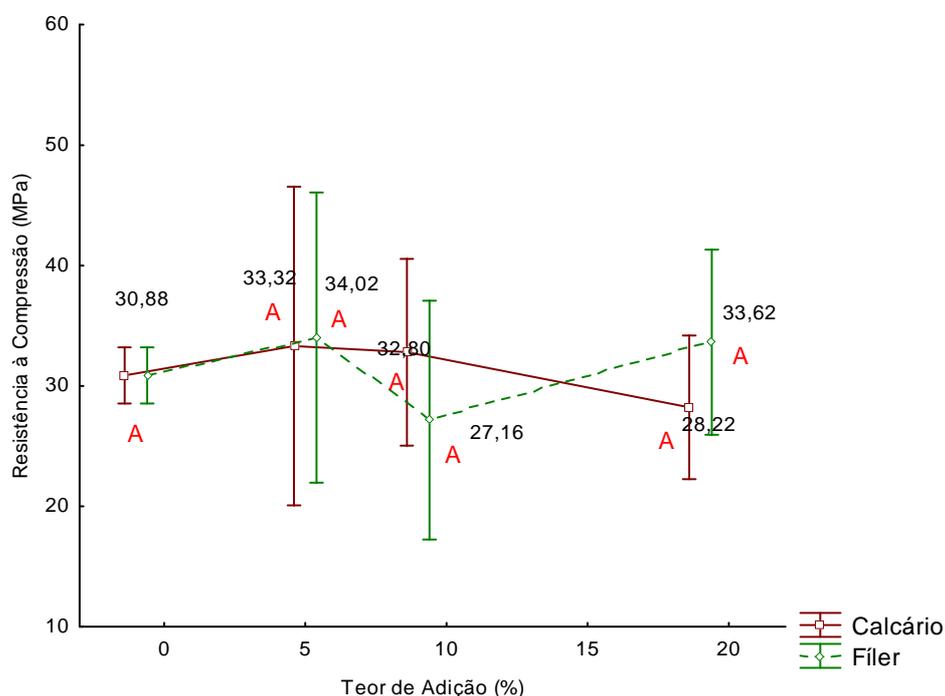


Figura 4.9 Resistência à compressão (MPa) x Teor de adição (calcário ou fíler) (%) para argamassas de CLQBN aos 91 dias de exposição ao CO_2

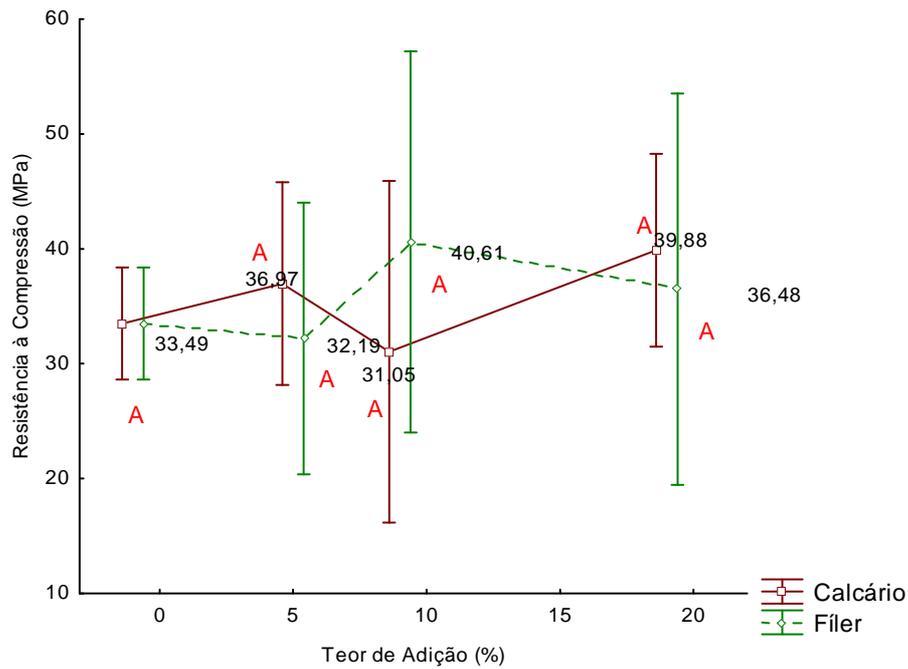


Figura 4.10 Resistência à compressão (MPa) x Teor de adição (calcário ou fíler) (%) para argamassas de CLQCC aos 91 dias de exposição ao CO₂

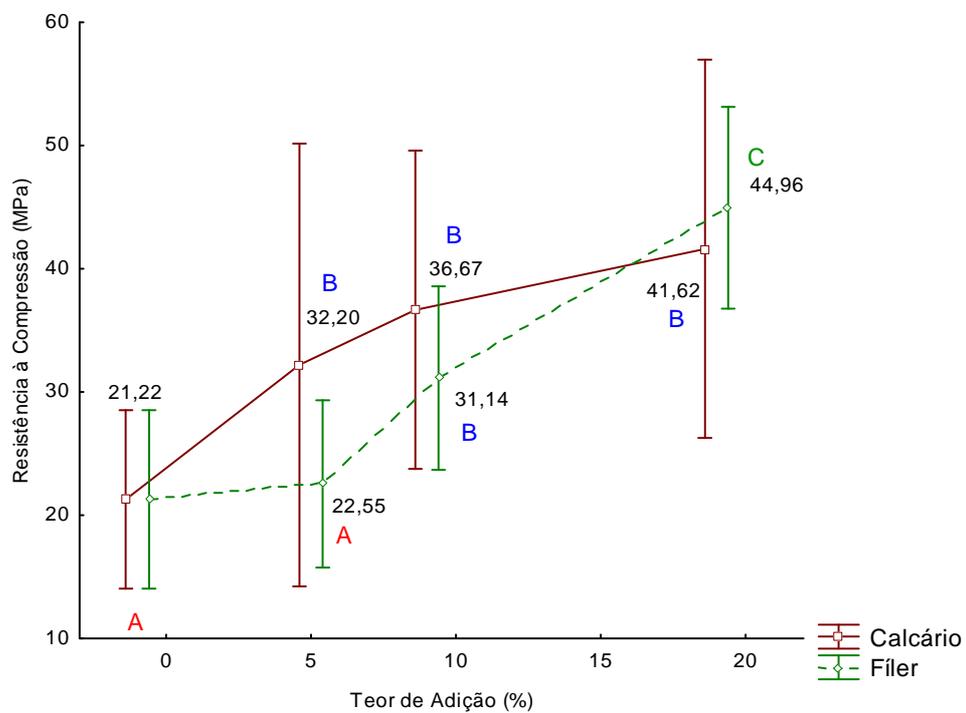


Figura 4.11 P Resistência à compressão (MPa) x Teor de adição (calcário ou fíler) (%) para argamassas de CLQBA aos 91 dias de exposição ao CO₂

Tabela 4.10 Significância da diferença das médias da resistência à compressão em função do tipo de adição aos 28 dias

Teores de adição	Clínqueres					
	CLQBN		CLQCC		CLQBA	
	Intervalo de confiança	Diferença significativa	Intervalo de confiança	Diferença significativa	Intervalo de confiança	Diferença significativa
5%	-13,0589 a 14,4439	Não	-6,56331 a 16,1183	Não	1,3351 a 19,575	Sim
10%	-4,0281 a 15,3031	Não	-26,6937 a 7,56367	Não	-5,93303 a 16,988	Não
20%	-14,2189 a - 1,59111	Sim	-8,29175 a 15,0851	Não	-13,5645 a 4,7945	Não

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão corroboram apenas parcialmente o observado quanto à carbonatação, isto porque apenas nas séries das argamassas do CLQBA houve diferença significativa entre as médias observadas, isto é, somente nas argamassas de CLQBA a adição, seja de calcário, seja de fíler, fez alguma diferença no desempenho destas argamassas quanto à resistência à compressão. Entretanto, mesmo nestas argamassas, não foram verificados efeitos diferentes do calcário e fíler para todos os níveis de adição. Há nestas argamassas um crescimento contínuo das resistências à compressão, proporcionalmente ao teor de adição, muito embora nas argamassas com calcário não haja diferença significativa entre a adição de 5, 10 e 20%. Nas argamassas com fíler, adições de 0 e 5% constituem um grupo homogêneo, sendo que adições maiores, de 10 e 20% respectivamente, constituem grupos independentes de resistência à compressão.

Em relação ao efeito das adições nas argamassas CLQBA (somente nas argamassas de CLQBA, visto que nas demais o efeito das adições não foi perceptível), percebe-se que este está em consonância com toda a literatura, embora, como no caso da carbonatação, o desempenho das argamassas via de regra seja analisado pelo meio técnico tomando-se uma relação água/aglomerante variável. Os trabalhos de Dhir et al (1990) e Tsivillis et al. (2002) explicitam de forma clara a influência positiva das adições calcárias e Gutteridge (1990) faz o mesmo para um fíler não calcário, inclusive quantificando o efeito do fíler como sendo de 0,90kg/kg de cimento.

Houve a indicação de uma diferença significativa entre a utilização de calcário e fíler para argamassas com 20% de adição nas argamassas com CLQBN e 5% nas argamassas de CLQBA. O resultado parece pouco importante, visto que a própria adição de calcário ou clínquer se mostrou irrelevante para argamassas feitas com CLQBN e nas argamassas de clínquer CLQBA não foi percebido o mesmo efeito para teores maiores de adição.

Provavelmente o número reduzido de corpos-de-prova, que implicou grandes intervalos de confiança para os resultados, distorce a análise e impede a generalização do comportamento observado com 5% de adição para as resistências obtidas com teores maiores de adição, seja de calcário, seja de fíler.

Não foi possível, portanto, observar a tendência da resistência à compressão para argamassas com clínqueres CLQCC e CLQBN adicionados com fíler quartzoso (não houve diferença significativa de médias), sendo que para as argamassas de CLQBA, percebeu-se uma tendência linear de crescimento da resistência com a adição tanto de fíler quartzoso quanto de calcário.

4.3.2 Conclusões quanto aos ensaios de carbonatação e resistência à compressão

a) quanto ao efeito do calcário e do fíler - Levando-se em consideração os ensaios de carbonatação, notou-se que o fíler quartzoso tende a implicar profundidades carbonatadas menores do que aquelas determinadas pelo calcário. Isto só é perceptível, entretanto, para teores elevados de adição (20%) e somente nos clínqueres CLQCC E CLQBA. No CLQBN a diferença entre o fíler e o calcário foi estatisticamente insignificante.

Já nos ensaios de resistência à compressão também se notou desempenhos superiores das argamassas adicionados com fíler, mas esta diferença só foi claramente percebida nas argamassas de clínquer CLQBA e, assim como na carbonatação, para elevados teores de adição (20%). Estes resultados se tornam ainda mais relevantes quando se leva em consideração que o calcário tinha no estudo uma superfície específica aproximadamente 10% superior ao fíler. Desta forma, fosse o efeito da adição puramente físico, esperar-se-ia um comportamento igual ou um pouco superior do calcário, o que de fato não ocorreu. De forma inversa, portanto, pode-se concluir que houve algum efeito de ordem não física que prejudicou o desempenho de argamassas aditivadas com calcário. Note-se que embora não tenha sido possível verificar a forma como o calcário atua (efeito químico deletério, influência das características morfológicas das partículas de calcário e fíler, dentro outros) percebe-se claramente que há uma influência nos resultados, causado pelas adições, quaisquer que sejam, isto é, as adições têm o condão de melhorar o desempenho das argamassas, sejam elas calcário, sejam fíler. Isto é especialmente claro nas argamassas feitas com CLQBA onde a sua utilização implicou diminuição da profundidade carbonatada e aumento da resistência à compressão.

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

b) quanto ao tipo de clínquer – Cimentos de clínqueres brancos implicaram taxas de carbonatação inferiores aquelas dos cimentos de clínquer cinza. Esta conclusão é facilmente perceptível nos ensaios de carbonatação, embora não o seja no ensaio de resistência à compressão, já que as médias da resistência à compressão das argamassas de clínquer cinza (CLQCC) são maiores do que aquelas de CLQBN. De fato, em relação à influência do tipo de clínquer na resistência à compressão, o único comportamento perceptível em relação aos demais cimentos foi que as argamassas de CLQBA tiveram comportamento mais uniforme, tanto é que só nelas foi possível verificar significância na diferença de médias para os vários teores.

4.3.3 Porosimetria das argamassas estudadas

Antes de tentar encontrar algum padrão químico ou mineralógico que possa explicar todos ou alguns dos resultados obtidos, parece importante verificar as características da estrutura porosa das argamassas, antes e após a carbonatação. Com este intuito foram realizadas algumas porosimetrias, visto que a análise completa de todas as argamassas, embora desejável, era economicamente inviável. As figuras 4.12 a 4.18 apresentam o perfil porosimétrico obtido conforme o procedimento apresentado no item 3.2.1.9. A tabela 4.11 representa os valores de porosidade total obtidos em todas as porosimetrias.

Tabela 4.11 Porosidade total das argamassas submetidas aos ensaios de porosimetria

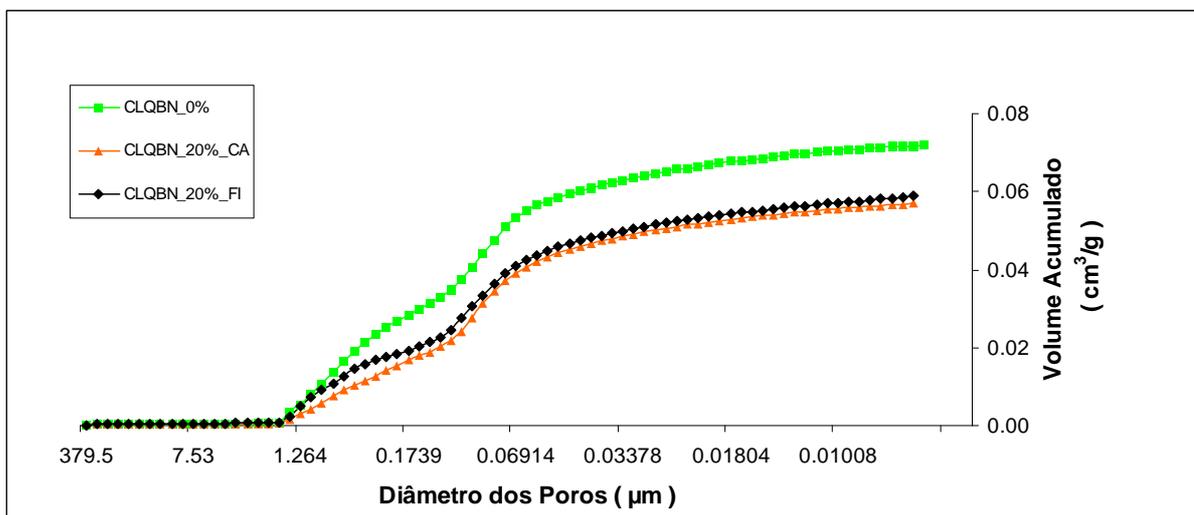
TIPO DE CLÍNQUER	IDADE DE ENSAIO (DIAS)	TIPO E TEOR DE ADIÇÃO (%)	ESTADO DA AMOSTRA	POROSIDADE TOTAL (g/cm³)
CLQBN	1	0%	Não carbonatada	0,0718
	1	20% calcário	Não carbonatada	0,0570
	1	20% filer	Não carbonatada	0,0588
	91	0%	Não carbonatada	0,0700
	91	20% calcário	Não carbonatada	0,0400
	91	20% filer	Não carbonatada	0,0700
	91	0%	Carbonatada	0,0518
	91	20% calcário	Carbonatada	0,0342
	91	20% filer	Carbonatada	0,0545
CLQCC	1	0%	Não carbonatada	0,0665
	1	20% Calcário	Não carbonatada	0,0584

TIPO DE CLÍNQUER	IDADE DE ENSAIO (DIAS)	TIPO E TEOR DE ADIÇÃO (%)	ESTADO DA AMOSTRA	POROSIDADE TOTAL (g/cm³)
CLQBA	1	0%	Não carbonatada	0,0497
	1	10% Calcário	Não carbonatada	0,0408
	1	20% Calcário	Não carbonatada	0,0480
	1	5% Fíler	Não carbonatada	0,0410
	1	10% Fíler	Não carbonatada	0,0541
	91	0%	Não carbonatada	0,0429
	91	5% calcário	Não carbonatada	0,0458
	91	10% calcário	Não carbonatada	0,0426
	91	20% calcário	Não carbonatada	0,0412
	91	5% fíler	Não carbonatada	0,0536
	91	10% fíler	Não carbonatada	0,0445
	91	20% fíler	Não carbonatada	0,0486
	91	0%	Carbonatada	0,0335
	91	5% calcário	Carbonatada	0,0396

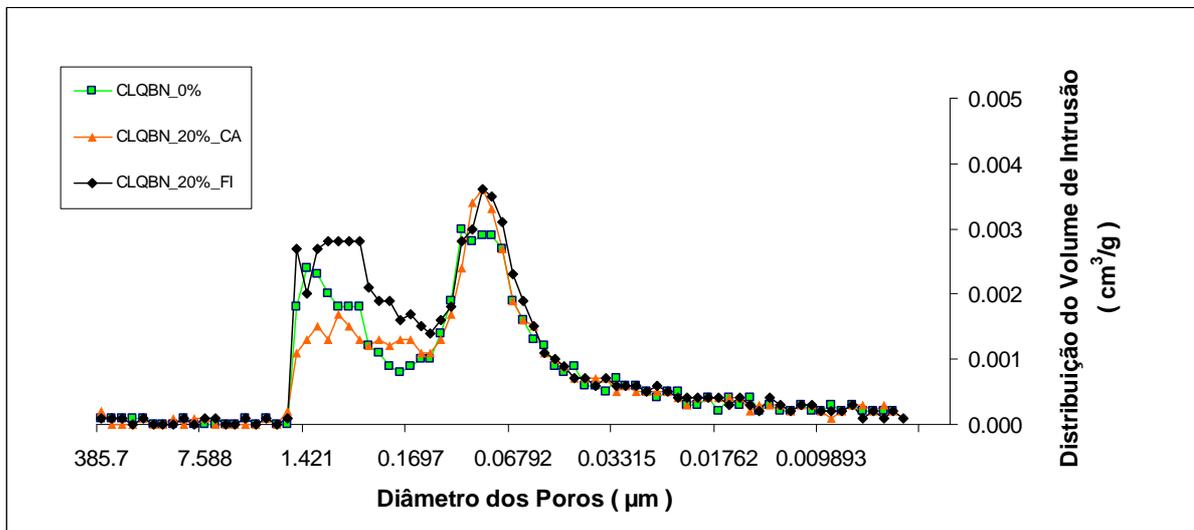
TIPO DE CLÍNQUER	IDADE DE ENSAIO (DIAS)	TIPO E TEOR DE ADIÇÃO (%)	ESTADO DA AMOSTRA	POROSIDADE TOTAL (g/cm³)
CLQBA	91	10% calcário	Carbonatada	0,0298
	91	20% calcário	Carbonatada	0,0246
	91	5% fíler	Carbonatada	0,0332
	91	10% fíler	Carbonatada	0,0445
	91	20% fíler	Carbonatada	0,0293

4.3.3.1 Porosimetrias de argamassas de CLQBN

A análise das figuras 4.12 a 4.14 permite alguma elucidação sobre os valores observados nos ensaios de carbonatação e resistência à compressão.

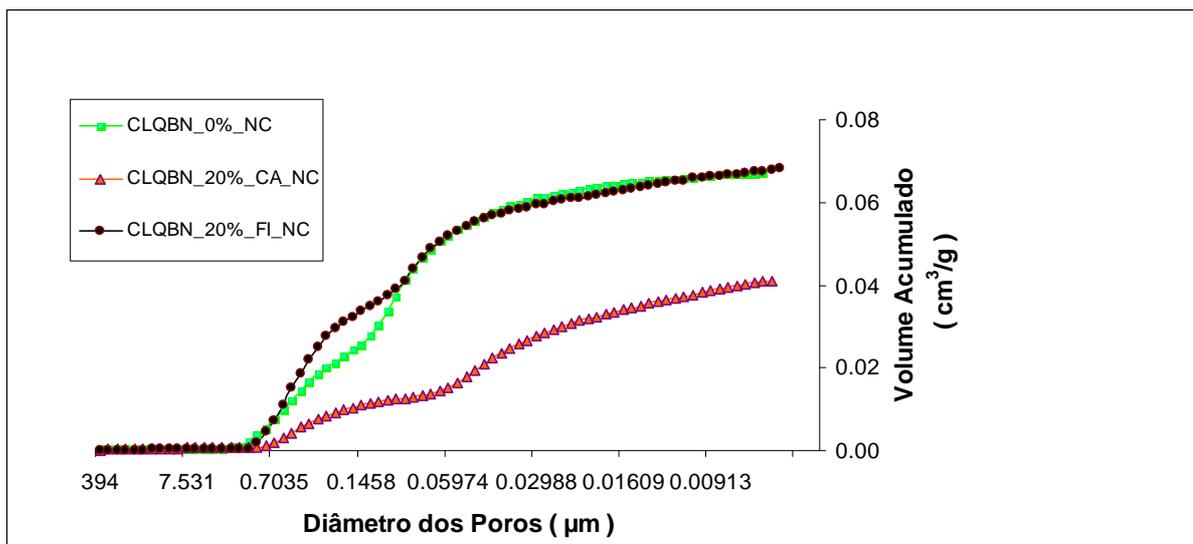


(a)

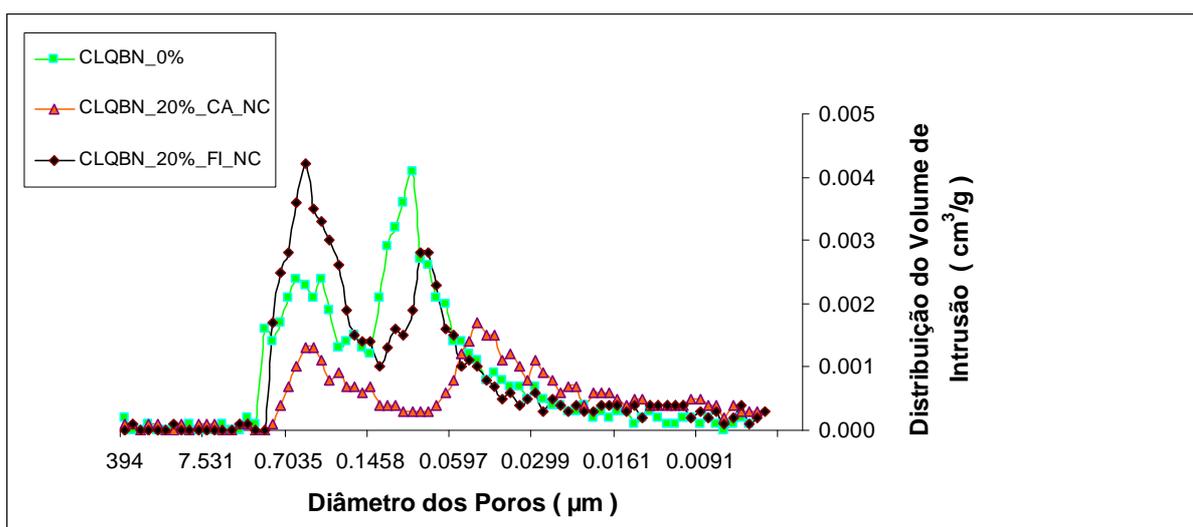


(b)

Figura 4.12 Porosimetria de argamassas de CLQBN com 0% e 20% de adição de calcário e fíler com 1 dia de idade. (a) Volume acumulado
(b) Distribuição do volume de intrusão

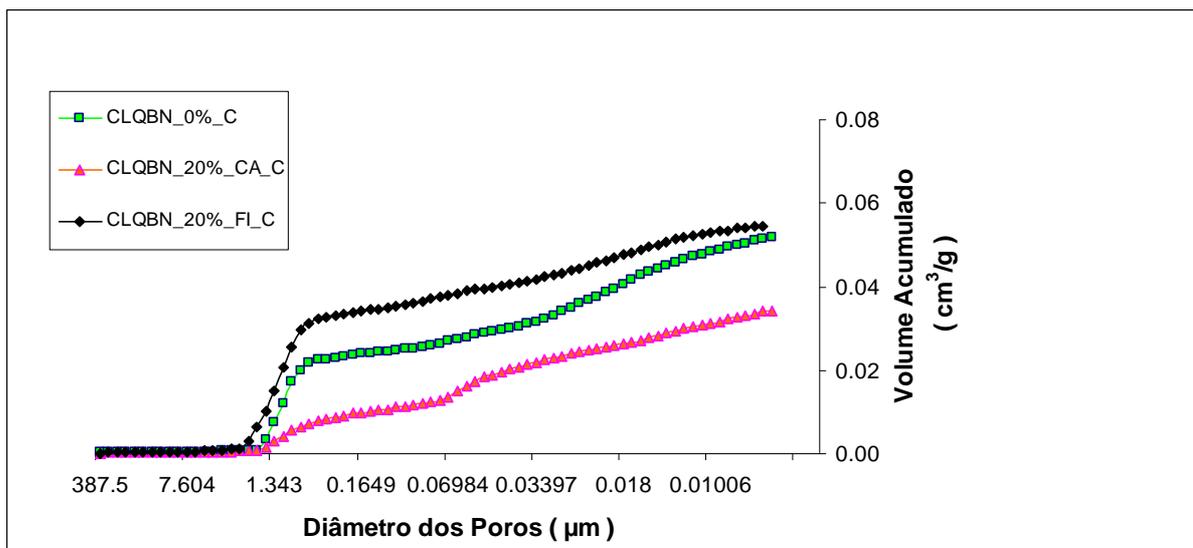


(a)

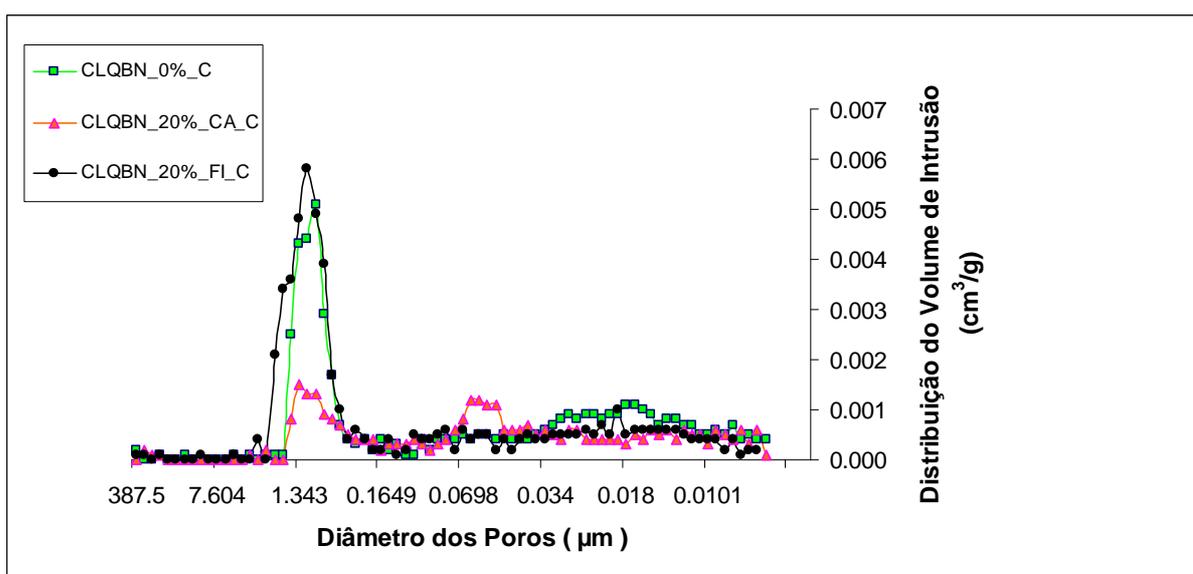


(b)

Figura 4.13 Porosimetria das argamassas feitas com clínquer CLQBN aos 90 dias de exposição ao CO_2 , zona não carbonatada. (a) Volume acumulado (b) Distribuição do volume de intrusão



(a)



(b)

Figura 4.14 Porosimetria das argamassas feitas com clínquer CLQBN aos 90 dias de exposição ao CO_2 , zona carbonatada. (a) Volume acumulado (b) Distribuição do volume de intrusão.

