



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

Estudo comparativo entre argamassas de cal calcítica e de cal dolomítica: características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais

Ana Isabel Baltazar Vinagre

Orientação:

Professor Doutor José António P. Mirão

Professor Doutor António Santos Silva

Mestrado em Engenharia Geológica

Dissertação

Évora, 2015



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

Estudo comparativo entre argamassas de cal calcítica e de cal dolomítica: características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais

Ana Isabel Baltazar Vinagre

Orientação:

Professor Doutor José António P. Mirão

Professor Doutor António Santos Silva

Mestrado em Engenharia Geológica

Dissertação

Évora, 2015

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho é a concretização de mais uma etapa importante no meu percurso académico e pessoal e, por essa razão, não podia deixar de manifestar o meu agradecimento a todos aqueles que direta ou indiretamente deram o seu contributo.

Ao meu orientador, Professor Doutor José Mirão, um agradecimento especial, não só pela sugestão deste tema e por me oferecer todas as condições para o desenvolver, como também por me dar a liberdade de crescer com este trabalho, explorando uma nova área de conhecimento. Muito obrigada pela amizade e pelo voto de confiança que me depositou, nunca mostrando dúvidas de que eu iria conseguir levar esta tarefa até ao fim, da melhor forma possível.

Ao Professor Doutor António Santos Silva, co-orientador deste trabalho, muito obrigada por todo o apoio que me prestou, pela forma simpática com que sempre me recebeu, pelos conhecimentos transmitidos e constante incentivo, fazendo-me acreditar na importância deste trabalho. Agradeço-lhe também pela revisão desta dissertação e, principalmente, por ser um excelente exemplo de rigor e profissionalismo.

Ao Laboratório HERCULES (Universidade de Évora), por me ter dado todas as condições necessárias à elaboração desta tese, tendo-me concedido duas bolsas de investigação (Ref. 14BI/APOLLO/2014 e 23BI/APOLLO/2015), no âmbito do Projeto Apollo, sem as quais teria sido muito difícil realizar todo o trabalho descrito ao longo desta tese.

Ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil (LNEC), instituição cujo trabalho sempre admirei, em especial à Engenheira Maria do Rosário Veiga, responsável pelo Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios, por tão bem me ter acolhido e por possibilitar que a parte mais importante da campanha experimental lá fosse desenvolvida, junto de quem melhor conhece os procedimentos aplicados em argamassas de cal.

À D. Ana Maria (Laboratório do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do LNEC), não só pelo auxílio que me prestou na preparação das argamassas e na realização de alguns ensaios, como também pela amizade, disponibilidade e carinho com que sempre me recebeu.

Ao Bento Sabala (Laboratório do Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do LNEC), pela ajuda em alguns ensaios mecânicos.

À Eng. Ana Rita Santos (LNEC), pelos esclarecimentos acerca de alguns ensaios, pela disponibilidade e simpatia.

Ao Luís Dias e Massimo Beltrame, por terem possibilitado a criação de um cantinho de boa disposição, que certamente me ajudou a encarar com maior leveza, as longas horas de trabalho laboratorial. Ainda ao Luís Dias e à Cátia Prazeres, o meu agradecimento pela ajuda nas análises por MEV-EDS e DRX, respetivamente.

Às empresas Lusical pela disponibilização da cal calcítica e à Calcical pela disponibilização da cal dolomítica.

Ao Eng. Nuno Costa, do Laboratório de Análises da Requimte/Departamento de Química da FCT/UNL, pelo enorme profissionalismo e pela disponibilidade em esclarecer todas as questões relativas ao ensaio de porosimetria de mercúrio.

À GECORPA - Grémio do Património, pela gentil oferta de uma revista, com artigos relacionados com o tema desta tese.

Um agradecimento especial à Professora Patrícia, que embora não tenha sido minha orientadora, sempre manifestou o seu apoio e disponibilidade para me ajudar em todas as questões. Obrigada por toda a amizade.

Ao “trio” que tanto me auxiliou nos momentos difíceis e que esteve presente em todos os momentos: Sandra Velez, Luís Almeida e Catarina Pinho. À Sandra Velez, do Laboratório de Geociências da Universidade de Évora, pela ajuda em alguns ensaios mas, sobretudo, pela amizade, pelas longas horas de conversa e por me reforçar a confiança nas alturas mais críticas. Obrigada pelo teu exemplo de profissionalismo e grandeza de carácter.

Ao Luís Almeida, por ser um dos melhores colegas de trabalho que já tive, pela amizade e companheirismo em todos os momentos, pelo acompanhamento em várias tarefas e transmissão de alguns conhecimentos sobre esta área. À Catarina Pinho, por todo o carinho, amizade e enorme generosidade com que sempre me brindou.

À Patrícia Saragoça, pela enorme disponibilidade e constante incentivo. Obrigada por toda a partilha ao longo deste ano e meio. Foste sem dúvida uma das melhores pessoas que conheci durante o último ano.

À Luísa Martins e ao Nuno, pelo incentivo, disponibilidade e pela enorme ajuda na formatação final desta dissertação.

Aos meus pais, pelo apoio constante, por serem o meu pilar e acreditarem sempre que sou capaz de tudo aquilo a que me proponho, mesmo nos momentos em que eu teimo em não acreditar.

Por fim, mas não menos importante, um enorme agradecimento a todos os meus amigos, em especial ao “mano” Miguel, ao José, ao Luís, ao Hugo e à Andreia, de quem inevitavelmente me afastei fisicamente, devido à intensidade do ritmo de ensaios e ao período de clausura a que a escrita desta tese me obrigou. Obrigada pela vossa compreensão e amizade.

Estudo comparativo entre argamassas de cal calcítica e de cal dolomítica: características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais

RESUMO

São apresentados e discutidos os resultados de um estudo comparativo entre argamassas de cal aérea calcítica e dolomítica, com o objetivo de avaliar a influência da natureza e teor em ligante nas características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais, ao longo do tempo. Os resultados mostraram que as argamassas de cal dolomítica, comparativamente às de cal calcítica, apresentam resistências mais elevadas e têm um melhor comportamento à água. Verificou-se existir uma relação positiva entre o teor em ligante e as resistências mecânicas e à água. O processo de carbonatação, que influencia o comportamento mecânico e físico das argamassas, tem uma cinética mais lenta nas cals dolomíticas, atingindo a fase de estabilização por volta dos 28 dias no caso das argamassas de cal calcítica e dos 56 dias no caso das argamassas de cal dolomítica.

Palavras-chave: argamassas, cal aérea calcítica, cal aérea dolomítica, caracterização

Comparative study of calcitic and dolomitic lime mortars: mechanical, physical, mineralogical and microstructural characteristics

ABSTRACT

It is presented and discussed the results of a comparative study between calcitic and dolomitic air lime mortars in order to evaluate the influence of the binder nature and binder/aggregate ratios in the mechanical, physical, mineralogical and microstructural characteristics, over time. The results show that dolomitic lime mortars present higher mechanical strength and better water resistance, compared to the calcitic lime mortars. It was shown that a positive relationship exists between the binder content and mechanical strength and water resistance. The process of carbonation, which influences the mortars mechanical and physical behavior, has a slower kinetics in dolomitic lime, reaching stabilization after around 28 days in the case of calcitic lime mortars, and 56 days in the case of dolomitic lime mortars.