Primeiramente, fica claro na figura 4.12 a capacidade das adições, fíler e calcário, de refinarem a estrutura porosa das argamassas adicionadas. Note-se que a porosidade da argamassa sem adição é de $0,0718\text{cm}^3/\text{g}$, enquanto ambas as adições reduzem-na a $0,057$ e $0,059\text{cm}^3/\text{g}$, respectivamente para adições de 20% de calcário e fíler. Entretanto, quando estas

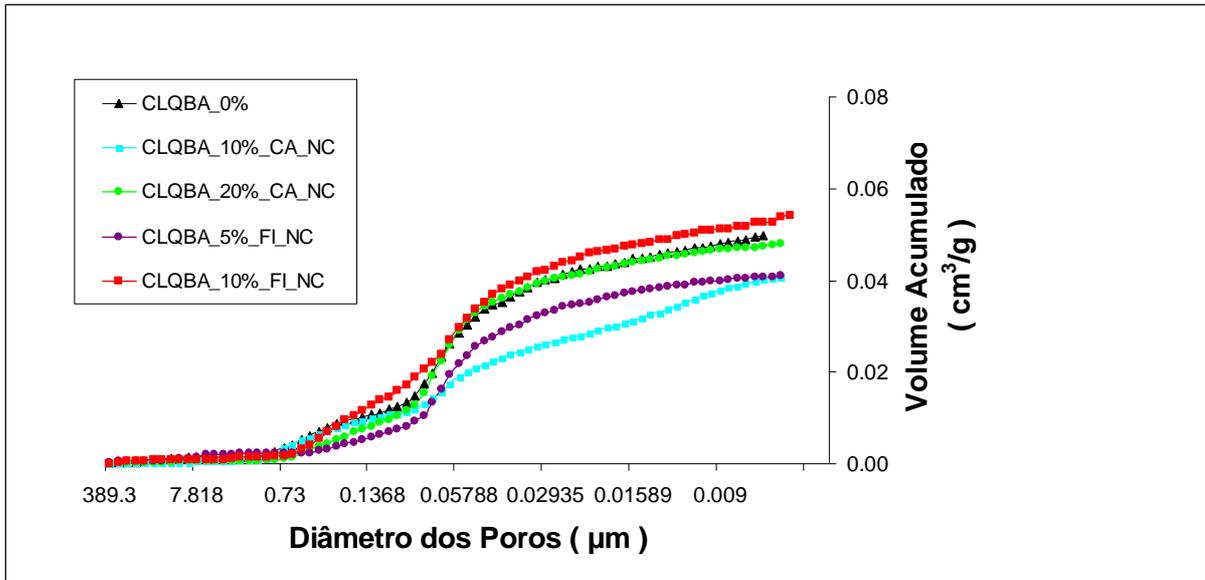
mesmas argamassas são analisadas em idades mais avançadas, tendo ou não sido carbonatadas, o comportamento é um pouco diferente. Há, conforme a figura 4.13 e 4.14 e tabela 4.11, uma redução da porosidade mais acentuada para a argamassa adicionada com calcário do que com fíler quartzoso (que mantém a mesma porosidade da argamassa sem adição, $0,0070\text{cm}^3/\text{g}$).

Verificando-se o padrão de redução de porosidade após a carbonatação, nota-se que a argamassa com adição de calcário continua sendo a menos porosa ($0,0342\text{cm}^3/\text{g}$) e que todas as argamassas apresentaram redução na porosidade total quando em comparação com a mesma argamassa não carbonatada. Entretanto, esta diminuição não ocorre na mesma proporção para todas as argamassas. Enquanto a argamassa com adição de 20% de calcário teve sua porosidade total reduzida de 0,040 para $0,036\text{cm}^3/\text{g}$ (redução de 10%), a argamassa sem adição sofreu uma redução de 0,07 para $0,0518\text{cm}^3/\text{g}$ (redução de 26%) e a argamassa com 20% de fíler de 0,07 para $0,0545\text{cm}^3/\text{g}$ (redução de 22%). Observa-se, desta forma, que o processo de carbonatação efetivamente reduz a porosidade total conforme já amplamente conhecido na literatura, mas não implica inversão da tendência (à maior ou menor) da carbonatação verificada em argamassas não carbonatadas.

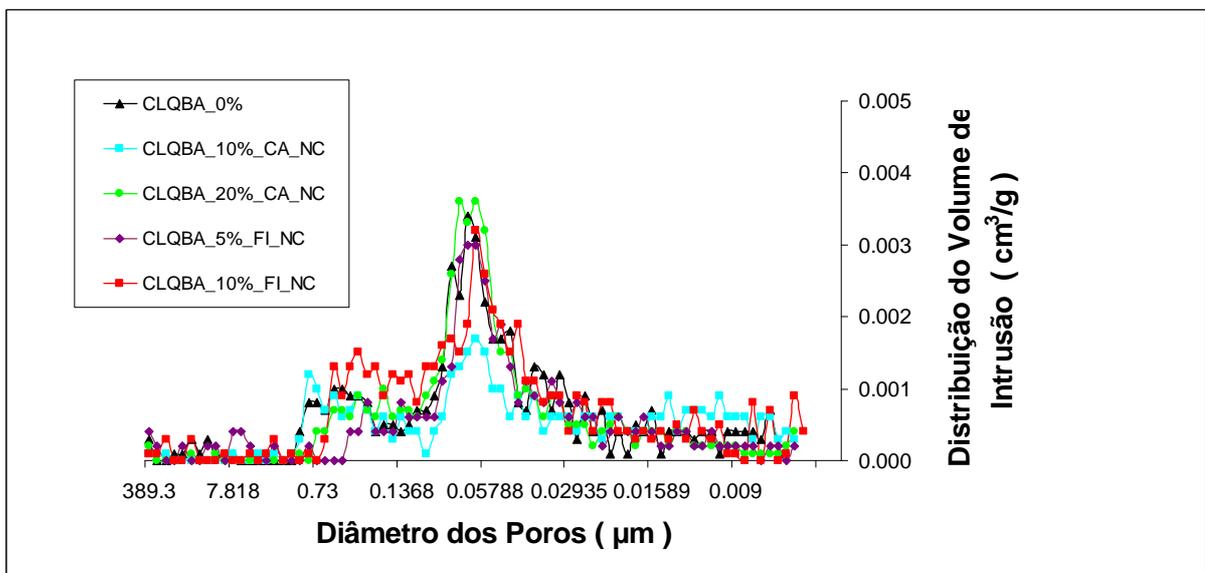
Por sua vez, o desenvolvimento da microestrutura entre as idades de 1 e de 91 dias (o que corresponde a $91+7+7+28=133$ dias da moldagem) ocorre de forma mais acentuada na argamassa com calcário do que nas argamassas sem calcário. Enquanto a argamassa com 20% de calcário teve sua porosidade reduzida de $0,057\text{cm}^3/\text{g}$ para $0,040\text{cm}^3/\text{g}$ (redução de 30%), a argamassa referência (sem adição alguma) viu reduzir de $0,0718\text{cm}^3/\text{g}$ para $0,070\text{cm}^3/\text{g}$ (redução de 2,5%) enquanto na argamassa com fíler a passagem do tempo fez inclusive aumentar a porosidade em aproximadamente 18% ($0,059\text{cm}^3/\text{g}$ para $0,070\text{cm}^3/\text{g}$). Este aumento de porosidade pela adição de fíler já fora identificado por Hoppe filho (2008) e Isaia (2003) que identificaram um aumento sensível no número de poros de menores diâmetros com a adição de fíler, responsável pelo aumento da porosidade, isto é, o número de poros de grandes diâmetros diminuiu, mas o número de poros de diâmetro pequeno aumentou o que teria levado ao aumento da porosidade total.

4.3.3.2 Porosimetrias de argamassas de CLQBA

As figuras 4.15 a 4.17 trazem as porosimetrias das argamassas feitas com clínquer branco alemão e vários teores de adição de calcário ou fíler.



(a)



(b)

Figura 4.15 Porosimetria das argamassas feitas com clínquer CLQBA com 1 dia de idade. (a) Volume acumulado (b) Distribuição do volume de intrusão

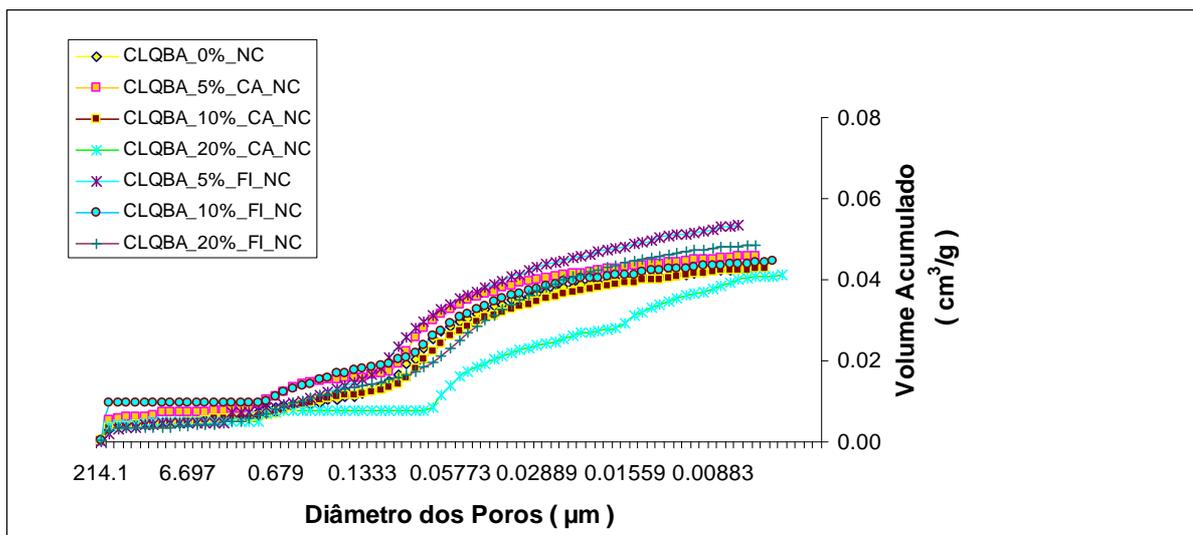


Figura 4.16 Porosimetria das argamassas feitas com clínquer CLQBA aos 90 dias de exposição ao CO₂, zona não carbonatada. Volume acumulado

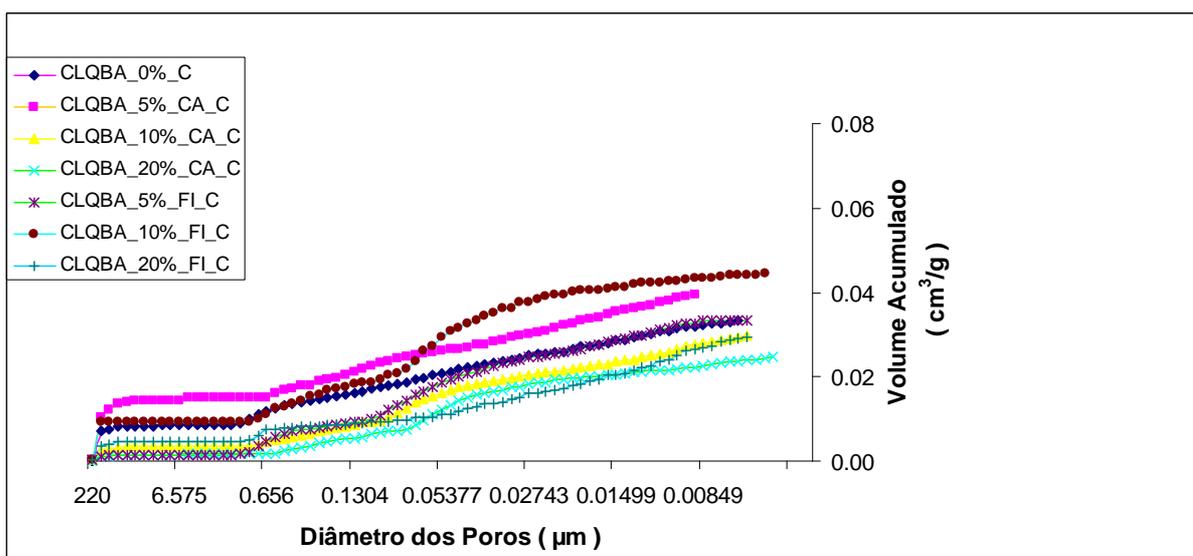


Figura 4.17 Porosimetria das argamassas feitas com clínquer CLQBA aos 90 dias de exposição ao CO₂, zona carbonatada. Volume acumulado

Nas argamassas feitas com cimentos brancos produzidos a partir do clínquer branco alemão (CLQBA) o padrão das distribuições porosimétricas é semelhante, porém não idêntico, ao encontrado nas argamassas feitas com CLQBN. Com 1 dia de idade verifica-se que há um refinamento da estrutura porosa, tanto com a adição de calcário, quanto de clínquer, sendo a redução da porosidade total, todavia, menor do que aquela verificada nas argamassas de

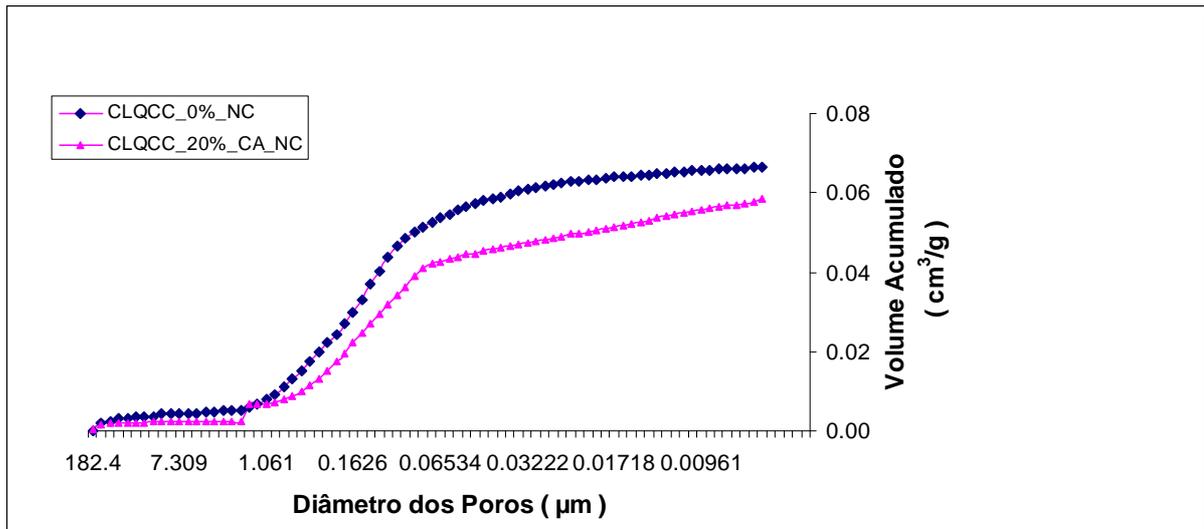
clínquer CLQBN. A adição de 10 e 20% de calcário ou fíler reduz a porosidade média total de $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ para aproximadamente $0,045 \text{ cm}^3/\text{g}$, não tendo sido verificada diferenças substanciais nas porosidades das argamassas com os vários teores de adição, seja de fíler, seja de calcário.

Já com idades mais avançadas, embora as diferenças não sejam muito grandes, percebe-se uma tendência a manutenção da porosidade e, eventualmente, até um pequeno aumento desta nas argamassas com adição de fíler quartzoso, o mesmo resultado observado nas argamassas de CLQBN. A média da porosidade das argamassas com fíler com 1 dia de idade é de $0,0476 \text{ cm}^3/\text{g}$ e para as argamassas com calcário de $0,0444 \text{ cm}^3/\text{g}$, portanto quase iguais. Já aos 91 dias, considerando a argamassa não carbonatada, a média das porosidades das argamassas com fíler aumentou para $0,0489$ (aumento de 3%), enquanto nas argamassas com calcário houve uma redução da porosidade total para $0,0435 \text{ cm}^3/\text{g}$ (redução de 2%).

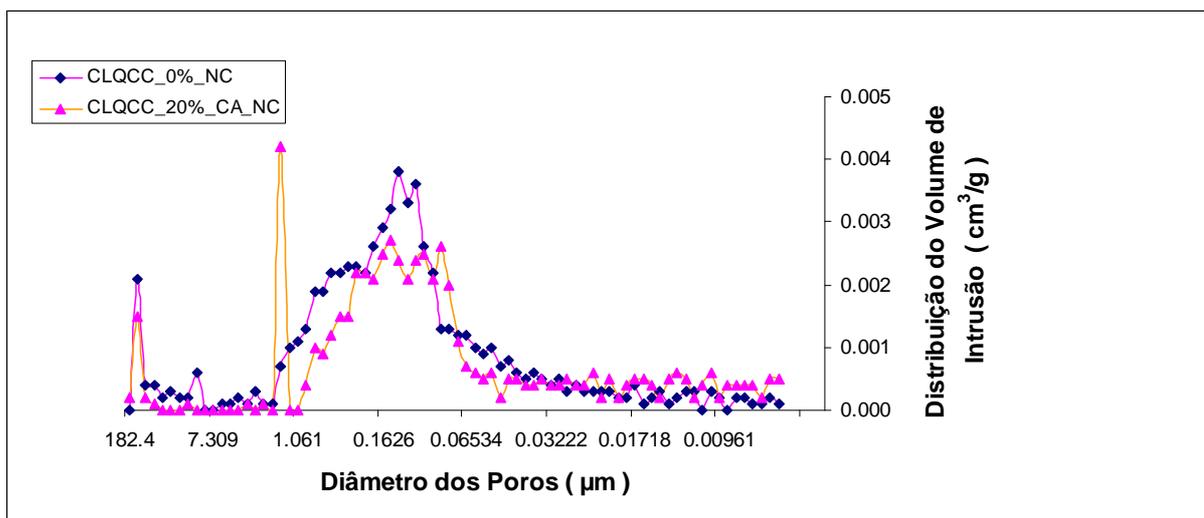
Especificamente quanto ao efeito da carbonatação, observa-se que houve uma redução importante na média das porosidades. A média das porosidades das argamassas com fíler reduziu-se em 27% e das argamassas com calcário 28,0%, isto é, a carbonatação alterou igualmente a distribuição porosimétrica das argamassas, não importando se havia adição de fíler ou calcário. A redução da porosidade total para a argamassa padrão foi de 22%.

4.3.3.3 Argamassas com CLQCC

Não foi possível realizar a porosimetria para todas as argamassas por problemas técnicos e financeiros. Desta forma foram feitas 2 porosimetrias apenas para as argamassas feitas com cimentos de CLQCC. Nelas percebe-se que a adição de calcário reduz a porosidade total em aproximadamente 12% ($0,0665$ para $0,0584 \text{ cm}^3/\text{g}$), havendo uma pequena redução dos poros com diâmetros maiores (10-100 μm).



(a)



(b)

Figura 4.18 Porosimetria para argamassas de CLQCC com 0 e 20% de adição calcária na idade de 1 dia. (a) Volume acumulado (b) Distribuição do volume de intrusão

4.3.2.4 Considerações finais sobre as porosimetrias realizadas

a) argamassas de CLQBN - Em relação ao efeito das adições em baixas idades, nota-se que a redução da porosidade total das amostras com calcário e fíler se dá na mesma proporção o que indica que, pelo menos com 1 dia de idade e para as argamassas de clínquer branco nacional, o efeito da adição de calcário é puramente físico. O comportamento das argamassas aos 91 dias é, como mencionado anteriormente, um pouco distinto. Conforme as figuras 4.12 e 4.13, há uma redução da porosidade mais acentuada para a argamassa adicionada com calcário do que com fíler quartzoso. Isto pode indicar que algum subproduto originado pela reação do calcário com o meio pode ter sido originado durante o processo de hidratação da pasta, subproduto este que teria a propriedade de reduzir a porosidade da argamassa. Não se pode descartar, entretanto, que o calcário adicionado, tendo superfície específica aproximadamente 10% superior ao fíler ($10236 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $9058 \text{ cm}^2/\text{g}$ para o calcário e fíler respectivamente) pode ter originado a diferença nas porosidades das argamassas, por induzir, em tese, maiores taxas de hidratação do cimento. Talvez por este motivo há pouca diferença entre as porosidades em baixas idades, visto que, com apenas 1 dia, o desenvolvimento adicional da microestrutura que seria induzido pelo calcário poderia ainda não ter ocorrido de forma completa.

Quanto ao aumento da porosidade total pela adição de fíler pode-se mencionar que embora este resultado também tenha sido confirmado por Isaia (2003), não é sem reflexão que se pode aceitar tal constatação. Note-se que a porosidade total é o volume não ocupado por produtos de hidratação ou produtos anidros. Se houve um aumento da porosidade total, houve obrigatoriamente um aumento dos vazios, o que só pode se admitir se tivesse ocorrido efetivamente um aumento do volume final da amostra. Como a massa de material aglomerante (cimento ou clínquer) permanece constante, este aumento do volume final acontecerá às expensas de uma redução do consumo de material aglomerante por metro cúbico. Isto significa dizer que o fíler acaba atuando como micro-agregado e não propriamente como material suplementar que teria a função de preencher os vazios da pasta. Entretanto, como a amostra ensaiada tem volume fixo, pode-se admitir como correto o dado, sem, entretanto, esquecer sob que condições fora obtido.

Ao se comparar o padrão da distribuição porosimétrica das argamassas feitas com cimentos de clínquer branco nacional (CLQBN) com os resultados do ensaio de carbonatação, percebe-se que houve compatibilidade de resultados, mas somente quanto às argamassas com calcário. Embora as argamassas com adição de fíler e calcário tenham apresentado menor carbonatação

(com 20% de adição) em relação à argamassa padrão, somente as argamassas com calcário tiveram redução da porosidade. As argamassas com 20% de fíler não apresentaram aos 91 dias redução da porosidade em relação à argamassa padrão, embora tenham carbonatado menos do que ela nesta idade.

Já quanto à resistência à compressão, a comparação é inconclusiva, visto que em todas as argamassas não se verificaram diferenças significativas entre as resistências das argamassas sem adição e com adição de 20% de fíler e 20% de calcário aos 28 dias. De qualquer forma, não se pode esquecer que neste caso a comparação deve ser relativizada, já que os ensaios de resistência à compressão ocorreram aos 28 dias, enquanto as porosimetrias com 1 e 91 dias.

b) Em relação às argamassas de CLQBA - Percebe-se pela análise das figuras 4.15 a 4.17 uma tendência à manutenção da porosidade e, eventualmente, até um pequeno aumento desta nas argamassas com adição de fíler quartzoso, o mesmo resultado observado nas argamassas de CLQBN. O fato de aparecerem, em algumas argamassas, poros na faixa dos 200 μ m exclusivamente aos 91 dias de exposição parece um resultado anômalo, visto que não se espera que a passagem do tempo cause o aumento do diâmetro dos poros, mas sim sua redução, seja pelo próprio processo de hidratação, seja pela carbonatação. Não se encontrou explicação para o aparecimento de poros nesta idade e nesta faixa de diâmetros.

A relação entre as profundidades carbonatadas das argamassas de clínquer CLQBA e as porosimetrias obtidas mostra uma correlação entre ambas, especialmente para as argamassas com calcário. Nas argamassas com adição de fíler nota-se que embora tenha sido observada uma diminuição da profundidade de carbonatação quando comparadas às argamassas com adição de calcário, as porosidades totais verificadas para as argamassas com 20% de fíler são um pouco maiores (0,0486 cm³/g e 0,0412 cm³/g respectivamente). Embora esta diferença não pareça ser significativa, uma possível explicação para esta aparente contradição encontra-se em Hoppe filho (2008) e Isaia (2003). Para os autores, o aumento da porosidade ocorre com a diminuição do diâmetro médio dos poros. Desta forma, haveria uma diminuição dos coeficientes de permeabilidade ao ar e água destes materiais, não obstante um aumento da porosidade total, já que, segundo Lea (1970) e Taylor (1989), são os macroporos aqueles responsáveis pela maior parte dos fluidos que penetram no concreto.