Keywords: mortars, calcitic air lime, dolomitic air lime, characterization

ÍNDICE GERAL

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
SIMBOLOGIA	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Enquadramento e justificação do tema	1
1.2. Objetivos	3
1.3. Estrutura e organização da dissertação.....	4
2. ARGAMASSAS DE CAL AÉREA.....	5
2.1. Breve enquadramento histórico	5
2.2. Constituintes das argamassas.....	12
2.2.1. Ligantes.....	13
2.2.2. Agregados	21
2.2.3. Água.....	22
3. CAMPANHA EXPERIMENTAL	25
3.1. Considerações gerais	25
3.2. Plano geral de ensaios	26
3.3. Caracterização dos materiais	27
3.3.1. Descrição geral.....	27
3.3.2. Plano de ensaios e caracterização efetuada	29
3.4. Argamassas.....	30
3.4.1. Formulações estudadas e provetes produzidos.....	30
3.4.2. Plano de ensaios e caracterização efetuada	31
3.4.3. Produção de argamassas e dos provetes.....	32
3.5. Pastas de cal.....	37
3.5.1. Formulações estudadas e provetes produzidos.....	37
3.5.2. Plano de ensaios e caracterização efetuada	38
3.5.3. Produção das pastas de cal e dos provetes	38
3.5.4. Cura dos provetes	41
4. METODOLOGIAS DE ENSAIO	43
4.1. Massa volúmica aparente dos constituintes.....	43

4.2.	Análise granulométrica do agregado	45
4.3.	Análise química dos ligantes	47
4.4.	Consistência por espalhamento.....	48
4.5.	Massa volúmica aparente das argamassas	50
4.6.	Módulo de elasticidade dinâmico	52
4.7.	Resistência à tração por flexão.....	54
4.8.	Resistência à compressão.....	56
4.9.	Porosimetria por intrusão de mercúrio	58
4.10.	Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	61
4.11.	Ensaio de secagem.....	65
4.12.	Porosidade aberta e massa volúmica aparente.....	67
4.13.	Difratometria de raios-X	70
4.14.	Análise Termogravimétrica.....	76
4.15.	Microscopia eletrónica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia.....	78
5.	APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	83
5.1.	Caracterização dos constituintes das argamassas	83
5.1.1.	Massa volúmica aparente dos constituintes secos	83
5.1.2.	Análise granulométrica dos agregados.....	83
5.1.3.	Análise química dos ligantes	84
5.1.4.	Difratometria de raios-X dos ligantes	85
5.1.5.	Análise termogravimétrica dos ligantes.....	86
5.2.	Caracterização de argamassas no estado fresco	88
5.2.1.	Consistência por espalhamento.....	88
5.2.2.	Massa volúmica aparente	90
5.3.	Caracterização de argamassas no estado endurecido	91
5.3.1.	Módulo de elasticidade dinâmico	91
5.3.2.	Resistência à tração por flexão.....	92
5.3.3.	Resistência à compressão.....	96
5.3.4.	Porosimetria por intrusão de mercúrio	98
5.3.5.	Absorção de água por capilaridade	99
5.3.6.	Secagem	105
5.3.7.	Porosidade aberta e massa volúmica aparente	107
5.3.8.	Difratometria de raios-X.....	110
5.3.9.	Análise termogravimétrica	117

5.3.10. Microscopia eletrônica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia	122
5.4. Caracterização das pastas de cal	131
5.4.2. Análise termogravimétrica	135
5.4.3. Microscopia eletrônica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia	140
6. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	147
6.1. Conclusões gerais	147
6.2. Desenvolvimentos futuros.....	150
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	151
8. ANEXOS.....	159
Anexo I – Fichas técnicas dos materiais utilizados	161
Anexo II – Análise granulométrica das areias e respetiva mistura.....	172
Anexo III – Curvas de absorção de água por capilaridade e de secagem	173
Anexo IV – Registos de DRX	179
Anexo V – Registos de ATG	193

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – <i>Stupa Sanchi</i> (Índia).....	7
Figura 2.2 – Cisterna de <i>Kamiros</i> , em Rodas.....	8
Figura 2.3 – Exemplos de construções romanas: a) Via Ápia (350 a.C.); b) Coliseu de Roma (70-80 d.C.).....	9
Figura 2.4 – Esquema representativo dos constituintes das argamassas.	12
Figura 2.5 – Ciclo da cal calcítica (adaptado de Hartshorn, 2012).....	14
Figura 2.6 – “Ciclo” da cal dolomítica (adaptado de Hartshorn, 2012).....	15
Figura 3.1 – Plano geral da campanha experimental.	27
Figura 3.2 – Cais hidratadas utilizadas: a) Calcítica; b) Dolomítica.	28
Figura 3.3 – Areias utilizadas na preparação das argamassas.	29
Figura 3.4 – Esquema representativo, onde figuram os ensaios realizados aos constituintes das argamassas.	29
Figura 3.5 – Esquema representativo, onde figuram os ensaios realizados em cada uma das formulações de argamassa.....	32
Figura 3.6 – Fases da amassadura de uma argamassa: a) Pesagem dos constituintes; b) Adição de água; c) Mistura mecânica dos constituintes; d) Remoção do material que aderiu às paredes da cuba.....	34
Figura 3.7 – Procedimento de preparação dos provetes de argamassa: a) Colocação da primeira camada de argamassa; b) Compactação manual; c) Colocação da segunda camada de argamassa no molde; d) Nivelamento da superfície dos provetes.	35
Figura 3.8 – Cura e desmoldagem dos provetes de argamassa: a) Colocação dos provetes na sala de cura; b) Desmontagem dos moldes para remoção dos provetes.	36
Figura 3.9 – Cura dos provetes: a) Condições de cura; b) Armazenamento dos provetes.	37
Figura 3.10 – Plano de ensaios realizados nas pastas de cal.	38
Figura 3.11 – Medidas dos moldes utilizados na preparação dos provetes de pastas de cal.	38
Figura 3.12 – Preparação dos provetes de pasta de cal: a) Preparação dos materiais e utensílios; b) Adição de água à cal; c) Mistura dos constituintes; d) Colocação da pasta de cal no molde; e) Nivelamento da superfície; f) Provede de cal, depois de removidas as bolhas de ar.....	40