Entretanto, se esta explicação fosse verdadeira, o mesmo deveria ter ocorrido com as argamassas de CLQBN, isto é, a maior porosidade total das argamassas de CLQBN com fíler

deveria ter levado a uma menor permeabilidade ao ar destas amostras e, portanto, a uma menor carbonatação em relação às argamassas aditivadas com fíler quartzoso. Embora a observação simples das médias indique que o comportamento foi o oposto, não se pode descartar que isto eventualmente não tenha ocorrido nas argamassas de CLQBN, visto não terem sido detectadas diferenças significativas entre as médias das profundidades carbonatadas para argamassas com CLQBN, com adição de calcário e fíler (vide figura 4.5 e tabela 4.7).

c) em relação às argamassas de CLQCC - Embora tenham sido realizadas somente duas porosimetrias para argamassas de CLQCC, nota-se que a utilização de 20% de calcário implicou um refinamento muito pequeno da estrutura porosa, com um pequeno alargamento dos diâmetros dos poros. Talvez esta quase imperceptível redução dos poros capilares tenha implicado na impossibilidade de diferenciar-se a carbonatação de argamassas com 0 e 20% de adição de calcário. Infelizmente, as porosimetrias realizadas foram feitas com amostras de 1 dia de idade, não se podendo perceber a influência do refinamento da estrutura porosa ao longo do tempo, seja pelo efeito da adição calcária, seja pela própria carbonatação.

4.3.4 Análise da solução capilar e termogravimetria

Embora os resultados obtidos nos ensaios de porosimetria já tenham contribuído para o esclarecimento de pontos relacionados à microestrutura das argamassas, restam ainda algumas dúvidas quanto à efetiva existência de algum produto da reação do calcário com os clínqueres, brancos ou cinza, que eventualmente pudesse alterar o perfil de carbonatação das argamassas. Note-se que embora haja evidências de que o calcário e o fíler atuem de forma semelhante no refinamento da estrutura porosa das argamassas, não se pode afirmar claramente que não exista alguma diferença quanto às características químicas imprimidas pelos diferentes clínqueres e/ou adições na pasta de cimento, visto o comportamento observado nas argamassas de clínqueres brancos (item 4.3.1 3 figuras 4.5 a 4.7). A análise da eventual influência química da adição de calcário na carbonatação foi feita em 3 etapas. Primeiramente foram analisados os teores de Ca(OH)_2 em pastas feitas com os clínqueres branco CLQBA e cinza CLQCC e vários teores de adição de calcário e fíler através da termogravimetria e termogravimetria diferencial (TG/DTG) . A segunda etapa procurou medir o pH destas mesmas pastas (além de uma pasta de CLQBN sem adições), tentando estabelecer uma correlação entre os teores de portlandita e o pH, assim como estabelecer o pH das pastas feitas

com os 3 clínqueres e adições. A terceira etapa foi a difração de raios-X, descrita no item seguinte.

4.3.4.1 Termogravimetria

As figuras 4.19 a 4.27 apresentam os resultados das termogravimetrias das pastas ensaiadas aos 14 dias de idade. Foi analisado exclusivamente o pico referente à decomposição da Portlandita (aproximadamente 430° C). Como já mencionado, a atmosfera era constituída de N₂ e a massa das amostras foi de 30 mg em média.

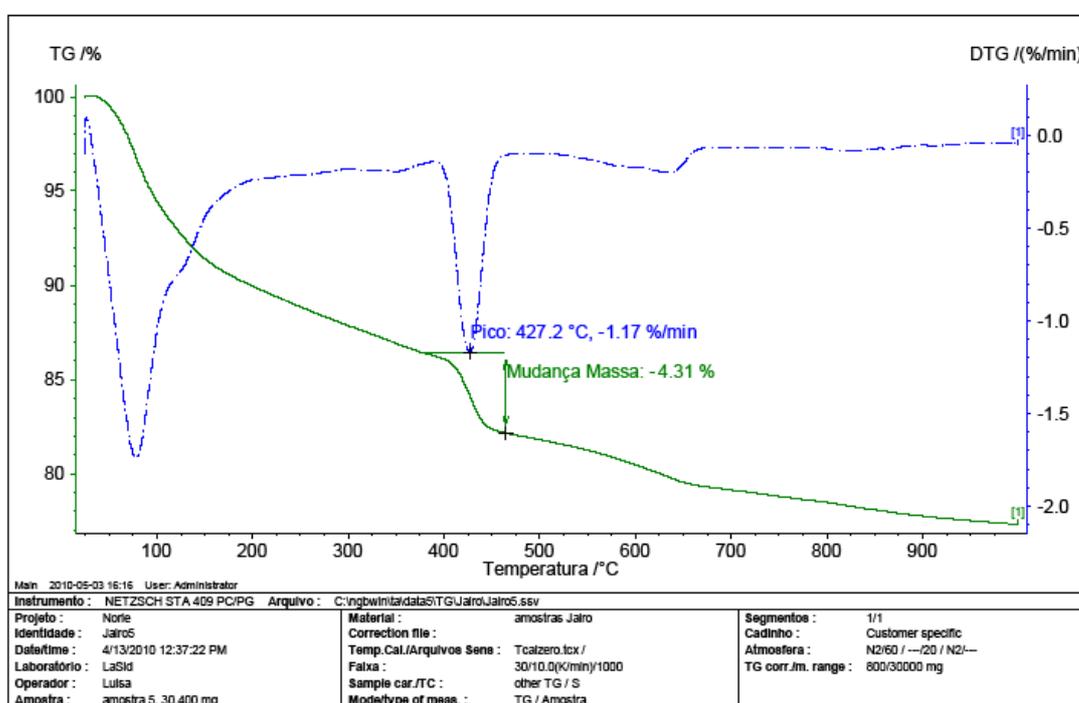


Figura 4.19 Termogravimetria de pasta de CLQCC e 0% de adição aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do Ca(OH)₂

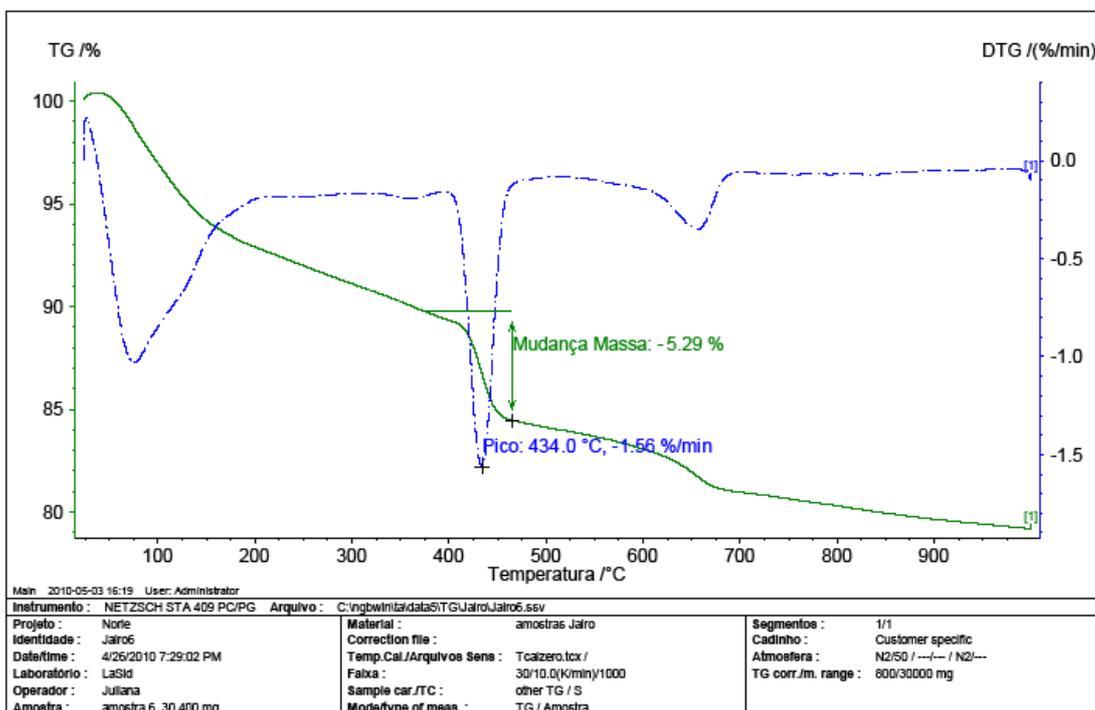


Figura 4.20 Termogravimetria de pasta de CLQCC e 5% de adição de calcário aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

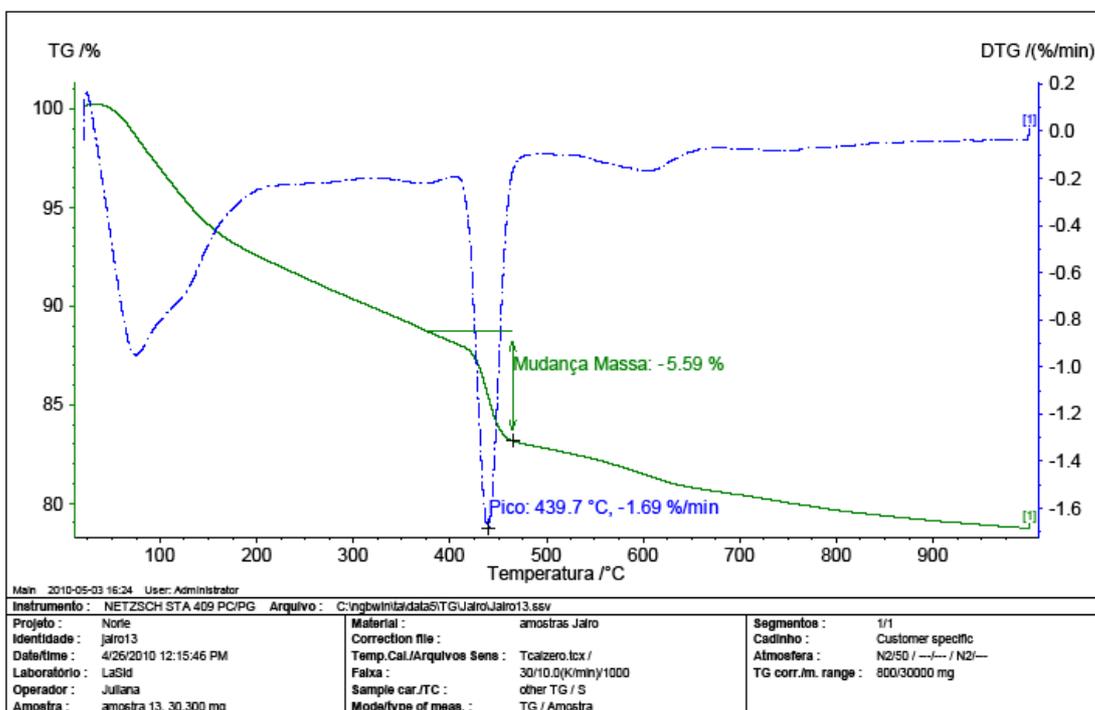


Figura 4.21 Termogravimetria de pasta de CLQCC e 5% de adição de fíler quartzoso aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

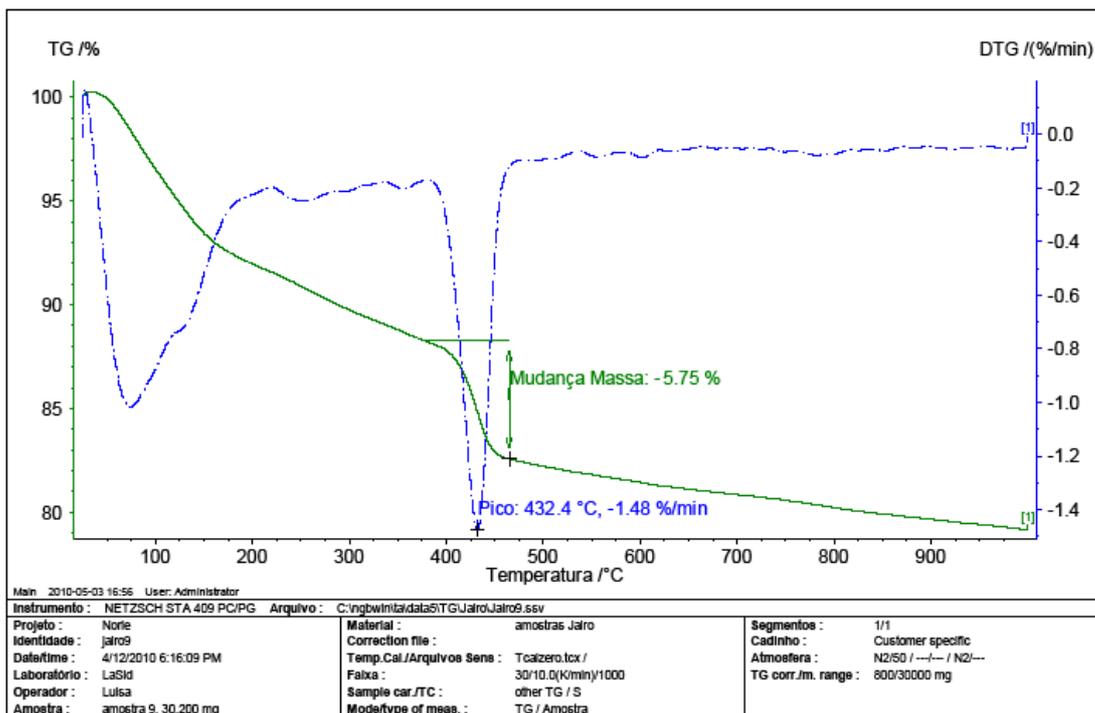


Figura 4.22 Termogravimetria de pasta de CLQBA e 0% de adição aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

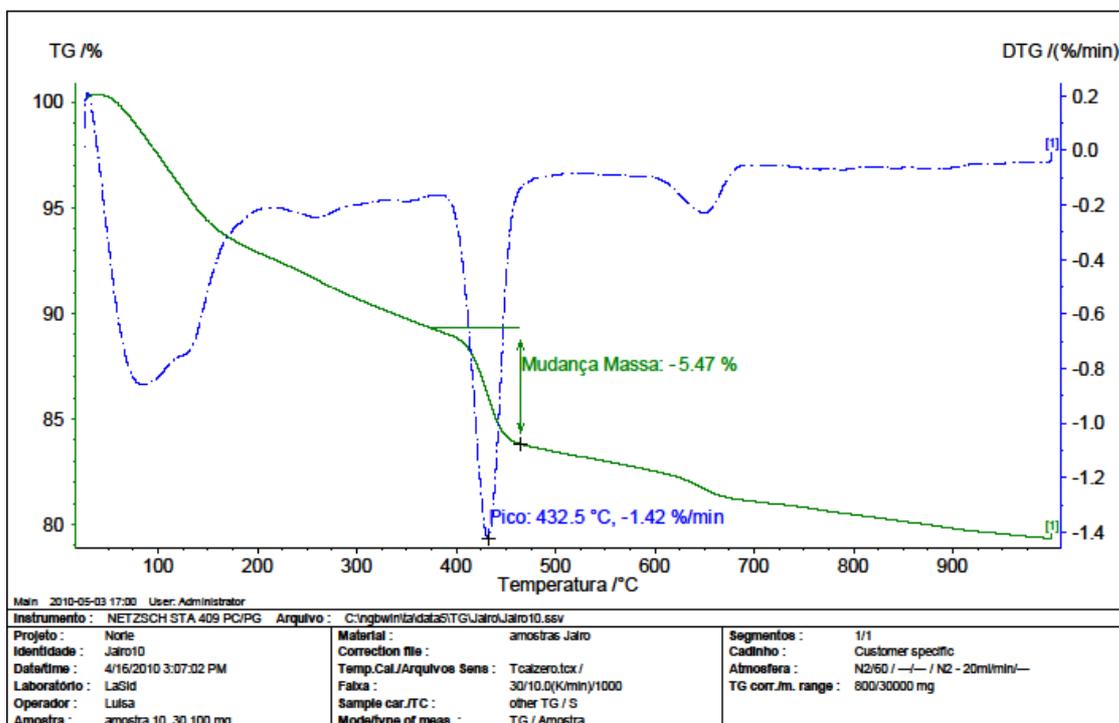


Figura 4.23 Termogravimetria de pasta de CLQBA e 5% de adição de calcário aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

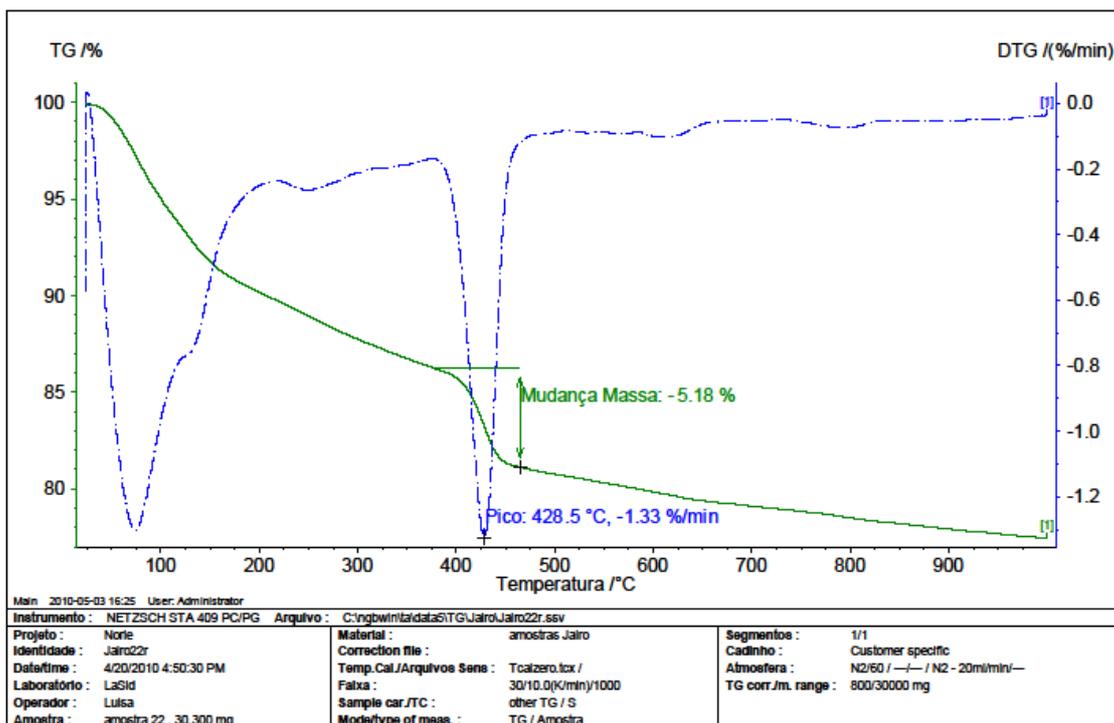


Figura 4.24 Termogravimetria de pasta de CLQBA e 5% de adição de fíler aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

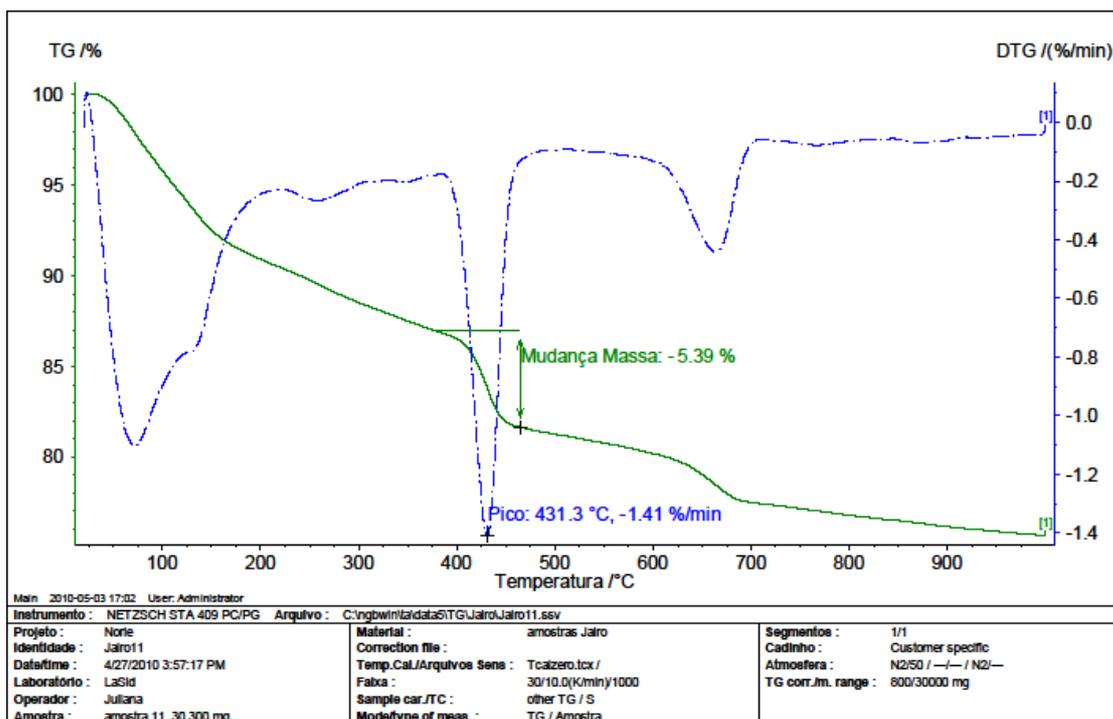


Figura 4.25 Termogravimetria de pasta de CLQBA e 10% de adição de calcário aos 14 dias de idade. O pico indicado corresponde à temperatura de decomposição do $\text{Ca}(\text{OH})_2$

A análise das termogravimetrias realizadas indica claramente algumas situações.

Em primeiro lugar, percebe-se uma tendência ao aumento do teor de portlandita com o aumento do teor de adição (seja calcário, seja fíler) no clínquer cinza. O aumento do teor é bastante pronunciado ao se passar de 0% para 5%. Note-se que ao se adicionar 5% de adição à pasta de CLQCC ocorre um aumento do teor de portlandita de 4,31% para 5,29% e 5,59%, respectivamente para adições de calcário e fíler. Isto corresponde a um aumento do teor de portlandita de aproximadamente 23% no caso da adição de calcário e 30% na adição de fíler quartzoso em relação ao teor medido na pasta padrão. Algumas amostras (adição de 10% de calcário e fíler no clínquer CC) não foram levadas em consideração nesta análise, por terem, ao tempo dos ensaios, possivelmente sofrido contaminação com o ar atmosférico (o recipiente inicialmente utilizado para armazenar as amostras não era impermeável ao ar), o que possivelmente ocasionou uma pré-carbonatação das amostras, com a consequente redução do teor de portlandita. Além disto, pode ter ocorrido contaminação destas amostras com material de outras, no momento da preparação do ensaio, motivo pelo qual se desprezou os resultados de suas TGs.

Comportamento distinto verifica-se com as pastas de clínquer CLQBA, isto é, há uma pequena diminuição do teor de portlandita ao se adicionarem quaisquer adições, mas esta diminuição não é muito marcante. Não se encontrou explicação para o observado. É de se notar que o teor de portlandita das pastas de clínquer branco CLQBA sem adições é bastante superior aquele das pastas de CLQCC (5,75% e 4,31%, respectivamente). Isto talvez possa indicar que a possibilidade de incremento do teor de portlandita pela hidratação adicional propiciada por fílers (calcário e fíler quartzoso) tenha um limite, ou seja, seja dependente dos teores de portlandita existente nos clínqueres sem adição.

Adicionalmente, convém salientar que não foi verificada uma diferença marcante entre o calcário e o fíler, ambos parecem ter influenciado a alteração das taxas de portlandita de forma semelhante, não obstante a diferença de superfície específica entre eles.

4.3.4.2 pH das pastas

A tabela 4.12 traz os dados obtidos nas medições de pH das pastas aos 14 dias de idade e a tabela 4.13 um resumo do pH medido, a atividade do hidrogênio e os teores de portlandita determinados pelas termogravimetrias. Como se sabe, o pH é uma escala logarítmica da medida da atividade dos íons H^+ , sendo que

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad \text{Eq. 4.1}$$

Tabela 4.12 pH das pastas

<i>Amostra</i>	<i>ma</i> (g)	<i>m_{H2O}</i> (g)	<i>pH_m</i>	<i>FD</i>	<i>Log FD</i>	<i>pH</i>
CLQBN 0%	1,2784	5,3325	12,30	3,1712	0,5012	11,80
CLQCC 0%	0,7361	4,2464	12,34	4,7688	0,6784	11,66
CLQCC 5% CA	1,2348	5,0161	12,39	3,0623	0,4860	11,90
CLQCC 10% CA	1,7113	4,9971	12,60	1,9201	0,2833	12,32
CLQCC 5% FI	1,4737	5,1462	12,36	2,4920	0,3965	11,96
CLQCC 10% FI	1,4213	5,4256	12,53	2,8174	0,4498	12,08
CLQBA 0%	0,5519	6,0849	12,33	10,0254	1,0011	11,33
CLQBA 5% CA	1,6405	5,1517	12,86	2,1403	0,3305	12,53
CLQBA 10% CA	1,8173	5,1770	12,31	1,8487	0,2669	12,04
CLQBA 5% FI	1,2380	5,5562	12,56	3,4880	0,5426	12,02

Onde:

m_a = massa da amostra m_{H_2O} = massa de água adicionada para a diluição

pH_m = pH medido, FD = fator de diluição, pH = pH real da amostra

Tabela 4.13 pH e atividade de $[\text{H}^+]$ x Teor de Portlandita

Cimento	Atividade de $[\text{H}^+]$ (x 10^{-13})	pH	Teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
CLQCC 0%	21,80	11,7	4,31
CLQCC 5% CA	12,47	11,9	5,29
CLQCC 5% FI	10,88	12,0	5,59
CLQBA 0%	4,69	11,3	5,75
CLQBA 5% CA	2,95	12,5	5,47
CLQBA 5% FI	9,60	12,0	5,18
CLQBA 10% CA	9,05	12,0	5,39

Calculados os pHs das pastas e obtidos os teores de Ca(OH)_2 através das termogravimetrias, foi possível correlacionar ambas medições através de uma correlação linear (teor de portlandita x atividade de $[\text{H}^+]$) apresentada na figura 4.26. A intenção deste procedimento estatístico não é o de tentar estabelecer uma relação universal entre pH e teor de portlandita, se não a de apenas indicar que o pH medido se deve em grande medida aos teores de portlandita das pastas.