Figura 3.13 – Provetes de pastas de cal na sala de cura.	41
Figura 4.1 – Etapas do ensaio de determinação da massa volúmica aparente dos constituintes secos das argamassas: a) Colocação do material no molde tronco- cônico; b) Abertura do obturador; c) Descida do material para dentro do recipiente; d) Nivelamento da superfície; e) Pesagem do material.	44
Figura 4.2 – Etapas do ensaio de determinação da consistência por espalhamento: a) Mesa de espalhamento; b) Colocação da primeira camada de argamassa; c) Compactação da primeira camada; d) Colocação da segunda camada de argamassa; e) Compactação da segunda camada; f) Nivelamento da superfície; g) Espalhamento da argamassa; h) Medição do diâmetro.	49
Figura 4.3 – Etapas do ensaio de determinação da massa volúmica aparente das argamassas: a) Pesagem do recipiente vazio; b) Colocação da primeira camada de argamassa no recipiente; c) Compactação da primeira camada de argamassa; d) Colocação da segunda camada de argamassa no recipiente; e) Nivelamento da superfície; f) Pesagem.	51
Figura 4.4 – Esquema das medições efetuadas em cada provete (l - comprimento; b - largura; h - altura).	52
Figura 4.5 – Etapas do ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico: a) Medição dos provetes; b) Marcação do centro do provete; c) Equipamento utilizado na determinação do módulo de elasticidade dinâmico; d) Pormenor do provete, já colocado no equipamento.	53
Figura 4.6 – Ensaio de resistência à tração por flexão: a) Prensa utilizada no ensaio; b) Pormenor da execução do ensaio; c) Esquema da aplicação da carga.	55
Figura 4.7 – Ensaio de resistência à compressão: a) Prensa utilizada no ensaio; b) Esquema da aplicação da força.	57
Figura 4.8 – Equipamento utilizado na análise de porosimetria por intrusão de mercúrio (imagem cedida pelo Laboratório de análises da Requimte).	59
Figura 4.9 – Esquema representativo do fenómeno de capilaridade (adaptado de Freitas et al., 2008).	61
Figura 4.10 – Esquema representativo do ensaio de absorção de água por capilaridade.	62
Figura 4.11 – Ensaio de absorção de água por capilaridade: a) Início do ensaio; b) Evolução do ensaio com a visível ascensão de água; c) Pesagem de um dos provetes.	63
Figura 4.12 – Ensaio de secagem dos provetes de argamassa: a) Vista frontal; b) Vista lateral.	65

Figura 4.13 – Representação esquemática da estrutura porosa de uma argamassa (1 - matriz de ligante, onde estão incluídos os poros entre cristais; 2 - partículas de agregado; 3 - poros de interface; 4 - poros de matriz, resultantes da evaporação do excesso de água; 5 - poro cego; 6 - poro fechado) – adaptado de Rato, 2006.	67
Figura 4.14 – Ensaio de determinação da porosidade aberta das argamassas de cal: a) Bomba de vácuo e exsicador; b) Colocação de água no exsicador; c) Cesto onde são colocados os provetes para realizar a pesagem hidrostática; d) Pesagem hidrostática; e) Remoção do excesso de água das faces de um provete; f) Pesagem dos provetes saturados.	69
Figura 4.15 – Esquema representativo da difração de raios-X (adaptado de Padilha, 2000).	71
Figura 4.16 – Esquema representativo do processo de obtenção da fração global e da fração fina.	73
Figura 4.17 – Preparação de uma amostra de pasta de cal para a análise por DRX.	73
Figura 4.18 – Sequência de procedimentos para a colocação da amostra no difratómetro de raios-X: a) Colocação do pó na zona central do porta-amostra; b) Amostra colocada no porta-amostra; c) Colocação do porta-amostras na câmara de raios-X; d) Pormenor da amostra já colocada no difratómetro.	74
Figura 4.19 – Difratómetro de raios-X Brüker usado na análise difratométrica.	75
Figura 4.20 – Equipamento que permite realizar a análise termogravimétrica: a) Vista geral; b) Pormenor da cana onde são colocados os cadinhos; c) Equipamento com o forno aberto.	78
Figura 4.21 – Esquema representativo da microscopia eletrónica de varrimento (adaptado de www.gla.ac.uk).	79
Figura 4.22 – Microscópio eletrónico de varrimento (MEV), com micro analisador (EDS): a) Vista geral; b) Pormenor dos controlos manuais do equipamento.	80
Figura 4.23 – Zonas da pasta de cal observadas ao MEV-EDS: a) Provelte intacto, com indicação da origem dos fragmentos observados; b) Fragmentos da superfície e do interior da pasta de cal.	81
Figura 5.1 – Curvas granulométricas das areias e da mistura usada como agregado na produção das argamassas.	84
Figura 5.2 – Registos de DRX das cais CC e CD (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).	85
Figura 5.3 – Curvas TG/DTG da cal CC.	86
Figura 5.4 – Curvas TG/DTG da cal CD.	87

Figura 5.5 – Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, ao longo do tempo.	91
Figura 5.6 – Valores de resistência à tração por flexão apresentados pelas argamassas, ao longo do tempo.....	93
Figura 5.7 – Valores de resistência à compressão apresentados pelas argamassas, ao longo do tempo.....	96
Figura 5.8 – Distribuição da dimensão dos poros das argamassas estudadas após 180 dias de cura.	98
Figura 5.9 – Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas, ao longo do tempo: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias.	100
Figura 5.10 – Primeiros 180 minutos de absorção de água por ascensão capilar. ...	101
Figura 5.11 – Evolução da frente de ascensão capilar nas argamassas CD (180 dias) ao longo do ensaio de absorção de água por capilaridade.....	102
Figura 5.12 – Coeficientes de capilaridade das formulações de argamassa, ao longo do tempo.	103
Figura 5.13 – Valores assintóticos das formulações de argamassa, ao longo do tempo.	104
Figura 5.14 – Curvas de secagem das formulações de argamassa ao longo do tempo.	106
Figura 5.15 – Evolução da porosidade aberta das argamassas ao longo do tempo.	108
Figura 5.16 – Evolução da massa volúmica aparente das argamassas ao longo do tempo.	108
Figura 5.17 – Registos de DRX das frações globais da argamassa CC 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite).....	111
Figura 5.18 – Registos de DRX das frações globais da argamassa CD 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite).....	111
Figura 5.19 – Registos de DRX das frações finas da argamassa CC 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; A - aragonite).....	112
Figura 5.20 – Registos de DRX das frações finas da argamassa CD 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite).....	112
Figura 5.21 – Evolução da razão calcite/portlandite (DRX) na fração fina das argamassas CC e CD, ao longo do tempo.	115