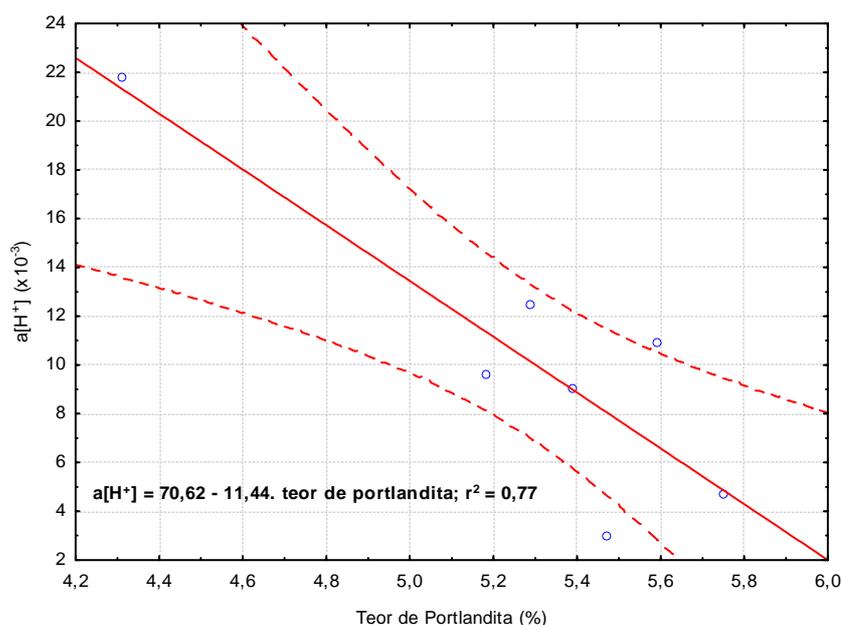


Figura 4.26 Teor de Portlandita (%) x atividade de $[\text{H}^+]$

A análise dos valores obtidos para o pH e para o teor de portlandita das pastas indica que há uma razoável correlação entre ambos, sendo que, como já largamente conhecido, o pH da pasta aumenta com o aumento do teor de Portlandita. Percebe-se que o pH dos clínques puros é maior para o clínquer CLQBA, seguido do CLQBN e CLQCC, respectivamente. Portanto, os clínques brancos, mesmo sem adição de calcário ou filer, possuem pH superior ao da argamassa de clínquer cinza nas amostras testadas. Este comportamento indica uma relação direta da carbonatação observada com os teores de portlandita e pH determinados. Nota-se que quanto maior o pH da solução aquosa dos poros, menor a carbonatação observada. As pastas de cimento de CLQBA foram as que apresentaram maiores teores de portlandita e as argamassas destes mesmos cimentos, aquelas que tiveram as menores profundidades carbonatadas observadas. Portanto, fica claro que havendo maior reserva alcalina, haverá menor carbonatação, como previsto por Kulakovski, 2002.

Outro ponto a ressaltar é o pequeno aumento no pH quando se adiciona calcário ao invés de fíler. Levando em consideração que o calcário é um pouco mais fino que o fíler, espera-se que ele gere um pouco mais de Ca(OH)_2 quando comparado com o fíler, por acelerar a hidratação e, por conseguinte, aumentar o teor do hidróxido de cálcio na pasta. Embora discreto, este parece ter sido o observado. Importante observar que, quando se fala em pH, fala-se paralelamente em teor de Ca(OH)_2 , visto que o coeficiente de determinação entre ambas medidas é aceitável (na ordem de 80%).

Os dados levantados são contrários aos levantados por Rothstein et al. (2002). Os autores afirmam que o cimento Portland branco contém quantias elevadas de álcalis solúveis, resultando um pH e resistência iônica da solução dos poros relativamente baixos quando comparados com cimento Portland cinza. Os autores analisaram o efeito do pH e da resistência iônica com dois diferentes tipos de cimentos, contendo diferenças significativas em suas composições, referente à quantidade de álcalis. Utilizando pasta de cimento Portland cinza e branco com relação água/cimento de 0,35 e 0,50, os autores mostram que a solução da água dos poros da pasta de cimento Portland branco possui um pH inferior à da pasta de cimento cinza, o que poderia ser explicado pelo decréscimo da concentração de sulfatos, o que aumentaria a demanda por íons hidroxila para manter a eletroneutralidade da mistura.

4.3.5 Difração de raios X das pastas

Visto que até a presente fase da pesquisa há indicações esparsas e não conclusivas sobre uma eventual interação química da adição calcária com o meio, já que em alguns momentos ela impõe diferenças à microestrutura do material quando em comparação com adições quartzosas, decidiu-se submeter algumas pastas de um único clínquer branco (CLQBN) à difração de raios-X, de forma a identificar algum composto que pudesse explicar o comportamento até aqui observado. As figuras 4.27 e 4.30 trazem o resultado das difrações de pastas com 1 e 28 dias de idade. A tabela 4.14 resume as características dos compostos identificados em todas as difrações realizadas.

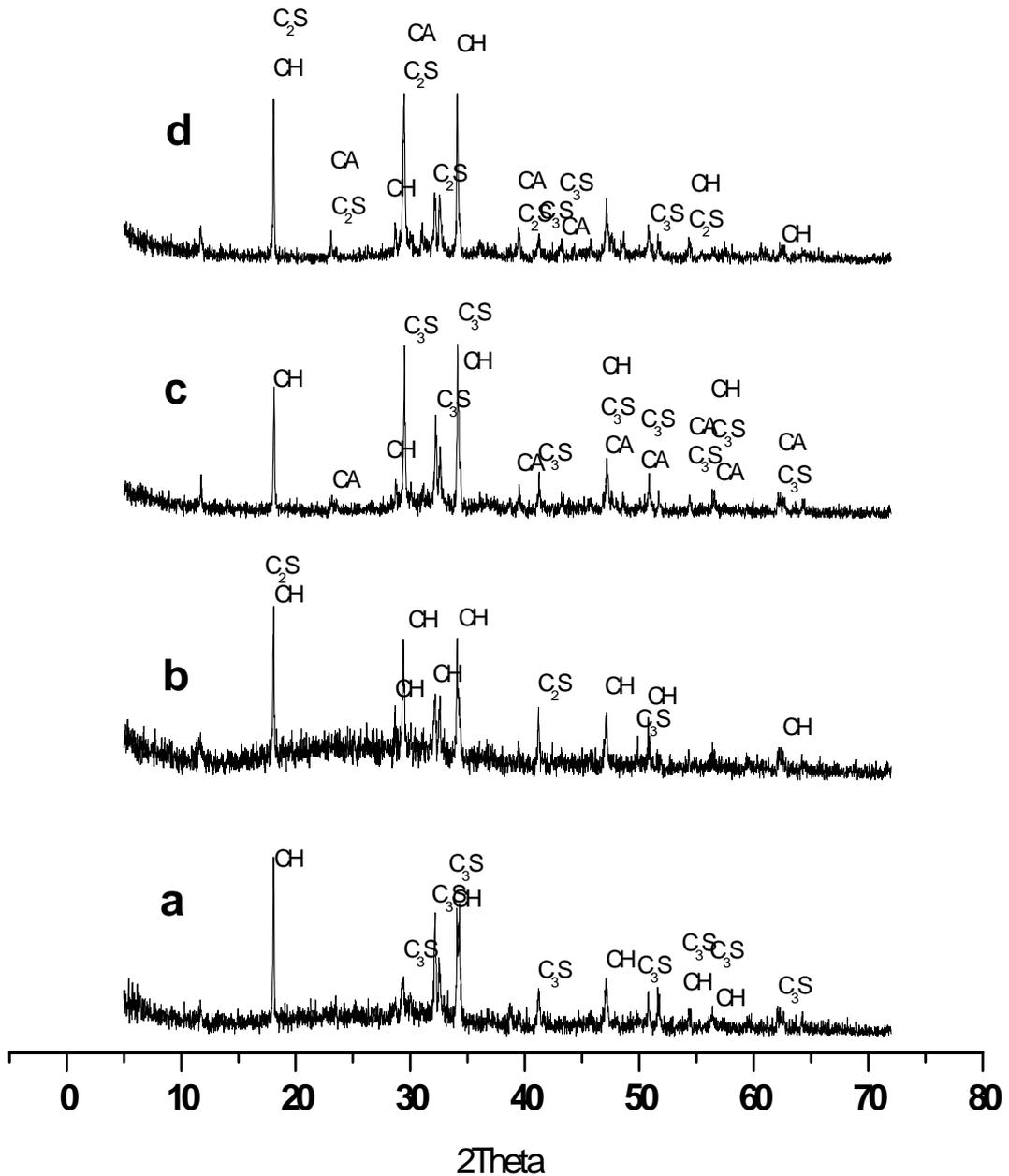


Figura 4.27 Difração de raios X de pastas feitas com CLQBN e vários teores de calcário com 1 dia de idade onde M= monocarboluminato; CH= portlandita; CA= calcita. a) sem adição b) 5% de calcário c) 10% de calcário d) 20% de calcário

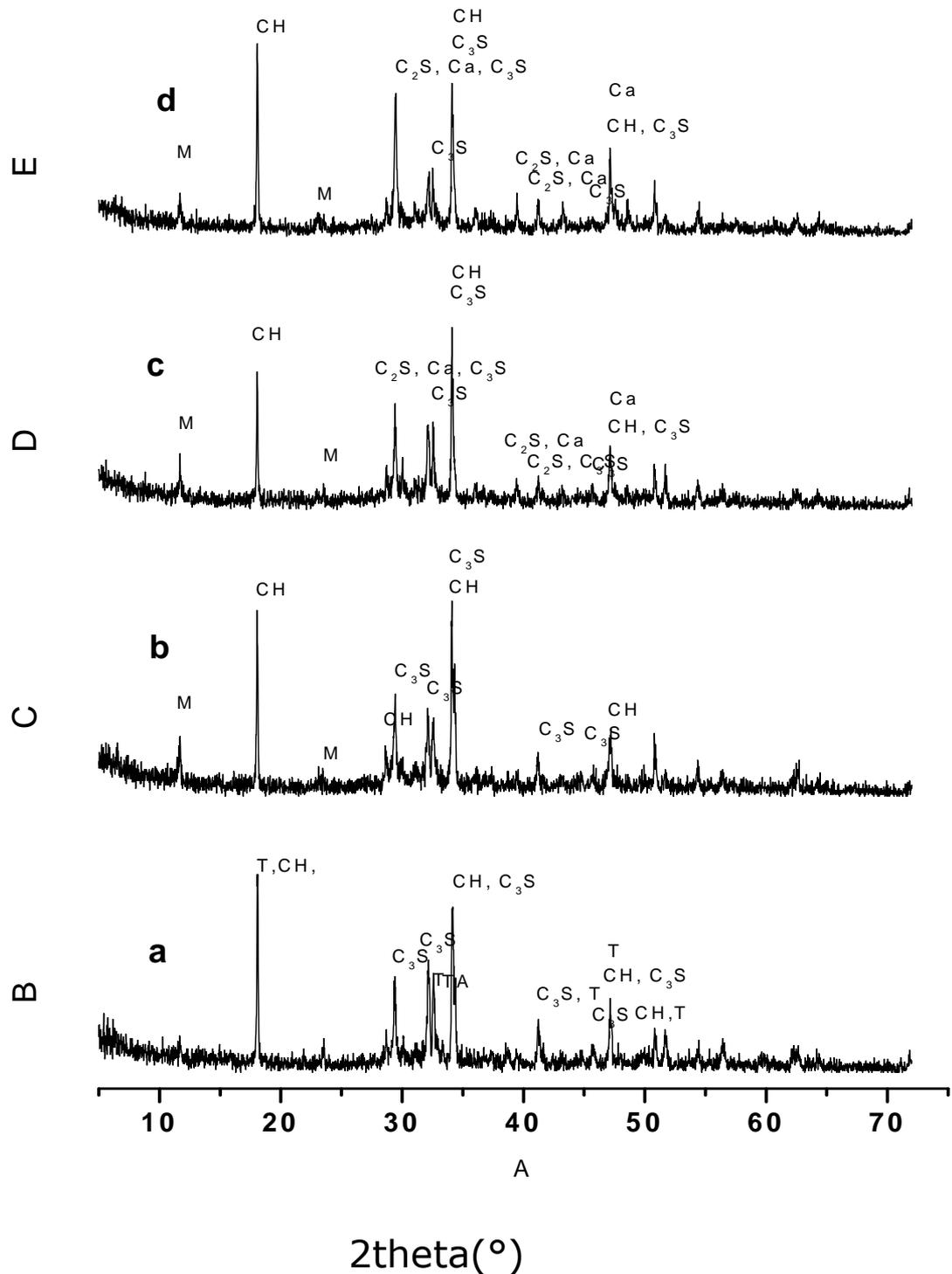


Figura 4.28 Difração de raios X de pastas feitas com CLQBN e vários teores de calcário com 28 dias de idade onde M= monocarboluminato; T= taumasita; CH= portlandita; Ca= calcita. a) sem adição b) 5% de calcário c) 10% de calcário d) 20% de calcário

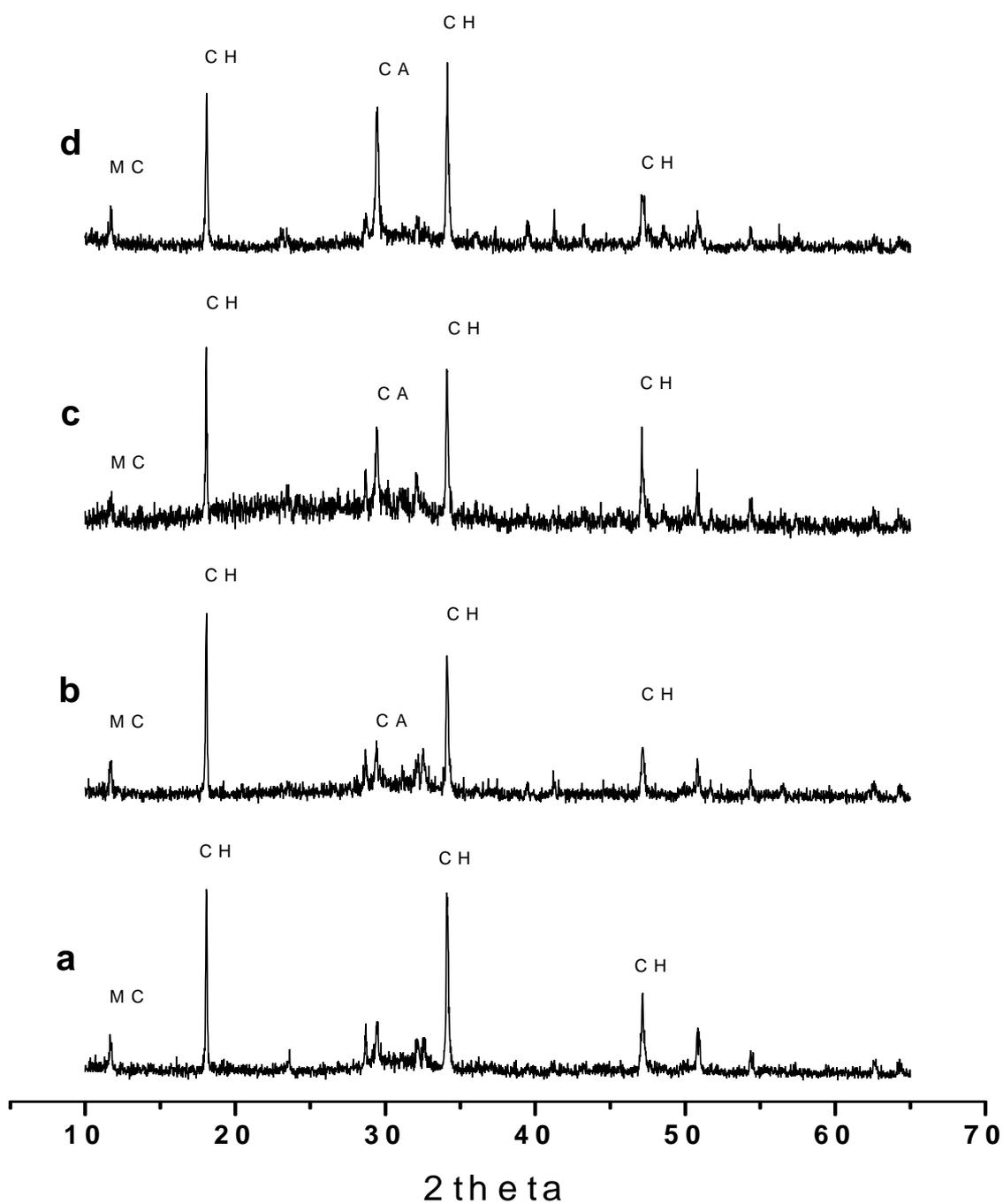


Figura 4.29 Difração de raios X de pastas não carbonatadas feitas com CLQBN e vários teores de calcário com 91 dias de idade onde M= monocarboluminato; T= taumasita; CH= portlandita; Ca= calcita. a) sem adição b) 5% de calcário c) 10% de calcário d) 20% de calcário

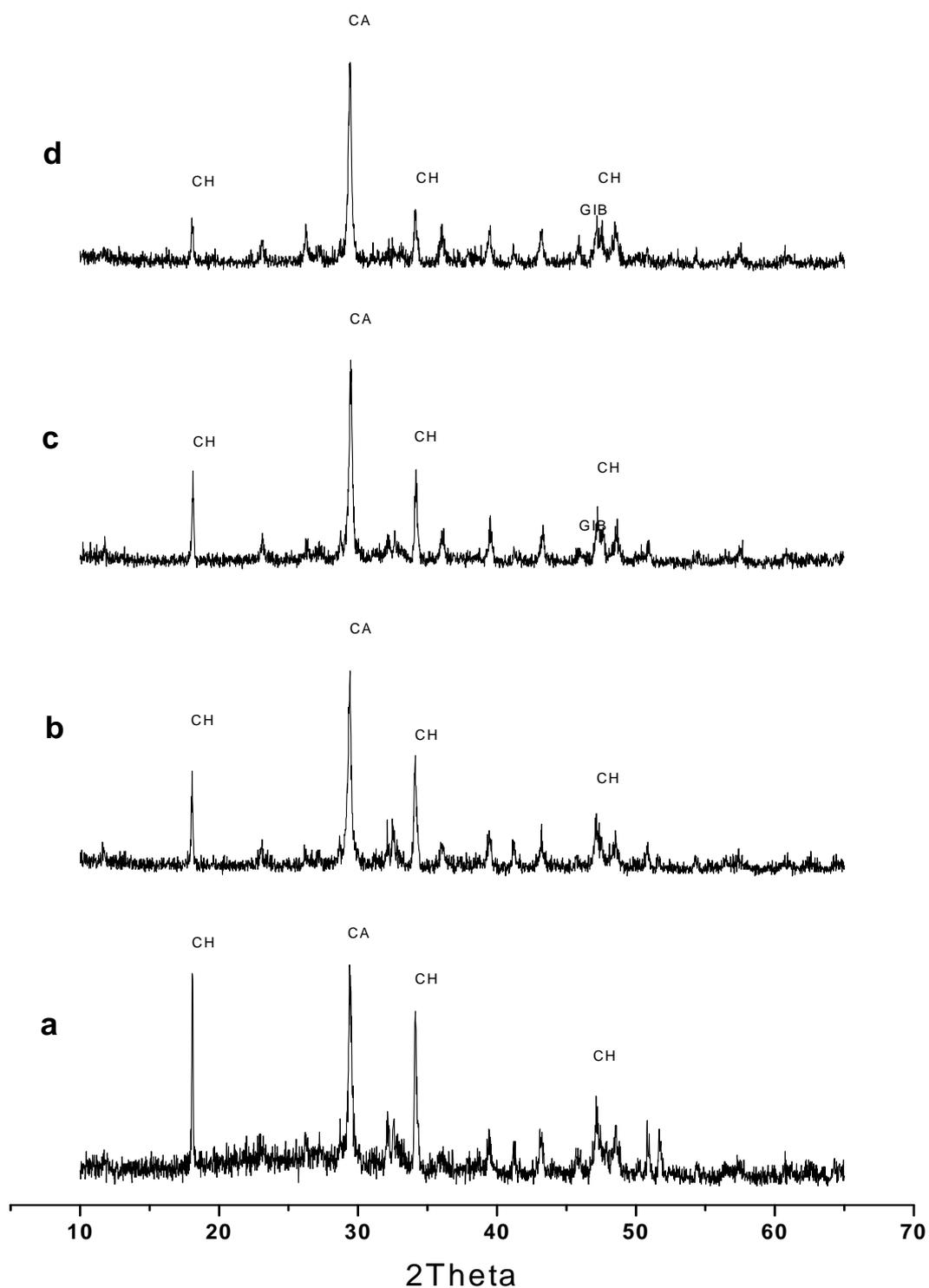


Figura 4.30 Difração de raios X de pastas carbonatadas feitas com CLQBN e vários teores de calcário com 91 dias de idade onde M= monocarboluminato; T= taumasita; CH= portlandita; Ca= calcita. a) sem adição b) 5% de calcário c) 10% de calcário d) 20% de calcário

Tabela 4.14 Resumo dos compostos identificados nas difrações de raios-X realizadas

Pastas			Compostos Principais					Compostos Eventuais	
Idade (dias)	Clínquer	Calcário (%)	C ₃ S	C ₂ S	CH	Ca	MC	Tau	Gib
1	CLQBN	0							
	CLQBN	5							
	CLQBN	10							
	CLQBN	20							
28	CLQBN	0							
	CLQBN	5							
	CLQBN	10							
	CLQBN	20							
91	CLQBN	0							
	CLQBN	5							
	CLQBN	10							
	CLQBN	20							
91 Carbonatado	CLQBN	0							
	CLQBN	5							
	CLQBN	10							
	CLQBN	20							

Onde:

C₃S = 3CaO.SiO₂ (ICDD 049-0442)

C₂S = 2CaO.SiO₂ (ICDD 049-1673)

Ca = calcita (ICDD 005-0586)

Tau = taumasita (ICDD 049-0442)

MC = monocarboaluminato (ICDD 14-0083)

Gib = gibbsita (ICDD 029-0041)

CH = portlandita (ICDD 044-1481)

Antes da análise propriamente dita dos resultados obtidos na difração de raios-X das pastas, convém tecer algumas considerações sobre o ensaio. Primeiramente, como já mencionado, não foi possível testar pastas feitas com os clínqueres CLQBA e CLQCC, visto que havia uma limitação do número máximo de difrações que poderiam ser feitas em função da

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

disponibilidade financeira para a pesquisa. Desta forma, decidiu-se caracterizar completamente a pasta produzida com um tipo somente de clínquer, de forma a permitir a identificação de eventuais compostos que poderiam surgir somente em alguma idade da pasta. Adicionalmente, como este trabalho visa à caracterização da carbonatação de argamassas de cimentos brancos, e não obrigatoriamente uma comparação dela com cimentos cinza, se optou por não realizar neste momento uma análise dos compostos formados em cimentos cinzas, pois ao fazê-lo, sacrificar-se-ia algumas difrações que poderiam ser feitas em cimentos brancos.

A opção pelo clínquer branco nacional em detrimento do clínquer branco alemão baseou-se exclusivamente em um critério prático, visto que é o clínquer nacional aquele utilizado para eventualmente produzir cimentos brancos no Brasil, tornando, portanto, sua caracterização necessária não somente no âmbito deste trabalho, mas também no campo de aplicação dos resultados pela indústria.

Em relação aos compostos formados nas pastas, podem-se tirar as seguintes conclusões:

a) como esperado, a portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) foi o composto presente em todas as difrações, visto ser o produto cristalino mais usual no processo de hidratação do C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Os produtos da hidratação dos compostos C-S-H são geralmente amorfos ou com baixos graus de cristalinidade (Taylor, 1998), portanto pobremente detectáveis pela difração;

b) a presença de calcita foi verificada em todas as pastas com adição de calcário e nas pastas carbonatadas. Entretanto, não foi detectada a presença nas pastas não carbonatadas de dolomita ou quaisquer compostos que contivessem magnésio. Seria de se esperar que este tipo de calcário fosse detectado, se não em todas, pelo menos nas pastas com 10 ou 20% de adição, visto que o calcário utilizado possuía calcita e dolomita em sua composição, como pode ser visto na figura 3.12. Desta forma, abrem-se algumas possibilidades. Primeiramente, como não foi feita a quantificação da quantidade de calcita e dolomita no calcário, mas somente sua identificação, existe a possibilidade da quantidade de dolomita ser muito inferior à da calcita, desta forma não sendo detectada na difração das pastas. Além disto, os picos da dolomita podem eventualmente estar sendo mascarados pelos de outros compostos presentes. É possível ainda, entretanto de forma mais remota, ter ocorrido uma reação da dolomita (e possivelmente da calcita também) com outros compostos presentes na pasta, tendo sido os átomos de Mg incorporados de alguma forma na estrutura amorfa dos produtos C-S-H. Isto só

poderia ter ocorrido caso a proporção da dolomita no calcário fosse muito pequena ou tenha efetivamente reagido com o meio de forma completa.

c) foi detectada a presença de monocarboaluminato nas pastas não carbonatadas com adição de calcário. O monocarboaluminato foi detectado inclusive em idades muito baixas e se manteve estável pelo menos até aproximadamente 135 dias de idade, correspondendo a 91 dias de exposição ao CO₂. A presença do monocarboaluminato já havia sido prevista por Kakali, 2000; Catinaud 2000; Taylor, 1997; Bonavetti, 2001, Pêra, 1999, Matschei, 2007;

d) o teor de C₃S e C₂S, como previsto, diminuiu com o passar do tempo e do processo de hidratação, praticamente desaparecendo aos 91 dias;

e) a formação de gibbsita (Al(OH)₃) e taumasita foi verificada em apenas 3 pastas. A sua presença já havia sido prevista por Glasser e Matschei (2007), embora sob teores maiores de adição de CO₂. Para os autores, a presença do monocarboaluminato ocorre com a adição de 2 a 28g de CO₂ por 100g de cimento, a presença de taumasita e gibbsita ocorreria com adições de 31 a 52g/100g de cimento e 36 a 60g de CO₂/100g de cimento, respectivamente. As adições de calcário utilizadas nas pastas (0, 5, 10 e 20% sobre a massa de clínquer) correspondem respectivamente a 2.2, 4.4 e 8.8g de CO₂ por 100g de clínquer, o que explicaria, conforme o trabalho dos autores, somente a presença do monocarboaluminato e não da taumasita, nem da gibbsita. Entretanto, a gibbsita, como foi observada somente em pastas carbonatadas, portanto com maior teor de CO₂ “incorporado”, pode corresponder a uma adição de CO₂ maior do que aquela determinada exclusivamente pela adição de calcário, sendo viável que seu aparecimento tenha ocorrido na faixa prevista pelos autores;

4.4. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Os ensaios realizados neste capítulo permitem a obtenção das seguintes informações referentes ao processo de carbonatação das argamassas produzidas com cimentos brancos:

a) percebe-se que para as argamassas estudadas a adição de calcário ou filer efetivamente reduz a profundidade carbonatada. Isto evidentemente tem um significado diferente do que a mesma constatação feita no capítulo 3 deste trabalho, visto que aqui a relação água/clínquer e a finura do cimento são mantidas constantes, sendo o efeito observado unicamente relativo à adição propriamente dita. Além disto, observam-se ainda 2 padrões de comportamento em

relação a estas argamassas: aquelas feitas com o CLQBA têm um desempenho superior àquelas feitas com CLQBN e CLQCC e verificam-se diferenças significativas entre a adição de calcário e fíler somente para teores elevados de adição, isto é, 20%. Portanto, se há efetivamente alguma diferença de ordem química ou física entre os 2 tipos de adição, ela só foi perceptível com elevados teores de adição e não em todas as argamassas de clínquer branco. (somente CLQBA)

b) a mesma tendência foi observada nas argamassas feitas com clínquer cinza, isto é, verificou-se uma diferença na eficiência do fíler e do calcário. O fíler foi nitidamente mais eficiente que o calcário para adições de 20%. Quanto ao calcário, não foi verificada diferença entre a carbonatação da argamassa padrão e da argamassa com 20% de adição. Portanto, os resultados devem ser analisados com cuidado, embora a tendência a maior eficiência do fíler em relação ao calcário quanto à carbonatação seja clara para 20% de adição.

c) nos ensaios de resistência à compressão, houve um efeito das adições no clínquer CLQBA. Este efeito foi verificado tanto com adição de calcário, quanto de fíler quartzoso, mas não se percebeu de forma clara uma maior eficiência de uma ou outra adição, isto é, nestas argamassas de CLQBA, calcário e fíler tiveram eficiências semelhantes;

d) fica clara a capacidade das adições, fíler e calcário, de refinarem a estrutura porosa das argamassas adicionadas. Com um dia de idade, o comportamento do calcário e do fíler é o mesmo, sendo, portanto, o efeito inicial do calcário puramente físico. Aos 91 dias de idade, a adição de calcário implicou uma redução da porosidade maior que a adição de fíler para as argamassas feitas com CLQBN. Nas argamassas feitas com CLQBA, a redução da porosidade é semelhante àquela das argamassas de CLQBN com 1 dia de idade, mas aos 91 dias de exposição, a adição de fíler causou um aumento da porosidade total quando em comparação com a adição de calcário.

Este efeito parece ser muito importante na determinação de um eventual efeito químico que o calcário possa gerar e que, por si só, teria o efeito de aumentar a carbonatação. Se o efeito fosse puramente físico, a redução da porosidade observada nas argamassas com calcário teria que se refletir obrigatoriamente na redução das profundidades carbonatadas, já que menores porosidades implicam menores coeficientes de permeabilidade ao ar. Mas não foi o observado, já que mesmo com a diminuição maior da porosidade das argamassas adicionadas com calcário em relação às adicionadas com fíler, houve uma tendência a um aumento das

profundidades carbonatadas. Ora, se mesmo com a redução da porosidade houve um aumento da carbonatação, só se pode concluir que há um efeito que não se manifesta na porosidade e que impede que a menor porosidade implique diretamente menores profundidades carbonatadas. Este pode ser o efeito químico.

e) há uma boa correlação entre os teores de portlandita e o pH das pastas. As pastas feitas com clínqueres brancos têm pH superior ao da pasta de clínquer cinza, portanto, têm maior teor de portlandita, pelo menos até os 14 dias de idade. O pH do CLQBA é maior que o do CLQBN que é maior que o do CLQCC. Praticamente não há alteração no pH quando se adiciona fíler no lugar de calcário. Portanto, pelo menos até os 14 dias de idade, o calcário e o fíler alteram igualmente o pH da solução aquosa dos poros;

f) foi detectada a presença de monocarboalumínio nas pastas não carbonatadas com adição de calcário. O monocarboalumínio foi detectado inclusive em idades muito baixas e se manteve estável pelo menos até aproximadamente 135 dias de idade, correspondendo a 91 dias de exposição ao CO₂. A formação de gibbsita (Al(OH)₃) e taumasita foi verificada, mas em apenas 3 pastas, isto é, gibbsita em pastas carbonatadas com 10 e 20% de adição de calcário e taumasita em pastas aos 28 dias sem adição de calcário.

5 CONCLUSÕES

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa foram estudadas argamassas feitas com cimentos produzidos a partir de 3 clínqueres, 2 brancos e 1 cinza. Foram utilizadas adições de um calcário calcítico (1ª e 2ª parte da pesquisas) e de um fíler quartzoso (2ª parte da pesquisa), isto é, uma areia moída uma granulometria e superfície específica semelhante a do calcário. Os teores de adição foram de 0, 5, 10 e 20%, sendo que na primeira parte do trabalho o calcário substituía o clínquer e na segunda parte o material suplementar (calcário ou fíler) era adicionado a este. A moagem do calcário foi feita conjuntamente à moagem do clínquer na primeira parte do estudo, mas foi feita de forma independente e controlada na segunda parte experimental.

Foram realizados ensaios de carbonatação e resistência à compressão e, concomitantemente, procurou-se caracterizar a microestrutura das argamassas e pastas através de ensaios de porosimetria, difração de raios-X, termogravimetria e medição do pH da solução aquosa dos poros. Fazendo a ressalva de que as conclusões aqui apresentadas referem-se somente ao trabalho experimental desenvolvido e que para transpor os resultados obtidos ao meio técnico são necessárias mais pesquisas a fim de estabelecer uma tendência generalizada sobre o comportamento de argamassas e concretos de cimento branco, pode-se concluir, fazendo uma análise conjunta de todos os resultados obtidos, que:

a) em relação à carbonatação das argamassas de cimentos brancos.

As argamassas feitas com cimentos brancos carbonataram menos do que as feitas com cimentos cinza, isto é, acarretaram uma menor profundidade carbonatada em um mesmo tempo de exposição ao CO₂. Esta afirmação é feita levando-se em consideração que a comparação entre estas argamassas foi feita baseando-se em uma superfície específica semelhante entre os 3 clínqueres pesquisados. Na prática, cimentos brancos são, em geral, mais finos que cimentos cinzas e, portanto, desenvolvem mais rapidamente a sua microestrutura, com a consequente diminuição da porosidade, permeabilidade ao ar e, por

óbvio, de suas taxas de carbonatação. Entretanto, considerando a mesma superfície específica, o cimento branco implicou taxas menores de carbonatação, conforme os resultados obtidos na segunda parte desta pesquisa (capítulo 4). No procedimento estatístico realizado (significância da diferença de médias entre grupos) com ou sem adição de calcário ou fíler, o comportamento dos cimentos brancos foi sempre superior ao cimento cinza, sendo que as argamassas feitas com cimentos produzidos com o clínquer alemão (CLQBA) foram as que apresentaram a menor carbonatação, seguida pelas argamassas feitas com o clínquer branco nacional e clínquer cinza, nesta ordem.

Muito embora não se possa fazer uma relação direta e unívoca entre estes resultados e a composição química dos clínqueres e pastas, percebe-se que este clínquer (CLQBA) é aquele que deu origem a pastas com os maiores pHs medidos, seguido pelo CLQBN e CLQCC respectivamente. Havendo indicações esparsas (mas não unânimes) na literatura de que o maior teor de portlandita (maior pH) disponível reduziria a profundidade final carbonatada, os resultados obtidos estão em perfeita consonância com a teoria da reserva alcalina, isto é, quanto maior a reserva alcalina da pasta (teor de portlandita), menor a carbonatação.

Como as superfícies específicas dos cimentos de CLQBA e CLQCC analisados na 2ª parte desta pesquisa são muito semelhantes, há possivelmente alguma influência de ordem química que tenha originado tal comportamento. É de se notar que o cimentos feitos com clínquer CLQBA, tendo maior teor de C_3S+C_2S , produziram pastas com maiores pHs e teores de portlandita. Desta forma, pode-se afirmar que o teor de $C_3S + C_2S$ tem efetivamente uma influência nas taxas de carbonatação, visto que estas são tão menores quanto maior for o pH do meio. Os cimentos de CLQBN utilizados na 2ª parte da pesquisa, embora tenham o teor mais elevado de C_3S+C_2S , têm uma superfície específica um pouco menor, o que dificulta a sua comparação com os cimentos provenientes dos outros dois clínqueres.

Deve-se notar, entretanto, que o teor de C_3A também apresenta uma boa correlação com a carbonatação, isto é, quanto maior o C_3A , menores as taxas de carbonatação, visto que os cimentos com maiores teores de C_3A foram justamente aqueles das argamassas menos carbonatadas. O cimento feito com clínquer branco alemão e sem adições teve seu C_3A estimado em 13,1%; o cimento branco feito com clínquer nacional, o que teve o segundo melhor comportamento em relação à carbonatação, teve C_3A estimado em 10,60% e o cimento feito com clínquer cinza, aquele com o pior comportamento na carbonatação, teve ser teor de C_3A estimado em apenas 2,34%. Não se encontrou justificativa para este

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

comportamento, isto é, o motivo pelo qual clínqueres com maior taxa de C_3A redundaram em pastas com maior pH. Possivelmente o efeito está mais ligado ao teor de $C_3S + C_2S$ e, portanto, ao teor potencial de portlandita das pastas, do que a eventuais produtos formados pela hidratação do C_3A .

b) Quanto ao efeito do calcário.

Há duas conclusões quanto ao efeito do calcário.

b1) Quando o calcário substitui parte do clínquer (capítulo 3) ele efetivamente melhora o comportamento das argamassas, tanto em relação à carbonatação, quanto em relação à resistência à compressão. O comportamento típico da adição calcária, quando em substituição ao clínquer, se manifesta em um gráfico em forma de cachimbo, isto é, a substituição de 5% de clínquer por calcário melhora as características do cimento, a substituição de 10% de clínquer torna as características da argamassa produzida similares aquelas da argamassa sem adição e, somente a partir de uma adição de 20% de calcário, ocorre uma queda no nível de desempenho da argamassa para ambas as propriedades estudadas. Dito de outra forma, o calcário consegue compensar um aumento de até 10% da relação água/clínquer pelo efeito, possivelmente físico e/ou químico, que impõe à argamassa, possibilitando, portanto, que o percentual de substituição de clínquer por calcário seja facilmente de até 10%. A queda do desempenho a partir de 20% de substituição não se mostrou acentuada, podendo, eventualmente, ser compensada com o aumento do consumo de cimento no caso de teores desta ordem de substituição.

Entretanto, embora o efeito do calcário seja evidente, não se pode creditar somente a este a melhora no desempenho quando em substituição ao clínquer. Percebe-se, pelos resultados conjugados dos capítulos 3 e 4, que a superfície específica de toda a mistura, e não somente a do calcário, tem importante influência sobre o comportamento das argamassas. Conclui-se isto especialmente pela observação do comportamento das argamassas feitas com clínquer cinza na primeira parte da pesquisa. Por coincidência, já que nesta etapa a superfície específica dos cimentos não era controlada, 3 cimentos com diferentes teores de adição tiveram superfícies específicas quase idênticas e comportamentos semelhantes em relação a ambas as propriedades nos 91 dias. Fosse o efeito do calcário exclusivamente devido à nucleação heterogênea ou a alguma reação química secundária, tal comportamento não

deveria ocorrer, sendo a adição igualmente eficiente tanto quanto co-moida com o clínquer, quanto quando adicionada a este após a moagem.

b2) Esta observação é corroborada pela segunda parte experimental, onde as superfícies específicas dos cimentos eram aproximadas. Note-se que o comportamento positivo da adição não se fez notar em muitas séries, já que neste caso o efeito da adição estava, em tese, dissociado do efeito do aumento da finura. Assim sendo, pode-se concluir que o efeito da adição se dá tanto por ter ela algum efeito físico ou químico quanto por induzir um aumento da superfície específica do cimento, seja porque a própria adição geralmente atinge diâmetros menores que o clínquer quando com ele é comoida, seja por melhorar a moabilidade da mistura, fazendo com que todo o material moído (clínquer + calcário) atinja diâmetros médios inferiores.

Talvez seja este o motivo de existirem recomendações esparsas no meio técnico a respeito da necessidade de comoagem do clínquer e do calcário. Este viria a potencializar o efeito daquele, visto que reduziria a sua granulometria, ao mesmo tempo fornecendo pontos adicionais de nucleação, isto é, atuando como fíler propriamente dito. O calcário apresenta, portanto, 2 efeitos físicos distintos: o de fíler e o de facilitador do processo de moagem do clínquer.

c) quanto ao tipo de efeito do calcário no cimento

Uma das questões mais importantes que o trabalho procura levantar é a natureza da atuação da adição calcária em cimentos brancos. A dúvida reside em se o efeito causado pela adição tem origem somente física ao fornecer novos pontos de nucleação para o desenvolvimento de compostos hidratados adicionais ou se o efeito é também (ou somente) químico. O trabalho mostrou evidências contraditórias em relação a ambos efeitos.

Levando-se em consideração somente teores elevados de adição, parece haver um efeito diferenciado entre o fíler quartzoso e o calcário. Este, mesmo sendo um pouco mais fino, implicou profundidades carbonatadas maiores nos clínqueres cinza e branco alemão (CLQCC e CLQBA). Nas argamassas de clínquer nacional a diferença entre fíler e calcário na carbonatação não são significantes. Como houve, portanto, piora na carbonatação com a utilização de calcário, esperar-se-ia um aumento da porosidade destas argamassas, mas isto não foi observado. O que se percebeu foi inclusive uma maior redução da porosidade das argamassas adicionadas com calcário do que com fíler, o que já era o esperado, visto ser o

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

calcário um pouco mais fino que o fíler. Se houve uma redução da porosidade, mas um aumento da carbonatação em relação às argamassas com fíler, conclui-se que deve haver um efeito químico que resulte nesta piora, efeito este que deve estar ligado a algum tipo de reação química imposta pelo calcário.

Entretanto, na maior parte dos ensaios (resistência à compressão aos 28 dias, carbonatação com teores menores de adição) não se conseguiu provar a existência de diferença significativa entre as propriedades estudadas. A procura por algum composto que pudesse indicar alguma reação química importante do calcário indicou apenas a presença de monocarboaluminato na região não carbonatada de argamassas de cimento branco nacional. Entretanto, não foi encontrada na literatura a forma como este composto pudesse influenciar (se é que há alguma influência) as taxas de carbonatação das argamassas.

Pode-se, portanto, perceber que se há alguma diferença no efeito do calcário e do fíler, indicando um eventual efeito químico desta adição, ele só se manifestou com teores elevados de adição calcária, isto é, 20%. Isto significa dizer que se há efetivamente algum efeito químico do calcário, ele deve ser muito pequeno, uma vez que se manifesta nos ensaios macroestruturais apenas com elevados teores de utilização do calcário.

5.2. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Os limites desta pesquisa e as dúvidas surgidas que não puderam ser solucionados remetem a sugestões para trabalhos futuros. Dentre estas podem-se citar:

- análise da influência de cada parcela de cimentos compostos (calcário e clínquer) sobre as propriedades do cimento e dos produtos com ele produzidos;
- análise da influência do C_3A na carbonatação de cimentos compostos;
- estudo sobre os produtos formados pela reação do calcário quando em meios fortemente alcalinos e seu mecanismo de atuação nas propriedades das pastas de cimento endurecidas;
- influência da microfissuração induzida na preparação de amostras nos resultados da carbonatação;
- influência do formato das partículas de adição calcária nas propriedades de produtos cimentícios;

6. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12989**: cimento portland branco. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR NM 23**: cimento portland e outros materiais em pó: determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 11578**: cimento portland composto. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5742**: análise química de cimento portland: processos de arbitragem para determinação de dióxido de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR 7215**: cimento portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR NM 76**: cimento portland: determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

_____. **NBR 5743**: análise química de cimento portland: determinação de perda ao fogo: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 5744**: análise química de cimento portland: determinação de resíduo insolúvel: método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Manual of concrete practice**: part 1. Michigan: Materials and General Properties of Concrete, Committee 222, 1991.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual book of ASTM Standards**: designation: C 150 -97a: standard specification for portland cement. 1998, v. 14.02.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: PINI, 1992.

AFPC - AFREM. Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau. In: COMPTE-RENDU DES JOURNEES TECHNIQUES DE L'AFPC-AFREM, DURABILITE DES BETONS, METHODES RECOMMANDEES POUR LA MESURE DES GRANDEURS ASSOCIEES A LA DURABILITE, AFPC-AFREM, 1997, Toulouse, p. 121-124.

BARNEYBACK, R.S.; DIAMOND, S. Expression an analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**. v.11, n.2, p.279-285, mar 1981.

BAROGHEL-BOUNY, V. **Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons - Méthodes analyse, interprétations**. Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.

BOGUE, R. H. Studies on the constitution of portland cement clinker. In: 3RD INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMISTRY OF CEMENT. 1952, London. Cement and Concrete Association, London, 1952. 184-215 p.

BONAVETTI, V.L , et al. Study on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements, **Cement and Concrete Research**, v.31, n.6, p.853-859, mai 2001

CASTEL, A. et al. La microfissuration superficielle a-t-elle une influence sur la profondeur de carbonatation des bétons? **Revue Française de Génie Civil** : Transferts dans les bétons et durabilité., v. 5, n. 2-3, p. 231-248, 2001.

CASTELLOTE, M. et al. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations. **Materials and Structures**, v. 42, n. 4, p. 515-525, 2009.

CATINAUD, S, et al. Influence of limestone addition on calcium leaching mechanisms in cement-based materials, **Cement and Concrete Research** v. 30, n.12, 1961-1968, dez 2000.

CHAUSSANT, T. Analyse des mécanismes de carbonatation du béton. In: COMPTES-RENDU DES JOURNÉES TECHNIQUES - AFPC-AFREM DURABILITE DES BETONS, METHODES RECOMMANDEES POUR LA MESURE DES GRANDEURS ASSOCIEES A LA DURABILITE. 1997, Toulouse.

CHEN, S. et al. Carbonation depth prediction of fly ash concrete subjected to 2-and 3-dimensional CO₂ attack. **Frontiers of Architecture and Civil Engineering in China**, v. 2, n. 4, p. 395-400, 2008.

CIB W 80/RILEM 71-PSL. **Prediction of service life of building materials and components**. Rotterdam, 1983.

CYR, M. Mineral admixtures in mortars: quantification of the physical effects of inert material on short-term hydration , **Cement and Concrete Research**, v. 35 , n. 4, 719-730, abr 2005.

DHIR, R.K. et al. Evaluation of portland limestone cements for use in concrete construction. **Materials and structures**, v. 40, n. 5. p. 459-473. jun 2007

DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**, v.30, n.2, p.3-15. 2003. Disponível em: www.pesquisasemgeociencias.ufrgs.br/arquivos/pesquisa1.pdf. Acesso em 06 fev. 2009.

DUCHESNE, J. BÉRUBÉ, M.A. Evaluation of the validity of the pore solutions of cement-flyash pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 11, n. 3, p.383-394, mai 1981

DWECK, L. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermodynamica Acta**, n. 346, p. 305-313, mar 2000

ESPING, O Effect of limestone filler BET(H₂O)-area on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete, **Cement and Concrete Research** v.38, n. 7, p. 938-944, jul 2008.

FIFIELD, F.W.; HAINES, P. J. **Environmental analytical chemistry** 2nd ed. Oxford: Blackwell, 2000.

FLORENCIO, R. V. S. ; SELMO, S. M. S. **Estudo comparativo de granulometria a laser para finos da reciclagem de resíduos de construção e demolição**. In: 17º CBECIMAT -

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. 2006, Foz do Iguaçu, Brasil. Anais do 17º CBECIMAT. Foz do Iguaçu. 2006. p. 2161-2172.

GALLIAS, J.L. et al. The effect of fine mineral admixtures on water requirement of cement pastes, **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1543-1549, out 2000.

GERVAIS, C. et al. The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 119-131, jan 2004.

GOBBO, L.A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento Rietveld**. 2003. 157p. Dissertação de mestrado, USP, São Paulo, 2003.

GOBBO, L.A., et al. Comparison between wet chemical analysis and Rietveld method quantification in white cement samples. IN: 12TH CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT 2007, Montreal.

GÓMEZ DE LA TORRE, M. A. **Estudio de cementos y materiales relacionados por el método de Rietveld**. 2003. 307p. Tese de doutorado. Universidade de Málaga, Málaga, 2003.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research, National Bureau of Standards**, v. 81a, p. 89-96, 1977.

GROVES, G. W., ROADWAY, D. I., RICHARDSON, I. G. Microcrystalline calcium hydroxide in pozzalanic cement pastes. **Advanced Cement Research**, v. 3, n. 117. 1990.

GUTTERIDGE, W. On the dissolution of the interstitial phases in portland cement. **Cement and Concrete Research**. v. 9 n. 3. p 319-324, mai 1979.

HAMAD, B. S. Investigations of chemical and physical properties of white cement. **Advanced Cement Based Materials**. v. 2. n. 4. p. 161-167. jul 1995.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**, São Paulo: IPT, 150 PINI, 1986.

HIDALGO, A. et al. Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 9, p. 3101-3111, 2008.

HINRICHS, R. **Difração de raios X**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007. Apostila da disciplina Técnicas Analíticas IG-UFRGS.

HYVERT, N. **Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton**. 2009. 228 p. Tese de doutorado. Universidade Paul Sabatier, Toulouse, 2009.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. 318f. Tese. (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HOUST, Y.; WITTMANN, F.H. Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation, **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 12, p. 1923–1930, dez 2002.

HOUST, Y. F.; SADOUKI, H.; WITTMANN, F. H. Influence of aggregate concentration on the diffusion of CO₂ and O₂. In: INTERFACES IN CEMENTITIOUS COMPOSITES by RILEM International Conference, 1992, Toulouse. **Proceedings...** Toulouse, RILEM Proceedings 18, 1993.

INGRAM, K. D. A review of limestone additions to Portland cement and concrete, **Cement and Concrete Composites**, v. 13, n. 3, p. 165–170, 1991.

ISAIA, G. C. **Carbonatação do concreto**: uma revisão. Santa Maria: Departamento de Estruturas e Construção Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 1999.

_____. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho**: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. 1995, 256 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars, **ACI Materials Journal**, v. 99, n. 3, p. 138 – 142, 2002.

KAKALI, G. et al. Hydration products of C₃A, C₃S and portland cement in the presence of CaCO₃, **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 7, p. 1073-1077, jul 2000.

KAZMIERCZAK, C. S. **Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação**. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KIRCHEIM, A. P. **Concreto de cimento Portland branco estrutural**: avaliação da carbonatação e absorção capilar. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

_____. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico**: análise da hidratação in situ e produtos formados. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

KLIMESCH, D.; RAY, A.; SLOANE, B. Autoclaved cement-quartz pastes: the effects on chemical and physical properties when using ground quartz with different surface áreas: part I: quartz of wide particle size distribution. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 9, p. 1399-1408, set 1996.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação de concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa**. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

KUZEL, H. J.; PÖLLMANN, H.. Hydration of C₃A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 5, p. 885-895. set 1991.

LAWRENCE, P. et al. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration, **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, dez 2003.

LEA, F. M. **The chemistry of cement and concrete**. Great Britain: Edward Arnould, 1970.

LIVESEY, P. Strength characteristics of portland-limestone cements, **Construction and Building Materials**, v. 5, n. , p. 147–150, set 1991.

MASSAZZA, F.; DAIMON, M. **Chemistry of hydration of cements and cementitious cements**, In: 9TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 1992, New Dehli, Índia. **Proceedings...** 1992. p. 383-446.

MATSCHER, T. et al. The role of calcium carbonate on cement hydration, **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551-558, abr 2007.

MATSCHER, T.; GLASSER, F. P. **Interactions between portland cement and carbon dioxide**, In: 12TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 2007, Montreal. **Proceedings...**2007, p. TH3-13.4

MEHTA, P. K; MONTEIRO, J. P. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994.

MEYER, A. Investigations on the carbonation of concrete. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 5., 1968. Tokyo. **Proceedings...** Tokyo: (Supplementary Paper III – 52). v. III, Tokyo, 1969. p.394-401.

MIKANOVIC, L.; JOLICOEUR, C. Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes, **Cement and Concrete Research**, v.38, n. 7, p. 907-919, jul 2008.