Figura 5.22 – Evolução da razão portlandite/brucite (DRX) na fração fina das argamassas CD, ao longo do tempo.	115
Figura 5.23 – Evolução da razão dolomite/brucite (DRX) na fração fina das argamassas CD, ao longo do tempo.....	116
Figura 5.24 – Curvas de TG das argamassas CC com os traços volumétricos 1:2 e 1:3, ao longo do tempo.....	117
Figura 5.25 – Curvas de TG das argamassas CD com os traços volumétricos 1:2 e 1:3, ao longo do tempo.....	118
Figura 5.26 – Evolução do valor da razão calcite/portlandite (ATG) das argamassas CC e CD, ao longo do tempo.....	120
Figura 5.27 – Evolução do valor da razão portlandite/brucite (ATG) das argamassas CD, ao longo do tempo.....	120
Figura 5.28 – Imagem ao MEV (modo BSE) da argamassa CC (traço 1:3), aos 180 dias, em que é visível a presença de um sal à superfície: a) MEV; b) Mapa elementar da distribuição dos elementos sódio, enxofre, potássio e cálcio; c) Espectro EDS do sal.....	123
Figura 5.29 – Imagens ao MEV (modo BSE) da superfície das argamassas, aos 90 dias: a) CC 1:2; b) CD 1:2; c) CC 1:3; d) CD 1:3.	124
Figura 5.30 – Imagens ao MEV (BSE) da evolução da microestrutura da superfície das argamassas ao longo do tempo: a) CC 1:2-28d; b) CC 1:2-180d; c) CD 1:2-28d; d) CD 1:2-180d; e) Pormenor dos cristais na argamassa CC 1:2-180d, com indicação dos cristais alongados (círculos a azul); f) Pormenor dos cristais na argamassa CD 1:2-180d.....	125
Figura 5.31 – Imagens ao MEV mostrando a sobreposição de mapas de raios-X na superfície das argamassas com 180 dias: a) CC 1:2 - mapa da sobreposição dos elementos enxofre (laranja) e cálcio (verde), com indicação da presença de um sal (círculos a azul); b) CD 1:2 - mapa da sobreposição dos elementos magnésio (azul) e cálcio (verde); c) Espectro EDS da argamassa CC 1:2; d) Espectro EDS da argamassa CD 1:2.....	126
Figura 5.32 – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura do interior das argamassas com o traço 1:2, ao longo do tempo: a) CC-28d; b) CC-180d; c) CD-28d; d) CD-180d.....	127

- Figura 5.33** – Imagens ao MEV mostrando a sobreposição de mapas de raios-X nas argamassas com 180 dias: a) CC 1:2 - mapa da sobreposição dos elementos alumínio (azul), silício (amarelo), potássio (vermelho) e cálcio (verde); b) CD 1:22 - mapa da sobreposição dos elementos magnésio (azul), silício (amarelo), potássio (vermelho) e cálcio (verde); c) Espetro EDS da argamassa CC 1:2; d) Espetro EDS da argamassa CD 1:2. 128
- Figura 5.34** – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura do interior das argamassas (traços volumétricos 1:2 e 1:3), ao longo do tempo: a) CC 1:2-28d; b) CC 1:3-28d; c) CC 1:2- 90d; d) CC 1:3-90d; e) CC 1:2-180d; f) CC 1:3-180d. 129
- Figura 5.35** – Registos de DRX da pasta de cal CC, ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; A - aragonite). 131
- Figura 5.36** – Registos de DRX da pasta de cal CD, ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite). 132
- Figura 5.37** – Evolução da razão calcite/portlandite (DRX) nas pastas de cal CC e CD, ao longo do tempo. 134
- Figura 5.38** – Evolução das razões portlandite/brucite (P/B) e dolomite/brucite (D/B) nas pastas de cal CD (DRX), ao longo do tempo. 135
- Figura 5.39** – Curvas TG das pastas de cal CC. 136
- Figura 5.40** – Curvas TG das pastas de cal CD. 136
- Figura 5.41** – Evolução da razão calcite/portlandite (ATG) nas pastas de cal CC e CD, ao longo do tempo. 139
- Figura 5.42** – Evolução da razão portlandite/brucite (ATG) nas pastas de cal CD, ao longo do tempo. 139
- Figura 5.43** – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura na superfície das pastas de cal ao longo do tempo: a) CC-12h; b) CD-12h; c) CC-7d; d) CD-7d; e) CC-57d; f) CD-57d; g) CC-182d; f) CD-182d. 142
- Figura 5.44** – Imagens ao MEV (modo BSE) dos cristais presentes na superfície das pastas de cal, aos 182 dias: a) CC; b) CD. 142
- Figura 5.45** – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura no interior das pastas de cal ao longo do tempo: a) CC-12h; b) CD-12h; c) CC-7d; d) CD-7d; e) CC-57d; f) CD-57d; g) CC-182d; f) CD-182d. 143

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Formulações de argamassa estudadas.	30
Tabela 3.2 – Quantidade total de provetes e de amassaduras realizados durante a campanha experimental.	31
Tabela 3.3 – Composição das argamassas, com a indicação do traço ponderal e razão água/ligante.	33
Tabela 3.4 – Designação das pastas de cal estudadas.	37
Tabela 3.5 – Composição das pastas de cal, com a indicação da razão água/cal.	39
Tabela 5.1 – Massa volúmica aparente dos diferentes constituintes secos das argamassas.	83
Tabela 5.2 – Análise química das cals utilizadas na preparação das argamassas (% em massa).	84
Tabela 5.3 – Análise por DRX semi-quantitativa e razão calcite/portlandite (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).	86
Tabela 5.4 – Perdas de massa e constituintes da cal CC.	87
Tabela 5.5 – Perdas de massa e constituintes da cal CD.	88
Tabela 5.6 – Valores de consistência por espalhamento das argamassas (valores médios \pm desvios-padrão).	88
Tabela 5.7 – Massa volúmica aparente das argamassas no estado fresco (valores médios \pm desvios-padrão).	90
Tabela 5.8 – Módulo de elasticidade dinâmico (E_{dL}) e massa volúmica (MV) das argamassas, ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão). Entre parêntesis está a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que foram utilizados mais do que três.	91
Tabela 5.9 – Evolução da resistência à tração por flexão (R_t) das argamassas ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão). Entre parêntesis está a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que foram utilizados mais do que três.	93
Tabela 5.10 – Evolução da resistência à compressão (R_c) das argamassas ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão). Entre parêntesis está a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que foram utilizados mais do que três.	96

Tabela 5.11 – Coeficientes de capilaridade (C), calculados entre os 10 e os 90 minutos, e valores assintóticos (VA) das argamassas estudadas (valores médios \pm desvios-padrão).....	102
Tabela 5.12 – Porosidade aberta (P_o) e massa volúmica aparente (MV) das argamassas ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão).....	107
Tabela 5.13 – Composição mineralógica (DRX) das argamassas CC e razão calcite/portlandite (FF - fração fina; FG - fração global; P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; A - aragonite).....	113
Tabela 5.14 – Composição mineralógica (DRX) das argamassas CD e razões calcite/portlandite, portlandite/brucite e dolomite/brucite (FF - fração fina; FG - fração global; P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite).....	113
Tabela 5.15 – Perdas de massa e constituintes das argamassas CC (ATG). Apresenta-se também a razão calcite/portlandite.	119
Tabela 5.16 – Perdas de massa e constituintes das argamassas CD (ATG). Apresentam-se também as razões calcite/portlandite e portlandite/brucite....	119
Tabela 5.17 – Composição elementar (EDS), relativa aos principais elementos presentes nas argamassas (valor médio da percentagem atômica elementar \pm desvio-padrão).	130
Tabela 5.18 – Composição mineralógica (DRX) das pastas de cal CC e razão calcite/portlandite (P - portlandite; C - calcite; A - aragonite).	132
Tabela 5.19 – Composição mineralógica (DRX) das pastas de cal CD e razões calcite/portlandite, portlandite/brucite e dolomite/brucite (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).	133
Tabela 5.20 – Perdas de massa e constituintes das pastas de cal CC obtidos por TG.	137
Tabela 5.21 – Perdas de massa e constituintes das pastas de cal CD obtidos por TG.	138
Tabela 5.22 – Composição elementar, relativa aos principais elementos presentes nas pastas de cal (valor médio da percentagem atômica elementar \pm desvio-padrão).	144