MITRE, M.; BARBOSA, P.; HELENE, P. R. L. Influência do traço na carbonatação de concretos, argamassas e pastas. **Revista Ibracon**, Ano X, n, 31. outubro/dezembro 2002.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997.

OPOCZKY, L. Fine grinding and agglomeration of silicates, **Powder Technology**, v. 17, n.1, p. 1-7. mai-jun 1977.

_____. Grinding technical questions of producing composite cements. **International Journal of Mineral Proceedings**, v. 44-45, p. 345-404, mar 1996.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. **ACI Materials Journal**, n. 88, p. 363-373, 1991

PARROT, L.J. Some effects of cement and curing upon carbonation and reinforcement corrosion in concrete. **Materials and Structures**, v. 29, n. 3, Abr 1996.

PARROTT, L. A review of carbonation in reinforced concrete. Wexham Springs: Cement and Concrete Association, 1987.

PAULETTI, C. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição**. Tese (doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. **Ambiente Construído**, v. 7, n. 4, p. 7-20, 2007.

PÊRA, J, et al. Influence of finely ground limestone on cement hydration, **Cement and Concrete Research**, v.21, n. 2, p. 99-105, abr 1999.

PETER, M. et al. Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1385-1393, dez 2008.

REARDON, E.J.; FAGAN, R. The calcite portlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at high pH, **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 3, p. 327-335, mar 2000.

REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D'ESSAIS ET MATERIAUX. CPC-18: measurement of hardened concrete carbonation depth: (RILEM Recommendations CPC-18). **Materials and Structures**, [s. n.], p. 453-455, 1988.

_____. TC 116-PCD: Permeability of concrete as a criterion of its durability: tests for gas permeability of concrete. (RILEM Recommendation TC 116-PCD). **Materials and Structures**, v. 32, p. 174-179, Abr 1999.

ROUGEAU, P. Les résultats d'essais croisés AFREM: "Essai de carbonatation accélérée". In: COMPTES-RENDU DES JOURNEES TECHNIQUES - AFPC-AFREM DURABILITE DES BETONS, METHODES RECOMMANDEES POUR LA MESURE DES GRANDEURS ASSOCIEES A LA DURABILITE. 1997, Toulouse. **Anais...** Toulouse, 1997, p. 87-103.

ROTHSTEIN, D. et al. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, na Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. **Cement and Concrete Research**. v. 32, n. 10, p. 1663-1671, out 2002.

SAETTA, A. V.; SCHREFLER, B. A.; VITALIANI, R. V. 2 - D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1703-1712, dez 1995.

SALVASTANO JUNIOR, H. **Zona de transição entre fibras e pasta de cimento portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito**. 1992. 209f. Teses (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA, P. F. A. **Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana**. São Paulo: Pini, 1995. 152p

SILVA, V. M. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas executados com e sem adição de sílica ativa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SMOLCZYK, H. G. Physical and chemical phenomena of carbonation. In: RILEM COLLOQUIUM ON CARBONATION OF CONCRETE. **Anais...**, Atenas: 1976. [s Ed] Paper 1.1. p.10.

SOUZA, V. C. et al. The influence of mineralogical, chemical and physical properties on grindability of commercial clinkers with high MgO level. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8-9, p. 1119-1125, ago 2008.

STEPKOWSKA, E. T. et al. Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 73, n. 1, p. 247-269, 2003.

STEPKOWSKA, E.; AVILES, M.; BLANES, J.; PEREZ-RODRIGUEZ, J. Gradual transformation of Ca(OH)₂ into CaCO₃ on cement hydration. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 1, p. 189-198, 2007.

STÜMER, S.; MÜLLER, A.; STARK, J. Hydration of C₃A and C₂(A,F): separated from sulphate-resisting and white portland cement under conditions of normal hardening and heat treatment. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 3, p. 503-513, jan 1994.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997.

THIÉRY, M. **Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons** - prise en compte des effets cinétiques et de l'état hydrique. 2005. 347 f. Tese de doutorado. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2005.

THIÉRY, M. et al. A prediction model for concrete carbonation based on coupled CO₂-H₂O-ions transfers and chemical reactions. In: TT1-58, Lyon. **Anais...**Lyon: 2005.

TOPÇU, I. Effect of the use of mineral filler on the properties of concrete, **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 7, p. 1071-1075, jul 2003.

TSIVILIS, S ET AL - A study on the intergrinding of clinker and limestone, **Minerals Engineering**, v. 12, n.7, p. 837-840, jul 1999.

_____. An analysis of the properties of portland limestone cements and concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 24, n. 3-4, p. 371-378, jun/ago 2002.

_____. A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements- **Cement and Concrete Composites**, v. 21, n. 2, p 107-116, abr 1999.

_____. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar, **Cement and Concrete Research** v. 30, n. 10, p. 1679-1683, out 2000.

_____. The permeability of portland limestone cement concrete. **Cement and Concrete Research** v. 33, n. 9, p. 1465-1471, set 2003.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**. 1982. Tese de doutorado. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.

VAGHETTI, M. A. O. **Efeito da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado em

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Engenharia Civil), Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, 1999.

VIKAN, H. et al. – Correlating cement characteristics with rheology of paste **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 11, p. 1502-1511, nov 2007.

VUK, T. et al. The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement, **Cement and Concrete Research**, v.31, n. 1, p. 135–139, jan 2001.

WOLF, J. **Estudo sobre a durabilidade de concretos de alta resistência com adições de microssílica**. 1991. 145f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

WOLF, J.; DAL MOLIN, D. C. C. Carbonatação de argamassas e concretos: Fatores intervenientes. In: SIMPÓSIO SOBRE PATOLOGIA DAS EDIFICAÇÕES: PREVENÇÃO E RECUPERAÇÃO. **Anais...**Porto Alegre, 1989. p.118-133.

YAHIA, A. et al. Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler effect of powder content and WC ratio. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 3, p.532-539, mar 2005.

**Apêndice A- Profundidades carbonatadas e resistências à compressão
referentes ao capítulo 3**

PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO
Fase 1 – Série 1
28 dias

Argamassa	1		2		3		4	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	4.63	4.34	4.05	2.58	4.55	3.07	6.54	5.44
	6.25	3.54	2.82	3.00	5.23	3.59	5.85	5.78
	3.99	4.92	2.68	3.34	4.20	4.29	5.57	5.65
Média	4.61		3.08		4.16		5.81	
CP 2	4.92	3.41	4.88	2.90	4.09	5.77	6.04	6.25
	3.92	6.99	3.39	4.64	4.72	5.50	5.84	5.65
	4.35	4.92	3.92	3.35	4.46	3.54	5.40	5.53
Média	4.75		3.85		4.68		5.79	
CP 3	4.82	4.57	4.64	2.81	4.24	4.92	6.37	6.47
	5.93	4.08	3.71	2.50	4.75	4.42	4.92	5.93
	6.65	3.69	3.29	3.59	3.33	5.64	5.28	5.09
Média	4.96		3.42		4.55		5.68	
Média final	4.77		3.45		4.46		5.76	
Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	6.20	5.30	5.20	6.69	6.80	8.40	6.90	8.30
	4.00	4.10	4.40	5.39	7.90	5.60	7.00	6.40
	3.80	4.00	5.06	5.61	7.90	5.50	7.10	6.40
Média	4.57		5.39		7.02		7.02	
CP 2	3.80	5.40	5.70	4.52	5.40	6.70	6.40	5.20
	3.30	5.40	4.64	4.85	6.40	6.00	6.40	5.20
	4.20	4.80	3.77	5.61	5.90	5.10	6.40	5.20
Média	4.48		4.85		5.92		5.80	
CP 3	3.50	4.70	5.36	5.09	5.20	6.20	5.70	6.70
	3.10	3.60	3.88	5.78	5.60	6.60	5.70	6.70
	3.20	3.63	3.66	5.58	6.30	6.60	5.70	7.30
Média	3.62		4.89		6.08		6.30	
Média final	4.22		5.04		6.34		6.37	

Argamassa	9		10		11		12	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	7.28	7.35	4.93	5.90	6.23	6.95	5.19	5.38
	5.74	6.68	5.96	5.06	2.71	7.13	6.96	5.70
	5.34	6.05	5.49	4.88	4.28	7.20	6.39	4.23
Média	6.41		5.37		5.75		5.64	
CP 2	6.65	6.84	5.93	4.90	5.83	5.51	4.79	6.09
	5.05	6.16	4.48	3.89	5.56	7.15	4.39	4.24
	5.20	5.75	4.66	4.53	5.20	6.15	5.75	7.19
Média	5.94		4.73		5.90		5.41	
Média final	6.17		5.05		5.83		5.53	

91 dias

Argamassa	1		2		3		4	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	6.80	8.50	5.60	6.20	7.88	7.05	10.56	9.94
	6.30	6.70	5.70	4.80	5.47	6.65	10.88	10.09
	6.90	6.20	5.70	4.60	4.50	7.71	10.37	12.91
Média	6.90		5.43		6.54		10.79	
CP 2	8.00	6.00	5.00	4.90	7.07	7.25	11.02	11.29
	6.00	6.00	4.10	6.10	6.96	5.43	9.47	9.79
	5.50	5.00	4.10	7.30	6.89	3.87	8.48	9.03
Média	6.08		5.25		6.25		9.85	
CP 3	6.30	6.00	7.00	5.50	8.17	8.74	9.75	10.22
	5.20	6.00	5.30	5.00	7.17	5.87	9.92	9.44
	4.10	5.80	4.30	5.20	7.28	4.11	9.13	10.51
Média	5.57		5.38		6.89		9.83	
Média final	6.18		5.36		6.56		10.16	

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	5.78	5.84	8.18	7.08	6.16	7.72	8.08	7.97
	5.20	5.60	6.57	6.83	5.74	7.09	7.57	8.32
	5.89	6.23	6.20	7.32	5.27	6.22	8.18	8.00
Média	5.76		7.03		6.37		8.02	
CP 2	5.89	6.84	7.72	6.67	5.45	7.21	7.58	8.15
	5.31	5.55	6.27	6.80	6.08	6.75	8.66	7.19
	5.21	5.33	4.67	5.37	5.40	5.84	8.58	7.24
Média	5.69		6.25		6.12		7.90	
CP 3	6.09	6.21	7.02	8.21	6.89	6.86	7.48	8.43
	6.37	5.32	7.00	6.86	7.40	4.93	7.58	7.12
	6.30	5.21	7.18	6.16	5.20	5.26	7.17	7.25
Média	5.92		7.07		6.09		7.51	
Média final	5.79		6.78		6.19		7.81	

Argamassa	9		10		11		12	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	7.37	7.31	6.79	7.24	4.03	8.50	6.86	5.51
	7.09	6.00	5.02	4.57	5.90	5.85	6.38	5.42
	7.17	5.40	4.81	7.41	6.03	5.49	5.80	6.29
Média	6.72		5.97		5.97		6.04	
CP 2	7.10	5.96	4.24	4.92	6.66	6.03	7.08	6.77
	5.86	7.21	6.28	5.85	7.88	5.90	4.31	6.67
	6.37	5.99	3.92	6.34	7.67	8.50	3.97	6.26
Média	6.42		5.26		7.11		5.84	
CP 3	6.65	7.78	6.34	3.61	8.06	7.46	6.48	6.52
	8.51	6.78	5.37	3.28	6.42	7.25	8.24	6.07
	8.83	7.58	5.22	3.08	5.23	7.20	7.75	8.07
Média	7.69		4.48		6.94		7.19	
Média final	6.94		5.24		6.67		6.36	

PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO
Fase 1 – Série 2
 28 dias

Argamassa	1		2		3		4	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	3.41	3.93	3.01	3.47	4.48	3.85	4.32	3.01
	3.04	5.04	2.23	2.71	4.68	3.23	4.16	2.37
	2.63	4.06	3.67	1.87	3.57	3.83	4.16	1.71
Média	3.69		2.83		3.94		3.29	
CP 2	3.16	3.67	3.03	3.41	4.08	3.40	4.32	4.61
	5.48	3.38	3.25	2.41	3.60	2.90	4.52	3.82
	3.06	3.28	2.04	1.66	3.85	3.35	4.51	3.24
Média	3.67		2.63		3.53		4.17	
Média final	3.68		2.73		3.74		3.73	

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	3.24	3.97	4.48	4.62	5.14	4.94	4.83	6.22
	3.75	3.96	4.02	4.99	5.69	5.27	6.10	5.31
	3.61	3.72	4.41	3.68	5.13	3.74	4.97	5.57
Média	3.71		4.37		4.99		5.50	
CP 2	5.31	4.39	4.55	4.04	4.43	5.51	5.68	5.48
	4.11	3.62	5.61	3.28	4.72	5.39	5.05	4.90
	4.02	4.55	4.88	2.68	3.76	4.97	4.89	5.19
Média	4.33		4.17		4.80		5.20	
Média final	4.02		4.27		4.89		5.35	

Argamassa	9		10		11		12	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	5.82	5.88	3.94	4.72	4.98	5.56	4.15	4.30
	4.59	5.34	4.77	4.05	2.17	5.70	5.57	4.56
	4.27	4.84	4.39	3.90	3.42	5.76	5.11	3.38
Média	5.12		4.30		4.60		4.51	
CP 2	5.32	5.47	4.74	3.92	4.66	4.41	3.83	4.87
	3.24	4.93	3.58	3.11	4.45	5.72	4.51	3.39
	5.50	4.20	3.73	3.62	4.16	4.92	4.60	5.75
Média	4.78		3.78		4.72		4.49	
Média final	4.95		4.04		4.66		4.50	

91 dias

Argamassa	1		2		3		4	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	4.10	3.50	4.80	2.80	7.00	5.00	6.70	4.80
	3.10	3.40	3.60	3.50	5.50	5.60	5.00	4.30
	3.70	4.20	4.00	4.10	7.50	5.60	5.70	4.30
Média	3.67		3.80		6.03		5.13	
CP 2	3.50	2.70	3.10	2.60	7.10	6.60	6.10	6.00
	3.90	2.50	3.30	2.80	5.10	5.60	6.70	5.20
	3.70	2.80	3.00	3.00	5.00	5.00	5.50	5.50
Média	3.18		2.97		5.73		5.83	
CP 3	5.00	4.20	4.40	4.50	5.60	5.60	5.30	5.50
	4.40	4.30	4.20	4.70	4.80	4.70	5.70	5.30
	4.20	4.40	3.60	3.30	5.20	4.70	6.30	5.40
Média	4.42		4.12		5.10		5.58	
Média final	3.76		3.63		5.62		5.52	

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	6.40	6.40	6.70	6.00	6.70	7.40	8.00	8.60
	6.70	6.40	7.00	6.00	7.20	7.00	9.40	8.00
	7.10	7.00	5.20	6.10	6.00	5.90	9.70	7.70
Média	6.67		6.17		6.70		8.57	
CP 2	6.10	5.00	6.20	5.50	7.30	7.20	8.10	8.50
	6.70	5.10	6.80	7.10	7.50	7.30	7.70	7.80
	6.00	6.20	6.90	6.40	7.40	7.40	8.30	7.70
Média	5.85		6.48		7.35		8.02	
CP 3	6.20	6.10	6.30	5.50	6.80	6.70	7.70	8.50
	6.20	6.20	5.60	6.10	6.60	6.70	7.70	9.60
	6.50	6.30	6.90	5.70	7.70	7.40	7.80	9.60
Média	6.25		6.02		6.98		8.48	
Média final	6.26		6.22		7.01		8.36	

Argamassa	9		10		11		12	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	7.20	6.30	7.40	6.60	8.50	9.20	6.70	7.70
	7.60	8.40	6.50	5.70	7.50	7.20	8.10	6.50
	7.20	7.00	8.40	5.00	7.90	7.10	9.90	7.50
Média	7.28		6.60		7.90		7.73	
CP 2	8.20	8.60	6.30	6.50	7.10	7.60	6.60	7.10
	7.20	7.10	7.70	5.00	6.00	6.00	8.20	6.50
	7.20	8.30	6.70	6.10	8.00	7.00	7.00	5.50
Média	7.77		6.38		6.95		6.82	
CP 3	6.70	9.00	6.00	6.40	8.00	6.00	6.60	8.90
	7.20	6.00	6.80	6.10	6.20	6.90	6.00	7.60
	6.30	7.90	6.50	6.50	6.10	8.90	6.60	6.30
Média	7.18		6.38		7.02		7.00	
Média final	7.41		6.46		7.29		7.18	

Tabela 3.19 – Análise da significância da diferença entre médias da profundidade carbonatada entre argamassas feitas com o CLQBN – Séries 1 e 2 aos 28 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somados dos Quadrados		Graus de Liberdade		Quadrado Médio		Quociente - F		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Entre Grupos	48,7416	8,74057	3	3	16,2472	2,91352	26,42	5,03	0,0000	0,0044
Intra Grupos	41,8124	25,4624	68	44	0,61488	0,57869				
Total Corrigido	90,5540	34,2029	71	47						

Tabela 3.20 – Análise da significância da diferença entre médias da profundidade carbonatada entre argamassas feitas com o CLQBN – Séries 1 e 2 aos 91 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somados dos Quadrados		Graus de Liberdade		Quadrado Médio		Quociente - F		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Entre Grupos	243,12	63,3678	3	3	81,0399	21,1226	68,01	39	0,0000	0,0000
Intra Grupos	81,0238	36,8322	68	68	1,19153	0,54165				
Total Corrigido	324,143	100,2	71	71						

Tabela 3.21 – Análise da significância da diferença entre médias da profundidade carbonatada entre argamassas feitas com o CLQCC – Séries 1 e 2 aos 28 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somados dos Quadrados		Graus de Liberdade		Quadrado Médio		Quociente - F		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2

Entre Grupos	59,416	13,0307	3	3	19,8053	4,34356	26,48	11,28	0,0000	0,0000
Intra Grupos	50,8527	16,9453	68	44	0,747834	0,38512				
Total Corrigido	110,269	29,9759	71	47						

Tabela 3.22 – Análise da significância da diferença entre médias da profundidade carbonatada entre argamassas feitas com o CLQCC – Séries 1 e 2 aos 91 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somadas dos		Graus de		Quadrado Médio		Quociente -		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Entre Grupos	41,6323	53,8333	3	3	13,8774	17,9444	27,59	50,64	0,0000	0,0000
Intra Grupos	34,2066	24,0978	68	68	0,503038	0,354379				
Total Corrigido	75,8389	77,9311	71	71						

Tabela 3.23 – Análise da significância da diferença entre médias da profundidade carbonatada entre argamassas feitas com o CLQBA – Séries 1 e 2 aos 28 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somadas dos		Graus de		Quadrado Médio		Quociente -		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Entre Grupos	8,15814	5,64307	3	3	2,71938	1,88102	2,83	2,84	0,0493	0,0488
Intra Grupos	42,3062	29,1723	44	44	0,961504	0,663007				
Total Corrigido	50,4643	34,8154	47	47						

Tabela 3.24 – Análise da significância da diferença entre médias da profundidade carbonatada entre argamassas feitas com o CLQBA – Séries 1 e 2 aos 91 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somados dos Quadrados		Graus de Liberdade		Quadrado Médio		Quociente - F		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Entre Grupos	30,2376	10,4815	3	3	10,0792	3,49384	7,53	3,47	0,0002	0,0209
Intra Grupos	90,9682	68,545	68	68	11,33777	1,00801				
Total Corrigido	121,206	79,0265	71	71						

Tabela 3.17 Carbonatação aos 28 dias - Grupos homogêneos definidos pela análise da significância entre diferença de médias observadas

Clínquer		CLQBN				CLQCC				CLQBA			
Séries		S1		S2		S1		S2		S1		S2	
CALCÁRIO (%)	0	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	5	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	10	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Tabela 3.18 Carbonatação aos 91 dias - Grupos homogêneos definidos pela análise da significância entre diferença de médias observadas

Clínquer		CLQBN				CLQCC				CLQBA			
Séries		S1		S2		S1		S2		S1		S2	
CALCÁRIO (%)	0	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	5	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	10	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Argamassa	Traço	Idade	f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	f ₅	f ₆	f _{máximo}	f _{médio}	s	Var
1	1:1,88	7	18,83	20,47	20,63	19,53	20,52	21,90	21,90	20,31	1,05	1,10
		28	37,99	22,26	39,44	38,84	39,90	37,43	39,90	35,98	6,78	45,98
		91	57,04	52,05	57,96	56,38	56,63	57,19	57,96	56,21	2,11	4,44
2	1:2,25	7	26,64	27,27	30,66	28,80	33,69	33,56	33,69	30,10	3,06	9,37
		28	27,58	33,21	32,75	33,66	30,15	30,51	33,66	31,31	2,33	5,42
		91	59,54	61,83	62,13	59,79	60,25	59,23	62,13	60,46	1,23	1,50
3	1:2,20	7	19,07	21,54	20,96	22,43	21,77		22,43	21,15	1,28	1,63
		28	30,05	33,49	32,80	30,51	32,44	33,16	33,49	32,08	1,44	2,08
		91	47,87	48,89	51,44	37,18	57,19	55,36	57,19	49,66	7,1	50,38
4	1:2,35	7	25,39	15,84	24,75	28,09	26,59		28,09	24,13	4,81	23,11
		28	26,23	35,65	39,47	33,36	32,59	35,40	39,47	33,78	4,41	19,42
		91	43,60	43,85	44,61	46,50	43,65	43,14	46,50	44,23	1,21	1,47

CLQBN – Fase 1 Série 1 – 28 dias de exposição

Argamassa	Traço	Idade	f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	f ₅	f ₆	f _{máximo}	f _{médio}	s	Var
5	1:1,88	7	23,33	20,91	15,92	29,13	15,23	26,28	29,13	21,80	5,56	30,93
		28	39,88	44,51	44,56	40,39	41,35	43,65	44,56	42,39	2,11	4,43
		91	51,13	50,17					51,13	50,65	0,68	0,46
6	1:2,25	7	50,37	52,10	49,71	52,81	50,88	49,25	52,81	50,85	1,38	1,90
		28	35,60	36,36	37,28	35,55	36,01	36,72	37,28	36,25	0,67	0,45
		91										
7	1:2,20	7	30,91	28,21	26,89	29,39	31,22	29,64	31,22	29,38	1,63	2,67
		28	34,63	38,55	36,52	37,59	39,22	37,43	39,22	37,32	1,62	2,62
		91	47,98	52,25	51,69	51,13	52,97	51,03	52,97	51,18	1,72	2,97
8	1:2,35	7	24,62	24,09	26,53	25,65	23,53	25,16	26,53	24,93	1,09	1,18
		28	27,55	28,67	25,62	27,55	27,35	26,38	28,67	27,19	1,06	1,12
		91	39,93	39,37	33,46	37,38	36,72	35,09	39,93	36,99	2,47	6,12

CLQCC – Fase 1 Série 1 – 28 dias de exposição

Argamassa	Traço	Idade	f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	f ₅	f ₆	f _{máximo}	f _{médio}	s	Var
9	1:1,88	7	26,69	24,75	21,54	25,77	26,18	25,36	26,69	25,05	1,84	3,40
		28	31,88	34,28	36,16	36,31	34,89	21,54	36,31	32,51	5,61	31,46
		91	48,03	51,59	49,10	39,93	51,08	51,74	51,74	48,58	4,49	20,14
10	1:2,25	7	30,40	32,70	26,28	22,56	33,97	35,24	35,24	30,19	4,89	23,93
		28	40,85	41,61	40,18	36,57	41,41	42,32	42,32	40,49	2,05	4,21
		91	51,13	50,83	44,97	44,41	50,06	50,88	51,13	48,71	3,14	9,87
11	1:2,20	7	26,03	31,63	23,02	22,51	30,71	29,84	31,63	27,29	3,99	15,94
		28	38,40	39,27	38,04	36,62	37,43	37,38	39,27	37,86	0,92	0,85
		91	49,55	47,42	49,05	45,89	46,09	47,06	49,55	47,51	1,51	2,28
12	1:2,35	7	33,00	34,12	29,51				34,12	32,21	2,4	5,78
		28	37,61	38,50	34,66	33,00	34,12	29,51	38,50	34,57	3,25	10,59
		91	46,55	41,56	45,89	44,97	43,80	34,66	46,55	42,91	4,41	19,41

CLQBA – Fase 1 Série 1 – 28 dias de exposição

Argamassa	Traço	Idade	f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	f ₅	f ₆	f _{máximo}	f _{médio}	s	Var
1	1:1,88	7		20,22	20,47	24,78			24,78	21,82	2,56	6,57
		28		40,41	38,83	33,16			40,41	37,47	3,81	14,53
		91		50,32	48,99				50,32	49,66	0,94	0,88
2	1:2,25	7		29,36	35,70	35,45			35,70	33,50	3,59	12,89
		28		43,70	31,55	27,86			43,70	34,37	8,29	68,69
		91		51,90	53,58	53,43	42,42	36,41	53,58	47,55	7,75	60,07
3	1:2,20	7		33,54	29,62	31,68			33,54	31,61	1,96	3,84
		28		37,28	35,88	28,75			37,28	33,97	4,57	20,93
		91		53,58	47,67	53,78			53,78	51,68	3,47	12,05
4	1:2,35	7		32,01	29,54	32,31			32,31	31,29	1,52	2,31
		28		43,75	40,06	41,94			43,75	41,92	1,85	3,40
		91		49,30	22,82				49,30	36,06	18,72	350,60

CLQBN – Fase 1 Série 2

Argamassa	Traço	Idade	f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	f ₅	f ₆	f _{máximo}	f _{médio}	s	Var
5	1:1,88	7		18,59	30,94	23,50			30,94	24,34	6,22	38,66
		28		28,50	32,62	22,97			32,62	28,03	4,84	23,45
		91		34,63	29,49	28,52	25,46		34,63	29,53	3,81	14,53
6	1:2,25	7		20,09	28,75	22,43			28,75	23,76	4,48	20,07
		28		37,28	35,88	28,75			37,28	33,97	4,57	20,93
		91		23,48	24,24	33,31	39,93		39,93	30,24	7,85	61,67
7	1:2,20	7		21,85	12,32	27,45			27,45	20,54	7,65	58,52
		28		27,96	31,83	33,46			33,46	31,08	2,83	7,98
		91		21,24	30,71	35,50	25,36		35,50	28,20	6,22	38,70
8	1:2,35	7		23,25	29,87	27,48			29,87	26,87	3,35	11,24
		28		29,36	24,32	31,45			31,45	28,38	3,67	13,43
		91		36,67	26,59	27,86	34,02		36,67	31,29	4,84	23,42