SIMBOLOGIA

Abreviaturas

CEN – Comité Europeu de Normalização

EN – Norma Europeia

HERCULES – Laboratório - Herança cultural, estudos e salvaguarda

LNEC – Laboratório Nacional de Engenharia Civil

NP – Norma Portuguesa

Materiais

APAS 12 – Areia de granulometria grosseira

APAS 20 – Areia de granulometria média

APAS 30 – Areia de granulometria fina

CC – cal aérea calcítica

CD – cal aérea dolomítica

Argamassas e pastas de cal

CC – argamassas ou pastas de cal calcítica (de acordo com o capítulo)

CC 1:2 – formulação de argamassa de cal calcítica, preparada de acordo com o traço volumétrico 1:2

CC 1:3 – formulação de argamassa de cal calcítica, preparada de acordo com o traço volumétrico 1:3

CD – argamassas ou pastas de cal dolomítica (de acordo com o capítulo)

CD 1:2 – formulação de argamassa de cal dolomítica, preparada de acordo com o traço volumétrico 1:2

CD 1:3 – formulação de argamassa de cal dolomítica, preparada de acordo com o traço volumétrico 1:3

Ensaio e parâmetros

ATG – Análise termogravimétrica

C – Coeficiente de absorção capilar

DRX – Difractometria de raios-X

Ed_L – Módulo de elasticidade dinâmico

MEV-EDS – Microscopia eletrônica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia

MV – Massa volúmica aparente

P_o – Porosidade aberta

R_c – Resistência à compressão

R_t – Resistência à tração por flexão

VA – Valor assintótico de absorção capilar

C/P – Valor da razão calcite/portlandite

P/B – Valor da razão portlandite/brucite

D/B – Valor da razão dolomite/brucite

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento e justificação do tema

Tem vindo a ser atribuída uma importância crescente à conservação e reabilitação do património construído, englobando este conceito muito mais do que os edifícios históricos, como é o caso dos palácios, igrejas e conventos, mas também os edifícios habitacionais, industriais e comerciais. Todos estes imóveis permitem conhecer o modo como o homem viveu ao longo do tempo, sendo imperativo estudar os materiais que foram empregues nesse tipo de construções.

A conservação, ou em situações limite, a substituição, das argamassas de revestimento é uma das principais intervenções no património edificado. Uma vez que essas operações visam a proteção das paredes antigas subjacentes, é desejável que as novas argamassas tenham uma boa durabilidade. Isto depende essencialmente da sua compatibilidade com as argamassas e alvenarias nas quais são aplicadas, de modo a não contribuir para a degradação dos materiais e suportes pré-existentes. Esta compatibilidade deverá existir, tanto em termos mecânicos como físicos, sendo prioritário compatibilizar os seus constituintes e evitar a formação de produtos de reação (por exemplo, os sais solúveis). Da mesma forma, também devem ser compatíveis as suas características microestruturais e o modo como reagem à presença de água, garantindo que não sejam introduzidas tensões ou outros elementos que possam acarretar consequências indesejadas.

A descoberta do cimento portland revolucionou o sector da construção e, conseqüentemente, a reabilitação do património existente, fazendo cair em desuso muitos dos materiais e técnicas construtivas utilizadas até então. Este facto acarretou conseqüências negativas, uma vez que o cimento acabou por se revelar incompatível com os materiais até aí utilizados, agravando os problemas, em vez de os solucionar como era expectável. Ao contrário das argamassas de cal, que são deformáveis, capazes de acompanhar as deformações do suporte que, em edifícios antigos, é usualmente fraco, e de apresentarem resistências não muito fortes, as argamassas de cimento mostraram ser demasiado rígidas para funcionarem como argamassas de reparação/substituição.

Quando surgiram as argamassas industriais, perdeu-se a tradição de utilizar determinados materiais tradicionais, o que contribuiu para a inexistência de normas e regulamentos sobre a sua aplicação. Contudo, é atualmente aceite que as argamassas de cal aérea apresentam a compatibilidade necessária com as alvenarias antigas, embora apresentem características que condicionam a sua utilização generalizada. Por exemplo, este tipo de argamassas tem uma presa lenta, conseguida através da carbonatação do hidróxido de cálcio, o que dificulta a sua aplicação em diversas situações, principalmente em locais onde a disponibilidade de dióxido de carbono seja baixa ou em locais de elevada humidade relativa.

O conceito de compatibilidade justifica a importância do estudo de diferentes argamassas de cal. Esta compatibilidade pode ser assegurada através da escolha de argamassas semelhantes às utilizadas, o que dependerá não só da utilização do mesmo material, como também das mesmas técnicas de aplicação.

Apesar de ser reconhecida a importância da cal na construção, ao longo da história, existe ainda uma tendência para ser encarada como um material pouco eficiente, apesar das suas inúmeras qualidades e vantagens de utilização. No caso das argamassas de cal, quando comparadas com as de cimento, não só são mais deformáveis e permeáveis, como também são menos suscetíveis ao desenvolvimento de sais, sendo, por isso, imprescindível conhecer melhor as suas características e compreender o seu processo de endurecimento. Para além disto, no que diz respeito à cal dolomítica, existe um quase completo desconhecimento das suas características, existindo informações contraditórias acerca da sua durabilidade e resistência. Enquanto alguns autores afirmam que a cal dolomítica pode originar argamassas de fraca qualidade e que fraturam facilmente, outros afirmam o contrário.

De um modo geral, a investigação relativa a argamassas está a ser amplamente desenvolvida, principalmente no que diz respeito à influência do tipo de ligante, adições e traços utilizados, no seu desempenho. Quanto às argamassas dolomíticas, julga-se que não existe, atualmente, um grau de conhecimento comparável ao das argamassas de cal calcítica e das argamassas hidráulicas.

Face ao exposto, julgou-se fundamental desenvolver um estudo de comparação de propriedades físicas, mecânicas, mineralógicas e microestruturais entre argamassas de cal calcítica e dolomítica, de modo a desenvolver o conhecimento científico neste domínio e assim contribuir para intervenções de conservação/restauro mais sustentáveis.

1.2. Objetivos

O principal objetivo desta dissertação é o estudo comparativo entre diferentes formulações de argamassa de cal aérea hidratada, de modo a avaliar a influência do tipo de ligante (cal calcítica e cal dolomítica) e razão ligante/agregado (traços volumétricos 1:2 e 1:3), nas características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais, ao longo do tempo. Intrinsecamente relacionado com o objetivo principal, está o estudo da evolução do processo de carbonatação, uma vez que este se inicia logo após a preparação dos provetes de argamassa e contribui para o seu endurecimento. Para melhor entender este fenómeno e de forma a eliminar a presença do agregado que compõe a argamassa, efetuaram-se ensaios de caracterização de pastas até aos 182 dias de cura.

Para cumprir os objetivos supracitados, foi planeada e realizada uma extensa campanha experimental, que envolveu a preparação de pastas de cal e argamassas, e a sua posterior caracterização. Através da conclusão da presente dissertação, pretende-se incrementar o conhecimento científico no domínio das características e potencialidades dos tipos de argamassa de cal aérea estudadas, estimulando a sua melhor utilização no futuro, no sector da construção e conservação do património.

1.3. Estrutura e organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos, para além deste primeiro capítulo introdutório, no qual se fez um enquadramento do tema, justificando a importância do estudo aqui apresentado e se faz referência aos objetivos propostos.

No capítulo 2, é apresentado um breve enquadramento histórico sobre argamassas de cal, onde são abordados alguns aspetos relacionados com a sua origem e evolução e se faz uma descrição dos materiais que as constituem, mencionando os processos que ocorrem no ligante.

No capítulo 3, relativo à campanha experimental, apresentam-se os materiais utilizados e as formulações estudadas, para além da planificação dos ensaios realizados. Também é incluída neste capítulo, a descrição das tarefas de preparação dos provetes de pastas de cal e de argamassa que serão posteriormente utilizados nos ensaios.

O capítulo 4 descreve as metodologias de ensaio adotadas durante a campanha experimental, fazendo uma pequena introdução a cada uma das técnicas de análise aplicadas na caracterização das pastas de cal e argamassas.

Os resultados dos ensaios de caracterização das matérias-primas, das pastas de cal e das argamassas (no estado fresco e no endurecido) são apresentados e analisados no capítulo 5.

No capítulo 6, são apresentadas as conclusões finais, juntamente com algumas propostas de desenvolvimento de estudos futuros.

As referências bibliográficas consultadas são apresentadas no capítulo 7 e, no último capítulo desta dissertação, são apresentados os anexos, que incluem as fichas técnicas dos materiais utilizados e alguns dos resultados obtidos ao longo da campanha experimental.

2. ARGAMASSAS DE CAL AÉREA

2.1. Breve enquadramento histórico

As primeiras argamassas surgiram por aglutinação de diversos elementos, de modo a que o Homem Primitivo pudesse suprir a necessidade de construir abrigos. Várias foram as transformações ocorridas ao longo do tempo, até que a invenção do fogo possibilitou o estudo do efeito do calor nos calcários e gessos, algo que evidenciou a melhoria substancial das suas propriedades.

De acordo com Duarte (2007), há mais 10000 anos, um construtor de *Yiftah'el*, na Galileia, concluiu a montagem de um forno carregado com pedra calcária e madeira, que ardeu durante vários dias. Esse construtor já tinha o conhecimento de que a pedra retirada do forno “fervia” em contacto com a água e que, depois de essa água se evaporar, iria obter um material com propriedades únicas: a cal. Foi este material que, depois de misturado com areia, permitiu a preparação de uma argamassa, a qual ia endurecendo lentamente ao longo do tempo, estabelecendo a ligação entre outros materiais que sempre estiveram à disposição do Homem, como é o caso da pedra. Ao longo do tempo, vários foram os materiais que o Homem foi incorporando nas argamassas, com o objetivo de lhes conferir novas propriedades, em particular, a de maior resistência à água. É o caso da utilização de conchas, ossos, gorduras, cinzas vulcânicas e pedaços de tijolos e telhas, entre outros.

A grande maioria dos ligantes utilizados em edifícios históricos foi feita a partir de cal (Hughes e Válek, 2003). Durante séculos, as argamassas foram feitas usando cal como ligante primário, que muitas vezes era produzida localmente, através do aquecimento de calcário, uma rocha carbonatada que continha calcite e dolomite (Hartshorn, 2012). Até ao final do século XIX, o aquecimento e calcinação dos calcários foi realizado em fornos semelhantes. Posteriormente, no início do século XX, as melhorias introduzidas no *design* dos fornos conduziu ao aparecimento da indústria de produção de cal que tornou o processo mais eficiente, em termos energéticos (Zacharopoulou, 1998).

Apesar disso, a maioria das atuais cais comerciais apresentam menor qualidade, quando comparadas com as que foram aplicadas nas construções históricas, devido ao facto da cal ser calcinada de forma a satisfazer uma série de necessidades, sendo a indústria da construção uma minoria. As cais de elevada qualidade não podem ser produzidas nos fornos modernos, cuja temperatura excede os 1000 °C, o que conduz à queima excessiva da cal. Este processo torna a cal menos reativa do que a que é produzida em fornos tradicionais, através da queima de madeira, que embora tornem o processo mais moroso, permitem uma calcinação uniforme através de uma temperatura que ronda os 900 °C (Zacharopoulou, 1998).

Existem dois períodos que contribuíram para a compreensão científica de como as cais foram utilizadas como ligante na construção civil. O primeiro, a partir do Neolítico até, aproximadamente, metade do século XVIII, quando as propriedades de cais aéreas e cais hidráulicas começaram a ser documentadas, e o segundo, a partir daí, altura em que se começou a compreender a química das cais e a determinar a sua hidraulicidade, até ao presente (Zacharopoulou, 1998).

Nas técnicas tradicionais de construção, a cal foi o ligante mais utilizado, até ao aparecimento dos ligantes hidráulicos que a substituíram quase por completo. Porém, nos últimos 20 anos renasceu o interesse pela cal, uma vez que surgiu a necessidade de conservar as construções antigas (Zacharopoulou, 1998). De facto, na literatura consultada, várias são as referências a locais históricos onde foram encontradas evidências da utilização de argamassas de cal.

A caracterização de diversos materiais, através de modernas técnicas de análise, permitiu a Kingery *et al.* (1988), concluir que a “invenção” da cal calcinada e gesso remonta ao período Epipaleolítico (12000 a.C.). Segundo Zacharopoulou (1998), são inúmeras as aplicações da cal ao longo do tempo, destacando-se o caso de uma máscara cuidadosamente polida, do período Neolítico (9000-8000 a.C.), encontrada na Mesopotâmia, de argamassas de cal encontradas na Grande Pirâmide de Gizé, no Egipto (2500 a.C.) ou de argamassas hidráulicas, obtidas através da mistura de cal e barro batido, aplicadas em diversos reservatórios de água potável em Jerusalém, no período do rei Salomão (1000 a.C.). São exemplos de aplicações mais recentes, as fundações da Ponte *Essex* sobre o rio *Liffey*, em Dublin (1753 d.C.) e o farol de *Eddystone*, ambas na Irlanda, onde foi utilizada cal hidráulica misturada com pozolanas provenientes de Itália (1756 d.C.).

Um estudo realizado por Maravelaki-Kalaitzaki *et al.* (2003), sobre argamassas antigas provenientes de Creta, revelou que, ainda durante o Período Minoico Recente (1580 a.C. - 1100 a.C.), os Gregos já utilizavam argamassas de vários tipos, não só usando a cal típica, mas também a cal misturada com materiais pozolânicos naturais e artificiais. A utilização da cal hidráulica, obtida através da adição de pozolanas à cal aérea, com melhores resultados do que quando a mistura era realizada apenas com fragmentos de cerâmicas ou tijolos moídos, foi vulgarizada pelos Romanos, principalmente em revestimentos que estivessem em contacto permanente com a água.