CLQCC – Fase 1 Série 2

Argamassa	Traço	Idade	f ₁	f ₂	f ₃	f ₄	f ₅	f ₆	f _{máximo}	f _{médio}	s	Var
9	1:1,88	7		23,68	20,96	30,20			30,20	24,95	4,75	22,55
		28		38,40	35,14	33,26			38,40	35,60	2,6	6,76
		91		37,18	37,74	40,03			40,03	38,32	1,51	2,28
10	1:2,25	7		31,17	33,84	31,53			33,84	32,18	1,45	2,10
		28		22,61	39,67	41,53			41,53	34,60	10,43	108,74
		91		31,58	42,22	41,25	42,02		42,22	39,27	5,14	26,44
11	1:2,20	7		32,57	29,92	31,60			32,57	31,36	1,34	1,80
		28		40,11	39,62	36,39			40,11	38,71	2,02	4,09
		91		43,04	30,35	24,90	26,79	38,60	43,04	32,74	7,79	60,75
12	1:2,35	7		33,00	34,12	29,51			34,12	32,21	2,4	5,78
		28		37,61	38,50	34,66			38,50	36,92	2,01	4,04
		91		46,55	41,56	45,89	44,97	43,80	46,55	44,55	1,97	3,87

CLQBA – Fase 1 Série 2

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQBN – Séries 1 e 2 aos 7 dias

Análise da Variância										
Fonte	Somadas dos		Graus de		Quadrado Médio		Quociente -		Valor - P	
	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2	S1	S2
Entre Grupos	364,348	246,897	3	3	121,449	82,299	33,22	12,95	0,000	0,002
Intra Grupos	65,8123	50,8533	18	8	3,65624	6,35667				
Total Corrigido	430,16	297,75	21	11						

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQCC – Série 1 aos 7 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos	Graus de	Quadrado	Quociente	Valor -
	Quadrados	Liberdade	Médio	- F	P
Entre Grupos	291,81	3	97,27	10,61	0,0002
Intra Grupos	183,303	20	9,16517		
Total Corrigido	475,113	23			

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQBA – Série 1 aos 7 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Quociente - F	Valor - P
Entre Grupos	136,126	3	45,3752	3,40	0,042
Intra Grupos	227,146	17	13,3616		
Total Corrigido	363,272	20			

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQBN – Série 3 aos 28 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Quociente - F	Valor - P
Entre Grupos	82,0758	3	27,3586	4,47	0,0402
Intra Grupos	49,0133	8	6,12667		
Total Corrigido	131,089	11			

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQCC – Série 1 aos 28 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Quociente - F	Valor - P
Entre Grupos	865,23	3	288,41	132,84	0,0000
Intra Grupos	43,4233	20	2,17117		
Total Corrigido	908,653	23			

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQBA – Série 1 aos 28 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Quociente - F	Valor - P
Entre Grupos	197,694	3	65,898	5,85	0,0062
Intra Grupos	191,418	17	11,2599		
Total Corrigido	389,112	20			

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQBN – Série 1 aos 91 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Quociente - F	Valor - P
Entre Grupos	919,215	3	306,405	21,17	0,0000
Intra Grupos	289,435	20	14,4717		
Total Corrigido	1208,65	23			

Análise da significância da diferença entre médias da resistência à compressão de argamassas feitas com o CLQCC – Série 1 aos 91 dias

Análise de Variância					
Fonte	Somas dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Quociente - F	Valor - P
Entre Grupos	1109,75	3	369,917	54,88	0,0000
Intra Grupos	134,818	20	6,74092		
Total Corrigido	1244,57	23			

Resistência à compressão aos 7 dias - Grupos homogêneos
definidos pela análise da significância entre diferença de médias
observadas

Clínquer		CLQBN						CLQCC						CLQBA					
Séries		S1		S2		S3		S1		S2		S1		S2					
CALCÁRIO (%)	0	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
	5	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
	10	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
	20	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			

Resistência à compressão aos 28 dias - Grupos homogêneos
definidos pela análise da significância entre diferença de médias
observadas

Clínquer		CLQBN						CLQCC						CLQBA					
Séries		S1		S2		S3		S1		S2		S1		S2					
CALCÁRIO (%)	0	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
	5	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
	10	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			
	20	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█			

Resistência à compressão aos 91 dias - Grupos homogêneos
definidos pela análise da significância entre diferença de médias
observadas

Clínque r		CLQBN				CLQCC				CLQBA			
Séries		S1		S2		S1		S2		S1		S2	
CALCÁRIO (%)	0	Red	White	Black	Black	Cyan	White	Black	Black	Black	Black	Black	Black
	5	Red	White	Black	Black	Cyan	White	Black	Black	Black	Black	Black	Black
	10	White	Red	Black	Black	Cyan	White	Black	Black	Black	Black	Black	Black
	20	White	White	Red	Black	White	Cyan	White	Black	Black	Black	Black	Black

**Apêndice B- Profundidades carbonatadas e resistências à compressão
referentes ao capítulo 4**

PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO
Fase 2 – Série 1
28 dias

Argamassa	1		2		3		4	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	4,60	4,90	3,40	3,80	4,00	3,80	3,00	2,70
	4,60	5,60	2,50	4,20	4,00	3,20	3,80	3,20
	5,10	4,40	2,00	3,30	3,60	3,20	3,80	3,20
Média	4,87		3,20		3,63		3,28	
CP 2	4,90	4,10	4,10	5,30	4,60	4,50	3,30	3,40
	4,60	5,70	4,40	3,70	4,10	4,10	2,70	3,70
	4,20	4,80	3,60	3,00	3,70	3,80	2,50	3,00
Média	4,72		4,02		4,13		3,10	
CP 3	5,40	5,00	3,50	3,40	3,60	4,00	3,30	2,50
	5,40	3,80	2,90	2,70	4,30	3,20	3,40	2,50
	4,60	4,80	3,40	3,10	4,80	4,30	3,40	2,70
Média	4,83		3,17		4,03		2,97	
Média final	4,81		3,46		3,93		3,12	

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	3,90	4,10	4,00	4,10	5,00	3,60	3,70	2,70
	3,20	3,90	4,00	3,70	4,00	3,70	3,00	3,90
	3,20	3,20	3,70	4,60	4,00	4,10	3,40	3,60
Média	3,58		4,02		4,07		3,38	
CP 2	3,70	4,20	2,30	2,50	2,90	3,50	4,00	3,50
	4,20	4,10	2,60	3,60	3,00	4,80	3,60	5,20
	4,20	4,10	2,40	3,20	3,00	5,10	3,30	5,20
Média	4,08		2,77		3,72		4,13	
CP 3	3,40	4,30	3,60	3,70	3,60	3,00	2,50	3,50
	3,60	5,00	2,30	4,00	3,40	3,40	4,00	4,70
	3,50	5,00	2,30	5,00	3,40	3,00	2,70	5,10
Média	4,13		3,48		3,30		3,75	
Média final	3,93		3,42		3,69		3,76	

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Argamassa	9		10		11		12	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	3,90	3,60	2,10	2,70	1,80	2,20	3,10	2,90
	3,90	3,50	2,10	2,00	1,30	3,70	3,40	2,90
	1,70	2,50	2,00	2,10	3,00	3,00	3,50	2,90
Média	3,18		2,17		2,50		3,12	
CP 2	2,60	3,10	2,00	2,00	2,10	3,00	3,00	2,60
	2,20	3,70	3,00	2,00	2,20	2,70	3,30	2,60
	2,30	4,10	2,60	2,00	2,00	3,00	4,10	2,60
Média	3,00		2,27		2,50		3,03	
CP 3	2,20	2,70	4,30	3,80	2,50	2,00	2,60	2,90
	2,70	4,10	2,50	3,50	3,10	2,40	2,60	2,50
	2,00	5,00	4,50	3,30	2,90	3,00	2,60	2,10
Média	3,12		3,65		2,65		2,55	
Média final	3,10		2,69		2,55		2,90	

Argamassa	13		14		15	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	5,50	3,70	4,20	3,60	4,00	3,00
	3,90	4,10	5,00	5,30	3,20	3,60
	4,30	4,90	4,70	4,90	2,50	3,60
Média	4,40		4,62		3,32	
CP 2	4,90	4,90	4,20	3,80	4,70	4,20
	4,90	4,90	4,50	3,70	4,70	2,70
	4,80	4,90	6,00	2,70	4,60	3,30
Média	4,88		4,15		4,03	
CP 3	4,50	6,70	4,20	4,40	4,80	2,60
	4,50	3,50	3,70	4,40	4,50	4,60
	3,10	6,70	2,40	2,40	4,50	4,00
Média	4,83		3,58		4,17	
Média final	4,71		4,12		3,84	

Argamassa	18		19		20	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	3,30	3,10	4,70	3,00	3,50	2,90
	4,30	4,60	4,30	3,90	3,30	2,80
	3,80	3,20	3,90	3,90	3,50	4,20
Média	3,72		3,95		3,37	
CP 2	3,70	3,60	3,60	3,60	4,20	3,00
	4,00	4,50	4,00	3,60	3,40	3,40
	4,60	4,40	4,00	3,30	3,10	3,40
Média	4,13		3,68		3,42	
CP 3	3,80	3,40	3,10	3,90	2,70	3,60
	3,70	3,00	3,50	2,80	2,00	2,90
	3,10	3,30	3,00	3,00	2,00	2,60
Média	3,38		3,22		2,63	
Média final	3,74		3,62		3,14	

Argamassa	22		23		24	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	2,90	3,30	1,90	3,30	2,70	3,00
	2,70	3,00	1,90	3,30	2,70	2,70
	2,50	2,80	1,80	2,80	2,20	3,50
Média	2,87		2,50		2,80	
CP 2	2,70	2,00	3,40	2,40	2,20	2,90
	2,80	1,70	2,90	2,20	2,40	2,60
	2,20	2,00	1,80	3,40	2,20	2,00
Média	2,23		2,68		2,38	
CP 3	2,60	2,30	2,60	2,90	1,70	1,50
	2,10	1,60	2,10	2,90	2,00	2,20
	2,40	2,20	2,90	2,70	1,90	2,20
Média	2,20		2,68		1,92	
Média final	2,43		2,62		2,37	

91 dias

Argamassa	1		2		3		4	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	6,87	6,04	4,88	5,73	5,03	4,38	1,6	2,46
	5,58	6,04	4,93	4,40	4,91	4,7	1,14	2,44
	6,82	5,69	6,04	5,12	4,82	3,82	2,9	1,76
Média	6,17		5,18		4,61		2,05	
CP 2	7,34	6,48	5,97	5,56	5,20	6,01	4,77	4,10
	5,65	6,29	5,26	5,16	5,05	4,16	3,67	4,80
	7,07	6,03	4,48	5,60	5,43	5,81	4,38	4,13
Média	6,48		5,34		5,28		4,31	
CP 3	6,57	7,54	4,67	4,42	5,67	5,75	4,22	4,61
	6,58	7,54	4,32	5,51	4,76	5,78	5,10	4,45
	7,10	7,81	4,88	4,49	4,99	5,09	4,59	5,61
Média	7,19		4,72		5,34		4,76	
Média final	6,61		5,08		5,08		3,71	

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	8,12	7,35	5,77	5,89	7,29	7,54	8,26	7,26
	6,81	8,27	5,19	6,12	7,28	7,05	8,49	8,53
	7,44	10,03	4,76	6,21	8,85	7,06	8,87	9,83
Média	8,00		5,66		7,51		8,54	
CP 2	7,14	6,27	5,72	7,60	7,17	6,64	7,04	8,39
	8,68	7,23	5,92	7,69	6,23	5,92	8,69	7,32
	9,84	8,71	5,82	7,27	6,35	5,72	8,38	7,33
Média	7,98		6,67		6,34		7,86	
CP 3			6,22	7,72	6,04	7,45	7,70	9,25
			6,11	7,16	6,50	6,80	7,77	8,10
			6,05	6,77	6,38	6,92	7,78	7,15
Média			6,67		6,68		7,96	
Média final	7,99		6,33		6,84		8,12	

Argamassa	9		10		11		12	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	4,07	4,16	3,57	4,28	2,84	2,97	3,41	3,54
	4,49	3,96	2,22	4,28	2,31	2,92	3,60	2,88
	3,59	4,88	2,45	3,61	2,48	2,48	4,28	2,63
Média	4,19		3,40		2,67		3,39	
CP 2	3,76	3,96	3,66	3,85	2,95	2,82	3,41	3,53
	3,76	2,92	4,13	4,28	3,32	4,78	3,81	3,58
	4,70	3,36	3,88	3,76	2,98	3,36	3,62	3,25
Média	3,74		3,93		3,37		3,53	
CP 3	4,21	4,49	3,36	4,90	3,25	3,81	4,48	5,06
	6,19	4,56	2,37	4,55	3,54	4,37	4,56	4,05
	5,88	4,27	2,55	3,82	2,81	3,24	3,92	3,03
Média	4,93		3,59		3,50		4,18	
Média final	4,29		3,64		3,18		3,70	

Argamassa	13		14		15	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	9.34	9.33	8.33	7.00	5.45	4.70
	9.78	9.82	7.75	6.00		5.67
	8.41	9.76	7.10	9.00	5.44	6.28
Média	9.41		7.53		5.51	
CP 2	6.70	8.01	7.33	6.00	7.36	7.12
	7.14	7.64	7.32	6.00	7.50	5.85
	8.00	7.27	6.98		6.26	5.11
Média	7.46		6.73		6.53	
CP 3	8.20	9.24	8.55	8.00	5.58	6.44
	8.95	8.67	8.78	8.00	6.38	6.57
	10.41	9.61	7.85	8.00	5.00	3.89
Média	9.18		8.20		5.64	
Média final	8.68		7.48		5.89	

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Argamassa	18		19		20	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	6,40	6,16	5,43	5,43	3,62	4,03
	5,80	4,69	4,51	4,75	4,00	4,57
	6,43	5,44	5,35	5,17	4,91	4,11
Média	5,82		5,11		4,21	
CP 2	5,24	4,64	4,93	4,93	3,82	4,94
	4,76	4,73	4,32	5,44	3,83	4,66
	5,55	6,06	3,62	5,10	5,42	5,71
Média	5,16		4,72		4,73	
CP 3	4,35	5,27	4,88	4,34	5,00	3,97
	3,32	5,84	5,67	5,12	4,55	3,60
	3,62	6,49	5,14	5,20	6,84	4,59
Média	4,82		5,06		4,76	
Média final	5,27		4,96		4,57	

Argamassa	22		23		24	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	3,03	3,67	2,50	4,13	6,34	0,00
	2,91	4,34	2,63	3,61	2,06	0,00
	2,58	2,54	2,15	3,54	1,66	1,68
Média	3,18		3,09		1,96	
CP 2	3,90	3,43	2,86	3,03	2,24	0,00
	3,11	4,42	4,46	3,70	2,42	1,97
	2,89	4,54	3,58	4,19	1,79	3,85
Média	3,72		3,64		2,05	
CP 3	3,30	3,48	4,38	3,86		
	3,46	2,73	3,37	3,68		
	3,40	3,90	4,48	3,13		
Média	3,38		3,82			
Média final	3,42		3,52		2,00	

PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO
Fase 2 – Série 2
 28 dias

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	5,26	5,62	4,29	4,21	5,30	3,77	4,05	5,11
	2,91	3,59	3,08	3,68	3,18	3,55	3,78	4,30
	2,87	3,42	3,91	3,29	4,66	4,04	3,94	4,85
Média	3,95		3,74		4,08		4,34	
CP 2	3,05	3,49	5,95	4,05	4,35	4,24	5,94	4,51
	4,50	3,31	4,36	2,96	5,63	4,54	4,54	4,04
	3,76	3,32	3,96	3,35	6,13	5,71	5,17	4,66
Média	3,57		4,11		5,10		4,81	
CP 3	4,84	4,02	5,23	4,18	4,96	4,36	5,56	4,91
	3,37	3,11	4,36	3,38	5,99	4,76	5,24	4,56
	2,90	2,68	4,47	3,91	5,59	5,28	5,26	4,94
Média	3,49		4,26		5,16		5,08	
Média final	3,67		4,03		4,78		4,74	

Argamassa	13		14		15	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	3,28	4,06	5,79	5,54		
	4,35	4,66	5,10	4,74		
	5,21	5,07	3,90	4,42		
Média	4,44		4,92		#DIV/0!	
CP 2	4,75	4,98	3,48	3,45		
	4,55	4,16	4,90	2,65		
	5,06	5,05	4,05	3,89		
Média	4,76		3,74		#DIV/0!	
CP 3	3,51	4,95	4,13	4,06		
	3,70	6,35	5,63	5,60		
	4,41	5,54	5,16	5,22		
Média	4,74		4,97		#DIV/0!	
Média final	4,65		4,54		#DIV/0!	

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

91 dias

Argamassa	5		6		7		8	
Lado	D	E	D	E	D	E	D	E
CP 1	6,63	6,71	9,36	9,60	8,85	8,21	6,93	8,44
	7,90	8,50	10,30	8,73	7,48	7,93	8,04	7,21
	9,96	10,22	9,17	8,30	6,39	7,67	9,17	7,68
Média	8,32		9,24		7,76		7,91	
CP 2	5,79	9,53	8,66	7,32	7,22	8,48	7,10	7,71
	6,83	8,26	8,00	8,46	8,85	7,38	6,40	7,13
	8,91	5,76	8,20	8,30	9,29	9,40	7,82	8,41
Média	7,51		8,16		8,44		7,43	
CP 3	7,90	7,19	9,08	8,66	8,03	8,82	8,02	8,75
	6,74	7,97	7,71	8,73	8,03	8,20	8,32	8,98
	9,02	9,02	11,41	11,02	10,00	9,64	8,86	10,76
Média	7,97		9,44		8,79		8,95	
Média final	7,94		8,95		8,33		8,10	

Argamassa	13		14		15	
Lado	D	E	D	E	D	E
CP 1	7,62	6,11	5,49	6,89	8,06	9,84
	5,47	7,21	5,50	7,80	7,15	7,62
	7,37	8,46	5,77	8,86	8,23	7,18
Média	7,04		6,72		8,01	
CP 2	6,86	8,08	6,89	6,31	8,80	7,91
	8,28	7,07	7,94	5,70	8,28	7,53
	8,54	9,64	9,71	6,97	6,67	9,01
Média	8,08		7,25		8,03	
CP 3	12,16	9,53	8,82	5,95		
	8,95	7,63	6,96	6,90		
	8,43	7,95	9,36	8,58		
Média	9,11		7,76			
Média final	8,08		7,24		8,02	

Arg.	f ₁ (MPa)	f ₂ (MPa)	f ₃ (MPa)	f ₄ (MPa)	f _{máximo} (MPa)	f _{médio} (MPa)	s	Var
1	29.54	30.30	30.71	32.95	32.95	30.88	1.47	2.15
2	32.34	22.56	35.91	42.48	42.48	33.32	8.31	69.12
3	35.19	30.25	38.30	27.45	38.30	32.80	4.87	23.70
4	32.28	23.53	29.85	27.20	32.28	28.22	3.75	14.06

CLQBN – Fase 2 Série 1 aos 28 dias

Arg.	f ₁ (MPa)	f ₂ (MPa)	f ₃ (MPa)	f ₄ (MPa)	f _{máximo} (MPa)	f _{médio} (MPa)	s	Var
5	34.78	29.31	33.38	36.49	36.49	33.49	3.06	9.38
6	34.63	41.33	30.23	41.69	41.69	36.97	5.54	30.73
7	17.11	34.68	35.32	37.08	37.08	31.05	9.35	87.36
8	38.12	47.42	35.17	38.81	47.42	39.88	5.27	27.76

CLQCC – Fase 2 Série 1 aos 28 dias

Arg.	f ₁ (MPa)	f ₂ (MPa)	f ₃ (MPa)	f ₄ (MPa)	f _{máximo} (MPa)	f _{médio} (MPa)	s	Var
9	16.02	19.07	25.87	24.22	25.87	21.30	4.56	20.75
10	27.68	28.39	40.54	0.00	40.54	24.15	17.15	294.10
11	38.48	37.79	44.92	25.49	44.92	36.67	8.12	65.86
12	44.74	34.50	45.61		45.61	41.62	24.55	602.77

CLQBA – Fase 2 Série 1 aos 28 dias

No caderno, o valor marcado está como valor a ser excluído (cp torto)

Arg.	f_1 (MPa)	f_2 (MPa)	f_3 (MPa)	f_4 (MPa)	$f_{\text{máximo}}$ (MPa)	$f_{\text{médio}}$ (MPa)	s	Var
13	24.57	39.80	27.22	37.18	39.80	33.71	7.63	58.28
14	26.59	39.50	45.58	50.78	50.78	40.61	10.42	108.64
15	28.57	40.49	14.16	40.39	40.49	30.90	12.49	155.89

Fase 2 Série 1 aos 28 dias

Arg.	f_1 (MPa)	f_2 (MPa)	f_3 (MPa)	f_4 (MPa)	$f_{\text{máximo}}$ (MPa)	$f_{\text{médio}}$ (MPa)	s	Var
18	30.69	40.49	39.98	24.90	40.49	35.31	7.71	59.45
19	20.42	23.53	33.72	30.97	33.72	27.16	6.22	38.72
20	38.25	38.45	30.91	36.87	38.45	36.12	3.54	12.56

Fase 2 Série 1 aos 28 dias

Arg.	f_1 (MPa)	f_2 (MPa)	f_3 (MPa)	f_4 (MPa)	$f_{\text{máximo}}$ (MPa)	$f_{\text{médio}}$ (MPa)	s	Var
22	18.19	24.69	27.43	19.89	27.43	22.55	4.25	18.13
23	34.33	24.65	30.81	34.78	34.78	31.14	4.68	21.88
24	51.14	46.98	39.56	42.14	51.14	44.96	5.14	26.46

**Apêndice C- Granulometrias dos Cimentos produzidos por comoagem do
clínquer e calcário – Capítulo 3**



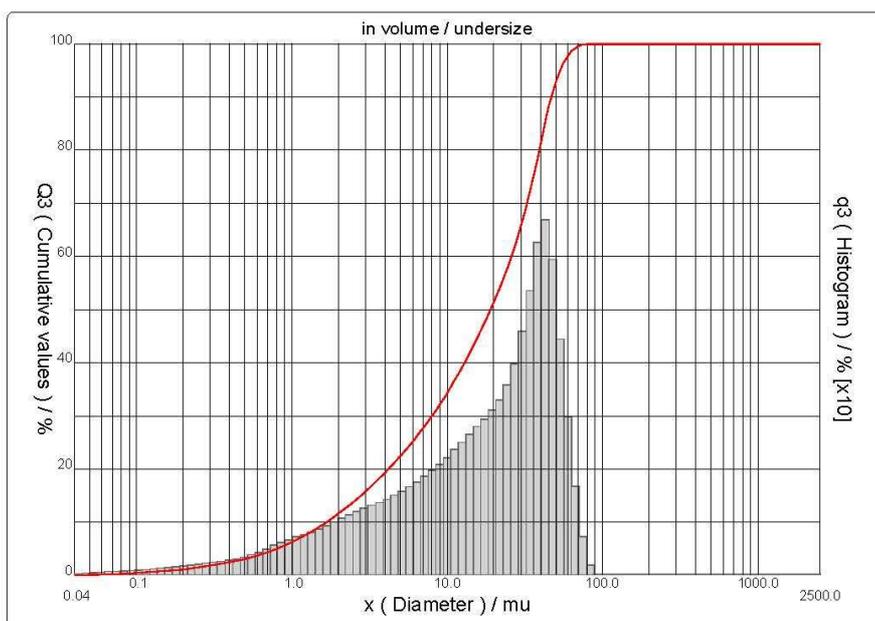
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 1
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date	: 23/03/2009 Time : 11:59:13
Index meas.	: 4681

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 162	
Diameter at 10%	: 1.68	mu
Diameter at 50%	: 19.05	mu
Diameter at 90%	: 47.03	mu
Mean diameter	: 22.22	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004681/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 1 após moagem (CLQBN0)



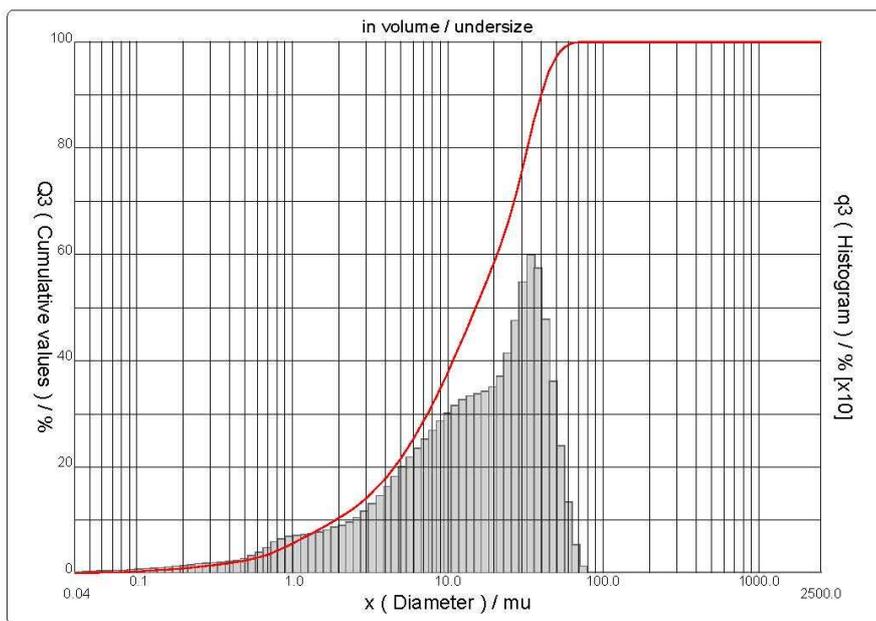
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 μ m - 2500.00 μ m / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 2
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 23/03/2009	Time : 12:19:00
Index meas.	: 4683