Em *Madhya Pradesh*, perto da cidade de *Vidisha* (Índia), onde podem ter sido encontradas as primeiras argamassas hidráulicas, no tempo do imperador Ashoka (século II a.C.), encontra-se a mais antiga *stupa* da Índia, encomendada por aquele imperador (Figura 2.1). No mesmo século, esta *stupa* foi reconstruída em pedra e coberta por uma argamassa de cal, areia, pó de tijolo, resina natural e açúcar, com uma espessura de um pouco mais de trinta centímetros (Alvarez, 2007).



Figura 2.1 – *Stupa Sanchi* (Índia).

Nesta região, e até aos dias de hoje, as argamassas são fabricadas através de uma abertura de um sulco no solo, com a forma de uma circunferência de diâmetro variável, aproximadamente meio metro de profundidade e 40 centímetros de largura, forrado ou não com pedra. Em toda a extensão periférica desse sulco, são colocados os constituintes da argamassa – areia, “leitada” de cal, pedaços de tijolos, frutos (resinas naturais), entre outros. Posteriormente, é realizada a mistura desses constituintes através de uma mó de pedra que está presa a uma estaca colocada no centro da circunferência e que, sendo puxada através de tração animal, desliza sobre a base do sulco. Para a extinção da cal utilizada na produção de argamassas, são utilizadas tinas de apagamento de cal em pedra, na periferia do estaleiro (Alvarez, 2007).

A Grécia destacou-se na construção de aquedutos, cisternas e portos, onde eram utilizadas pozolanas naturais, no fabrico de argamassas hidráulicas. Exemplo disso é a famosa cisterna de *Kamiros*, em Rodas (Figura 2.2), construída em 500 a.C. (Alvarez, 2007).



Figura 2.2 – Cisterna de *Kamiros*, em Rodas.

Na antiguidade, foram os Romanos quem melhor soube aproveitar as potencialidades das argamassas de cal, adaptando-as às suas necessidades (Ribeiro e Lopes, 2007). É admirável o facto de terem conseguido inovar tanto esses materiais, fazendo-o com base na sua própria experiência e sem o conhecimento de que se dispõe atualmente. Para além disso, é inegável o cuidado das suas escolhas, manifestando uma grande preocupação na seleção dos materiais, de acordo com a finalidade a que se destinavam. De acordo com Coelho *et al.* (2009), foram também os Romanos a desenvolver as primeiras aplicações da cal em geotecnia, com o objetivo de secar os terrenos e aplicar um ligante de fixação das lajes às plataformas, nos locais onde passavam algumas das suas estradas monumentais. São inúmeros, os exemplos de grandes construções romanas na Europa, Norte de África e Médio Oriente, e que espelham a elevada durabilidade das argamassas à base de cal e pozolanas (Figura 2.3).

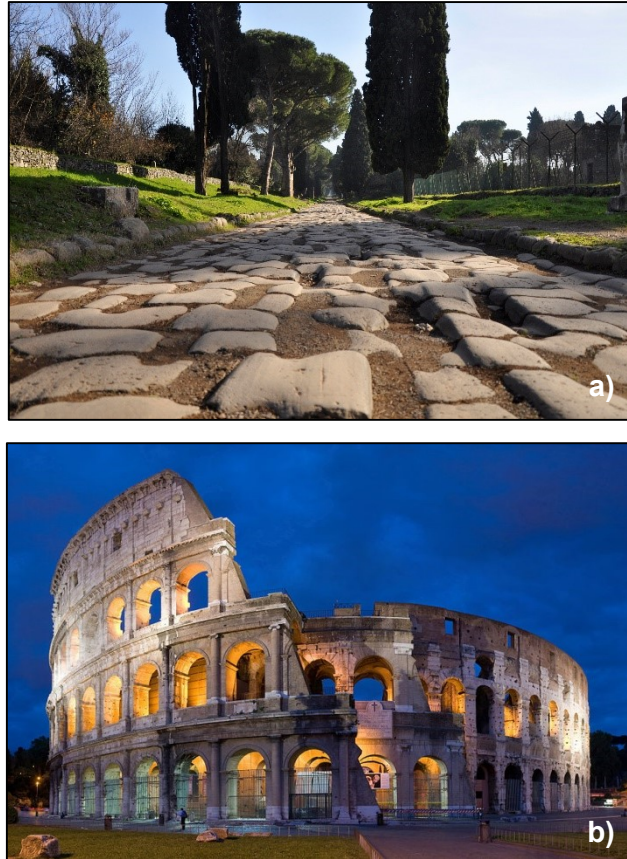


Figura 2.3 – Exemplos de construções romanas: a) Via Ápia (350 a.C.); b) Coliseu de Roma (70-80 d.C.).

Na construção de edifícios, a utilização de argamassas de cal como material coesivo no preenchimento entre tijolos e pedras, pode ser atribuída aos tempos egípcios e gregos. Esses ligantes dependiam da reação da cal hidratada coloidal com o dióxido de carbono atmosférico, de forma a formar uma matriz de carbonato durável. O desenvolvimento desses ligantes foi retardado pela descoberta do cimento portland, e o seu rápido desenvolvimento, como produto comercialmente viável (Moorehead, 1986).

Em Portugal, a maioria dos trabalhos de impermeabilização e regularização dos paramentos exteriores e interiores de paredes, são assegurados através da utilização de revestimentos à base de ligantes minerais ou, menos frequentemente, de ligantes mistos (Veiga e Faria, 1990). Tradicionalmente, os revestimentos têm sido executados utilizando argamassas de cal (cal aérea e areia), argamassas bastardas (cimento, cal aérea e areia) ou, mais recentemente, argamassas de cimento (cimento e areia), produzidas em obra, através da mistura dos seus constituintes e posterior amassadura com água (Veiga e Faria, 1990).

É na confeção de argamassas para assentamento de alvenarias, na execução de betonilhas para regularização de pavimentos e em revestimentos de alvenarias interiores e exteriores, que a cal encontra as suas principais aplicações, seja como único ligante, seja em mistura com outros ligantes aéreos (gesso) ou hidráulicos (cimento portland), ou com aditivos pozolânicos (Coelho *et al.*, 2009).

O facto de o cimento ter sido descoberto no século XIX e ter sido utilizado massivamente, fez com que a cal caísse em desuso. Apesar de o cimento ter qualidades, o seu uso não é aconselhável em obras de recuperação de alvenarias antigas, dada a falta de compatibilidade química, física e mecânica com os materiais antigos. Algumas dessas características estão relacionadas com a insuficiente permeabilidade ao vapor de água, o elevado módulo de elasticidade e a presença de hidróxidos alcalinos, que ao reagirem com as soluções salinas que penetram por capilaridade, promovem o aparecimento de sais solúveis. As argamassas de cimento apresentam também uma resistência à compressão elevada, que condiciona a capacidade de acomodar movimento e conduz ao aparecimento de tensões que podem comprometer a estrutura original da alvenaria (Lanas e Alvarez, 2003). Uma das principais vantagens da utilização de argamassas de cal, quando comparadas com as argamassas de cimento, é o facto de permitirem a circulação de fluidos numa maior extensão, possibilitando a existência de estruturas respiráveis. A circulação de fluidos é também aplicável aos gases, como é o caso do dióxido de carbono, cuja absorção é extremamente vantajosa uma vez que auxilia a carbonatação (mecanismo que conduz ao endurecimento da argamassa de cal) e conseqüentemente, permite fortalecer a argamassa (Pavía *et al.*, 2005).

De acordo com a sua constituição química, a cal pode ser designada como calcítica ou dolomítica. Ao longo da história, a utilização da cal dolomítica não está tão bem documentada como a da cal calcítica, por essa razão, nesta secção será dado destaque à primeira. O termo "dolomítico" teve a sua origem nas montanhas dolomíticas, na região de Tyrol, na Áustria, e na zona norte da Itália, onde as rochas carbonatadas apresentam um alto teor em magnésio, apesar de se poderem encontrar calcários dolomíticos em muitas outras regiões do mundo. Para além do seu elevado teor em magnésio, as argamassas de cal dolomítica podem ser distinguidas das argamassas de cal calcítica, pela sua plasticidade, retenção de água e trabalhabilidade elevadas, que conduziram à sua ampla utilização na construção histórica, para além da sua atual utilização, como argamassas de reparação (Hartshorn, 2012).

No passado, escolher entre uma cal calcítica e uma dolomítica, dependia essencialmente da disponibilidade do material e da proximidade da pedreira, de onde a matéria-prima era extraída. No entanto, esta escolha pode tornar-se problemática, se se tiver em atenção as propriedades que cada cal confere às argamassas (Arizzi e Cultrone, 2012).

De acordo com Seeley (2000), apenas em zonas como os Estados Unidos, a Itália e a Índia, onde exista abundância de rochas calcárias dolomíticas, se detém experiência na aplicação desta cal na construção. Nos Estados Unidos, no século XIX e até ao início do século XX, foram amplamente utilizadas argamassas com este tipo de cal e a sua utilização em trabalhos de reparação continua até aos dias de hoje. Segundo Thomson (2005), a cal dolomítica tem uma elevada plasticidade e capacidade de retenção de água, baixo teor em óxidos e mínima fração grosseira. Estas qualidades eram altamente valorizadas para argamassas de revestimento. Na viragem do século XIX, nos Estados Unidos, a cal calcinada a partir de calcários dolomíticos foi reconhecida como a melhor cal para estuques.

Atualmente, a investigação de argamassas de cal é especialmente importante na conservação e valorização do património construído, uma vez que conduz a uma compreensão mais profunda das características e propriedades dos materiais, com a finalidade de os tornar compatíveis com os que foram utilizados no passado (Veiga *et al.*, 2010). Para assegurar a compatibilidade mecânica, as argamassas de substituição devem apresentar resistência à flexão e à compressão e propriedades elásticas análogas às apresentadas pelas argamassas pré-existentes. Da mesma forma que, para assegurar a compatibilidade física, principalmente no que se refere à absorção capilar e permeabilidade de água, será necessário também existir essa semelhança (Veiga *et al.*, 2010).

2.2. Constituintes das argamassas

Segundo a Norma Europeia de Argamassas (EN 998-1, 2003), estas podem ser definidas como a mistura de um ou mais ligantes inorgânicos, agregados, água e, por vezes, adjuvantes e/ou aditivos (Figura 2.4).



Figura 2.4 – Esquema representativo dos constituintes das argamassas.

Enquanto os ligantes são utilizados para ligar ou aglomerar os agregados e modificam a sua estrutura química, contribuindo para o endurecimento da pasta de argamassa, os adjuvantes são produtos que se adicionam às argamassas e que têm a capacidade de lhes conferir determinadas propriedades (Margalha, 2011).

Nas construções antigas, os tipos de argamassas são à base de cal aérea e areia, sendo a cal o único ligante, ou recorrendo a eventuais adições de pó de tijolo ou outros componentes, que teriam a mesma função das pozolanas, nos casos em que a cal, sendo utilizada como único ligante, não conseguia cumprir as exigências, nomeadamente no que diz respeito à hidraulicidade (Rodrigues, 2004).

Nas seções seguintes, é feita uma breve descrição dos principais constituintes das argamassas – ligantes, agregados e água – não se fazendo referência aos adjuvantes e/ou aditivos, onde se inserem as pozolanas, visto que o objetivo do presente trabalho é o estudo de argamassas de cal aérea, sem qualquer adição.

2.2.1. Ligantes

Os ligantes são materiais utilizados para ligar ou aglomerar outros, por exemplo, a areia. Com o tempo, estes materiais modificam a estrutura química e contribuem para o endurecimento da pasta (Margalha, 2011). Podem ser de diferentes tipos (Sousa Coutinho, 1988; Rodrigues, 2004):

- aéreos – quando misturados com a água, formam uma pasta que endurece ao ar, mas que não é resistente à água, uma vez que dependem do dióxido de carbono da atmosfera para os transformar em carbonatos;
- hidráulicos – constituídos por pós muito finos, que formam uma pasta, quando amassados com água; endurecem através da reação química entre o pó e a água, sendo caracterizados por ganharem presa e endurecerem tanto ao ar como debaixo de água;
- orgânicos – são líquidos viscosos ou soluções resinosas, que endurecem através do aumento de viscosidade, como é o caso das resinas sintéticas, do alcatrão, entre outros.

Antes da descoberta do cimento portland, o principal ligante usado era o material proveniente da cozedura de calcários em fornos artesanais (Rodrigues, 2004). Desta forma, poderia ser obtida a cal aérea viva, resultante da cozedura (calcinação) de calcários puros (teor de impurezas não superior a 5%), ou a cal hidráulica, resultante da cozedura de calcários margosos (teor de argila entre 5% e 20%). Quando era feita a cozedura de margas calcárias (com teor de argila entre 20% e 40%), obtinham-se os denominados cimentos naturais (Veiga e Faria, 1990).

A cal aérea resulta da reação de decomposição, por ação da temperatura, de calcários com elevado teor em carbonato de cálcio (CaCO_3) ou carbonato de cálcio e magnésio [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Desta forma, consoante a matéria-prima utilizada, as cals podem ser classificadas como calcítica ou dolomítica (Veiga e Faria, 1990). De acordo com a norma EN 459-1 (2011), a cal calcítica apresenta no mínimo 70% (em massa) da soma entre óxido de cálcio e óxido de magnésio, com um máximo de 5% de óxido de magnésio, e pelo menos 55% de cal disponível, enquanto a dolomítica apresenta 80% como valor mínimo da soma desses óxidos, dos quais mais de 5% correspondem ao óxido de magnésio.

As cals aéreas, quando utilizadas em argamassas de revestimento, devem estar completamente extintas, para evitar que a expansão inerente à hidratação dos óxidos de cálcio e de magnésio se continue a verificar após a sua aplicação (Veiga e Faria, 1990). Apesar de terem sido muito utilizadas ao longo da história, vários fatores conduziram ao seu desaparecimento dos estaleiros de obra, entre eles inclui-se a difícil utilização