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 144	
Diameter at 10%	: 1.91	μ m
Diameter at 50%	: 15.19	μ m
Diameter at 90%	: 39.92	μ m
Mean diameter	: 18.75	μ m
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP : LACER		



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004683/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.1BhVQ-0.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/636

Granulometria do cimento 2 após moagem(CLQBN5)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



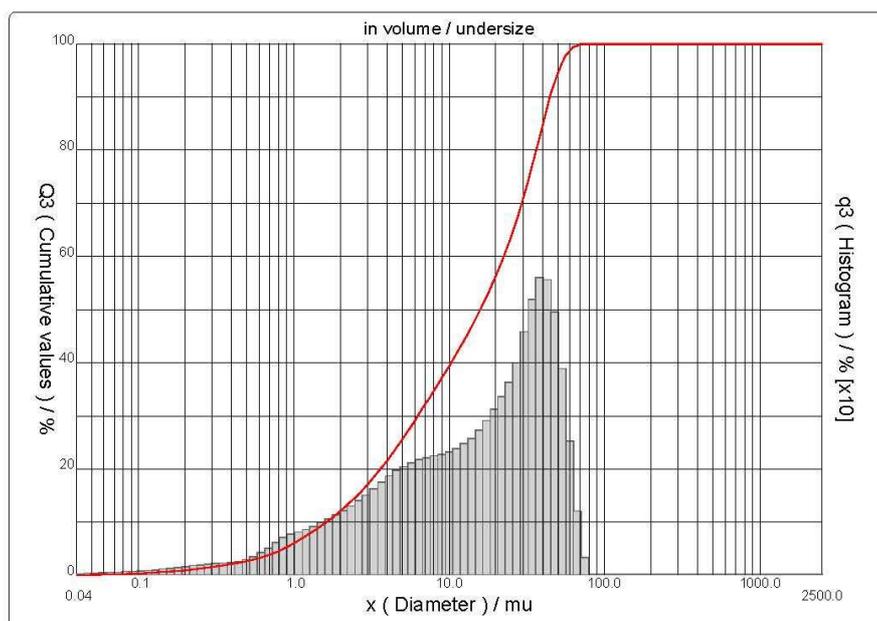
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 μ m - 2500.00 μ m / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 3
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 23/03/2009	Time : 12:47:46
Index meas.	: 4685

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 123	
Diameter at 10%	: 1.62	μ m
Diameter at 50%	: 15.91	μ m
Diameter at 90%	: 44.66	μ m
Mean diameter	: 20.04	μ m
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004685/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 3 após moagem(CLQBN10)



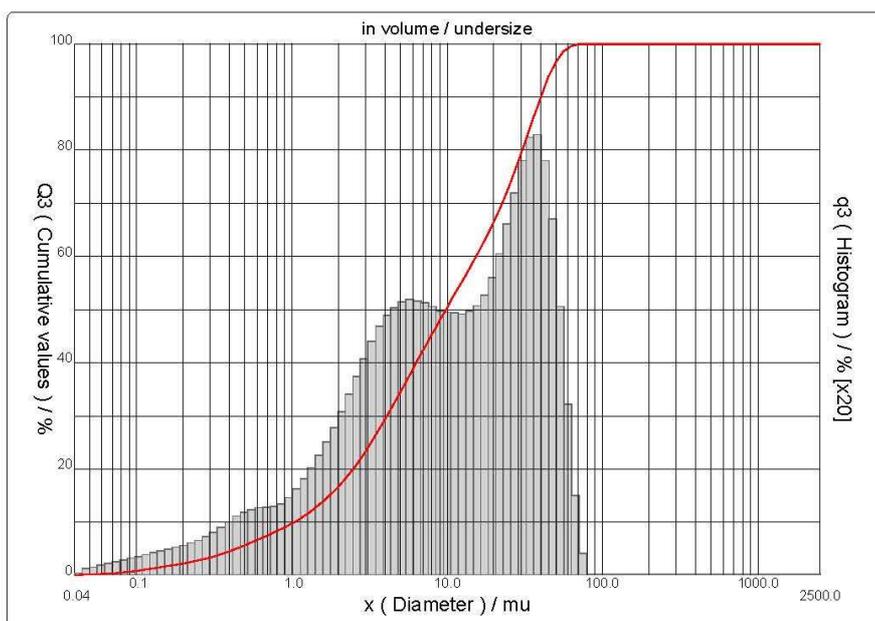
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 4
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 23/03/2009	Time : 13:11:15
Index meas.	: 4687

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 142	
Diameter at 10%	: 1.04	mu
Diameter at 50%	: 9.84	mu
Diameter at 90%	: 40.11	mu
Mean diameter	: 16.05	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004687/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 4 após moagem(CLQBN20)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



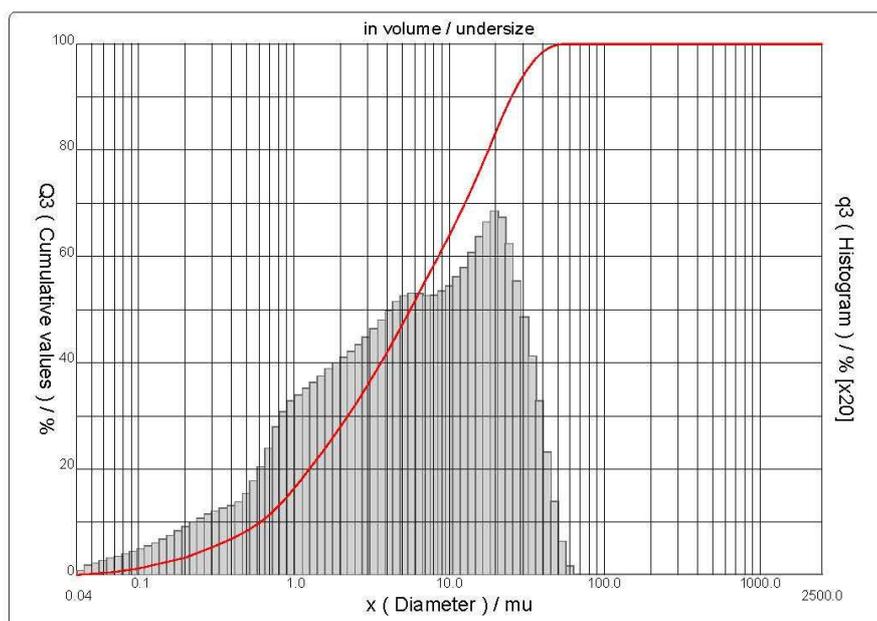
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 5
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date	: 23/03/2009
Time	: 13:31:29
Index meas.	: 4689

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 129	
Diameter at 10%	: 0.61	mu
Diameter at 50%	: 5.62	mu
Diameter at 90%	: 25.23	mu
Mean diameter	: 9.77	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 1.r112.m111.45A1818/5.004689/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.1Bh/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.24.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 5 após moagem(CLQCC0)

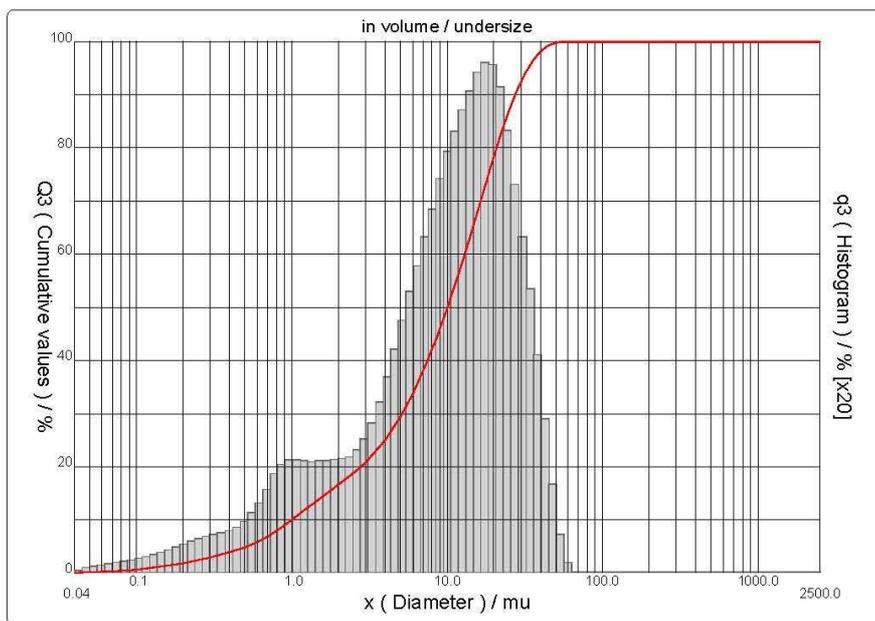


PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 6	Ultrasounds	: 60 s (+during)
Type produit	: Clinquer	Concentration	: 132
Client	: NORIE	Diameter at 10%	: 1.00 mu
Comments	:	Diameter at 50%	: 10.06 mu
Liquid	: Isopropyl alcohol	Diameter at 90%	: 27.56 mu
Dispersing agent	:	Mean diameter	: 12.49 mu
Operator	: Bruna	Fraunhofer	
Company	: LACER	Density/Factor	-----
Location	: UFRGS	Specific surface	-----
Date : 23/03/2009	Time : 13:55:19	Automatic dilution	: No / No
Index meas.	: 4691	Meas./Rins.	: 60/60/8
		SOP : LACER	



Serial nb : 570 Ref : 1.r112.m111.45A1818/5.00/4691/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.1Bh/Q-0.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.24.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 6 após moagem (CLQCC5)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



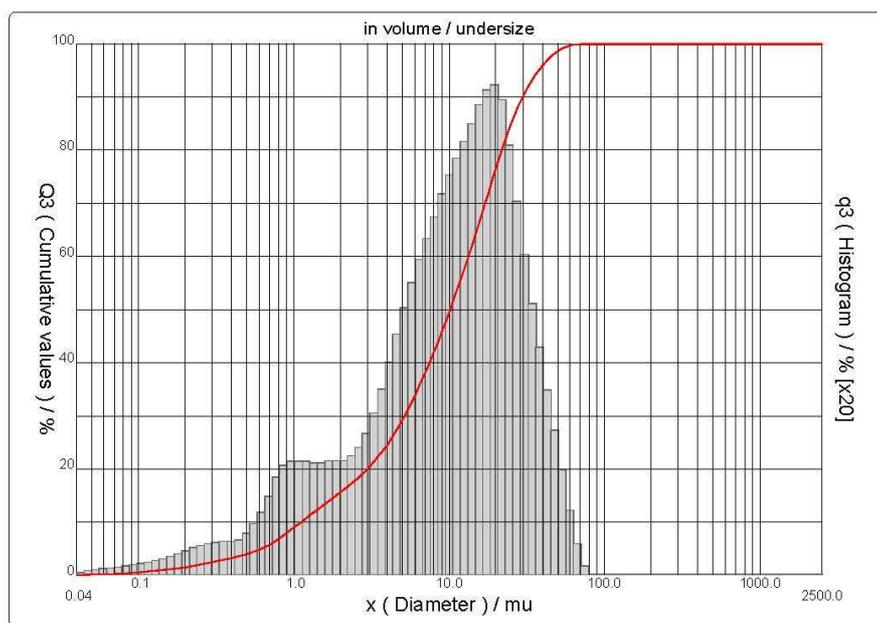
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 7
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 23/03/2009	Time : 14:28:41
Index meas.	: 4693

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 141	
Diameter at 10%	: 1.11	mu
Diameter at 50%	: 10.16	mu
Diameter at 90%	: 29.95	mu
Mean diameter	: 13.34	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 1.r112.m111.45A1818/5.004693/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.1Bh/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.24.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 7 após moagem (CLQCC10)



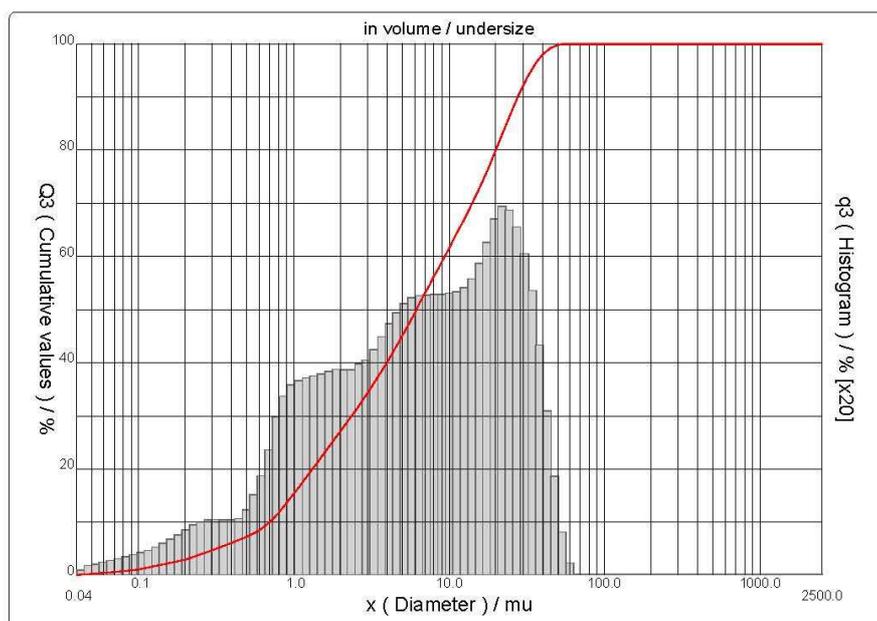
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 8
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date	: 23/03/2009
Time	: 15:06:54
Index meas.	: 4695

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 160	
Diameter at 10%	: 0.70	mu
Diameter at 50%	: 6.16	mu
Diameter at 90%	: 27.79	mu
Mean diameter	: 10.65	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 1.r112.m111.45A1818/5.004695/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.24.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 8 após moagem (CLQCC20)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



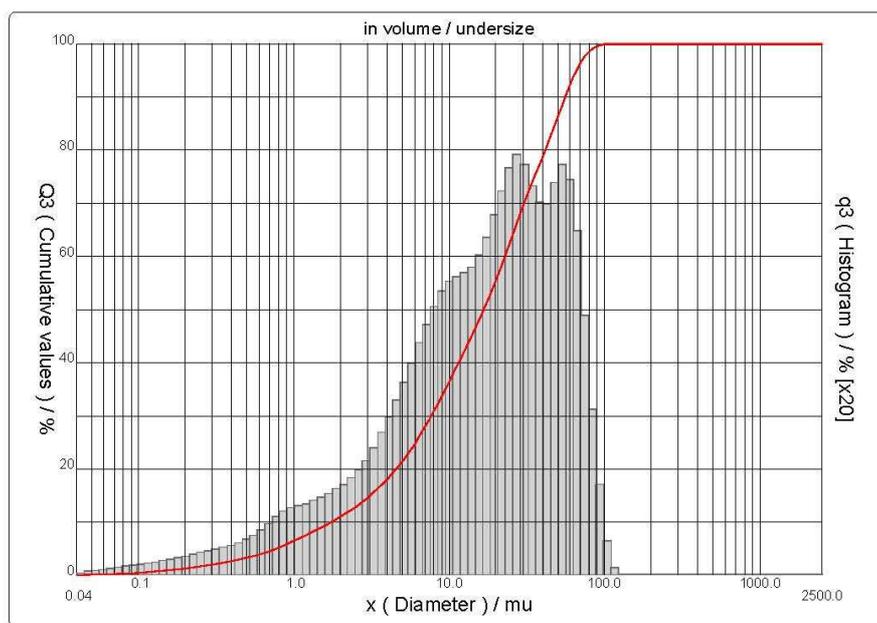
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 μ m - 2500.00 μ m / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 9
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date : 23/03/2009	Time : 15:27:20
Index meas.	: 4697

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 139	
Diameter at 10%	: 1.74	μ m
Diameter at 50%	: 16.75	μ m
Diameter at 90%	: 55.80	μ m
Mean diameter	: 23.28	μ m
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004697/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 9 após moagem (CLQBA0)

Jairo Wolf (jwolf@plugin.com.br) Tese de doutorado, PPGEC/UFRGS. 2010



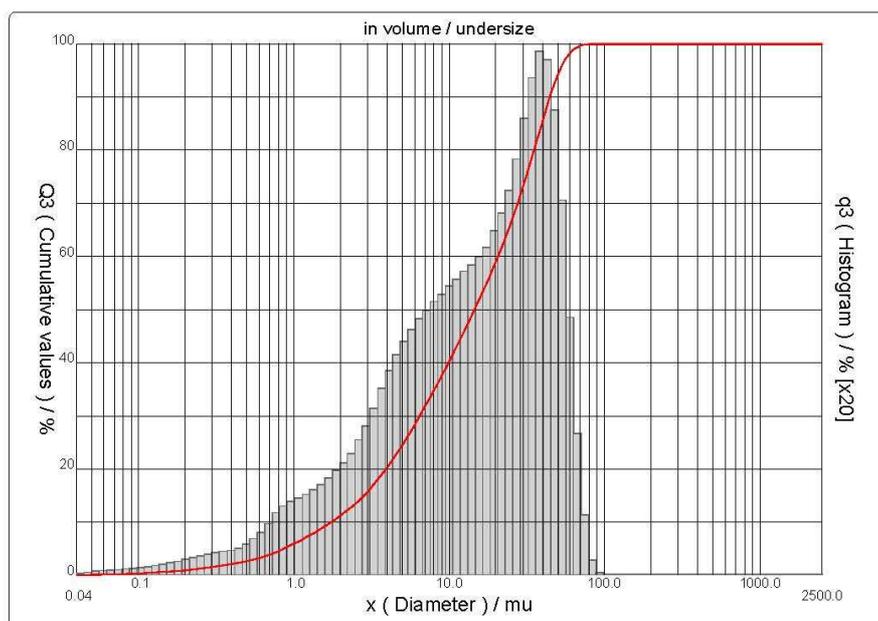
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 10
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date	: 23/03/2009
Time	: 15:45:07
Index meas.	: 4699

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 153	
Diameter at 10%	: 1.75	mu
Diameter at 50%	: 14.60	mu
Diameter at 90%	: 44.51	mu
Mean diameter	: 19.55	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004699/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 10 após moagem (CLQBA5)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



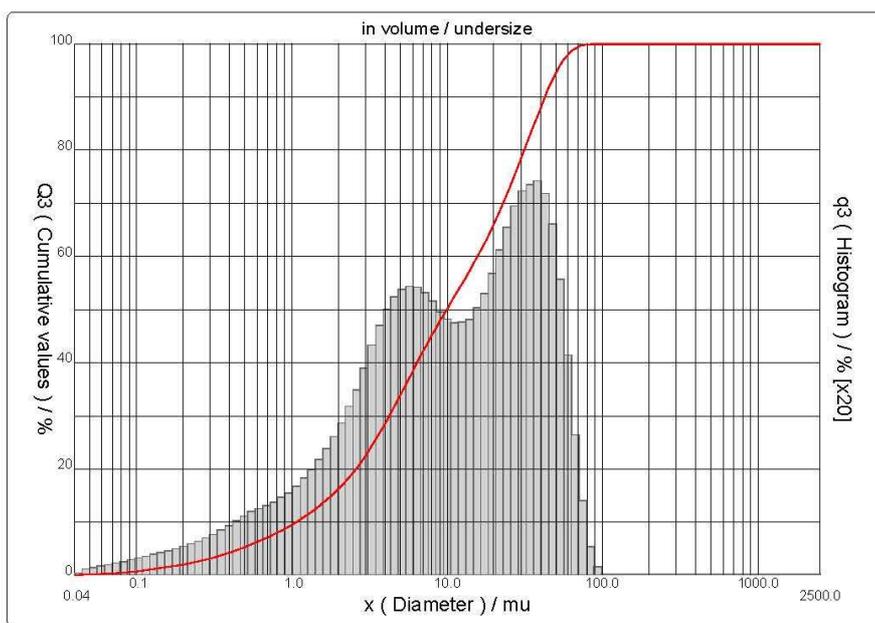
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 11
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date	: 23/03/2009 Time : 16:21:38
Index meas.	: 4703

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 166	
Diameter at 10%	: 1.07	mu
Diameter at 50%	: 9.95	mu
Diameter at 90%	: 42.71	mu
Mean diameter	: 16.83	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 2.r112.m111.66A1818/5.004703/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.27.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 11 após moagem (CLQBA10)



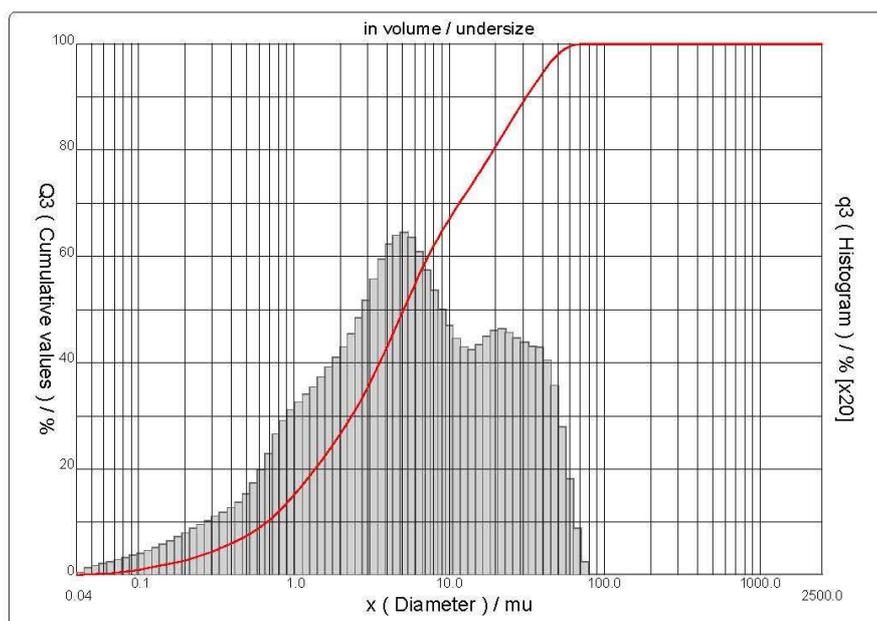
PARTICLE SIZE DISTRIBUTION

CILAS 1180 Liquid

Range : 0.04 mu - 2500.00 mu / 100 Classes

Sample Ref	: Clinquer 12
Type produit	: Clinquer
Client	: NORIE
Comments	:
Liquid	: Isopropyl alcohol
Dispersing agent	:
Operator	: Bruna
Company	: LACER
Location	: UFRGS
Date	: 23/03/2009 Time : 16:03:34
Index meas.	: 4701

Ultrasounds	: 60	s (+during)
Concentration	: 166	
Diameter at 10%	: 0.67	mu
Diameter at 50%	: 5.09	mu
Diameter at 90%	: 31.61	mu
Mean diameter	: 10.89	mu
Fraunhofer		
Density/Factor	-----	
Specific surface	-----	
Automatic dilution	: No / No	
Meas./Rins.	: 60/60/8	
SOP	: LACER	



Serial nb : 570 Ref : 1.r112.m111.45A1818/5.004701/m24.12.40.20.1Fh.20.40.20.18h/G-.0.0.0/300.0.15.g60.2.16.10.1.10.P7200.24.80.P29.QV.3.10/635

Granulometria do cimento 12 após moagem (CLQBA20)

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco

Apêndice D- Procedimento de medição de pH



Detalhe do equipamento vazio



Detalhe da colocação do corpo-de-prova $\Phi 40\text{mm} \times 80\text{mm}$

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



Detalhe do anel de acrílico de espessura 3mm colocado para regularizar a aplicação da carga



Detalhe do procedimento de extração

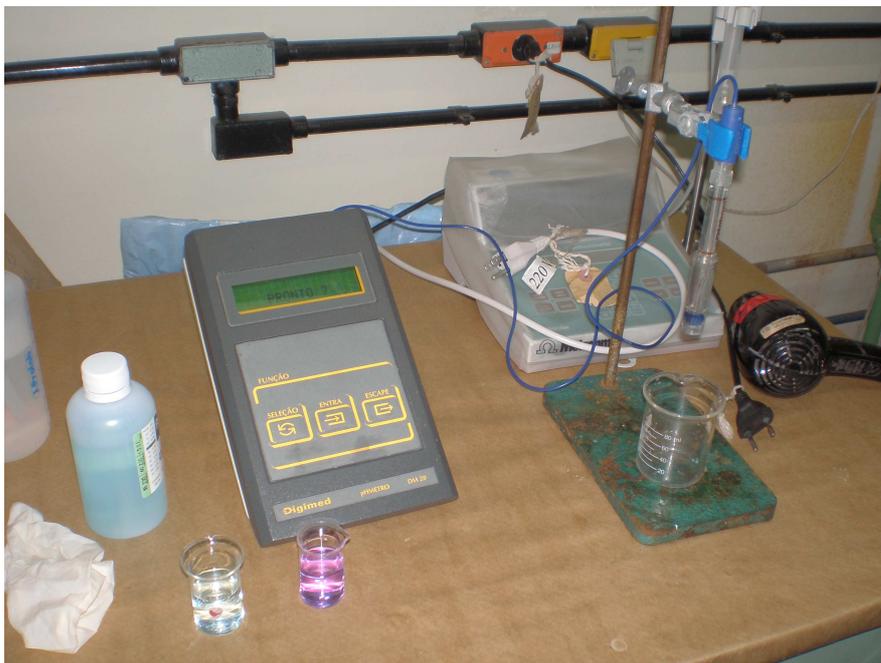


Detalhe da retirada do corpo-de-prova após o ensaio



Detalhe da retirada do embolo após retirado o corpo-de-prova

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco



Detalhe do peagâmetro junto a duas amostras da solução padrão utilizadas na aferição do equipamento



Detalhe do balão volumétrico de 5ml onde a diluição era realizada



Pesagem do balão volumétrico pré e pós diluição



Soluções padrão utilizadas

Influência do calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco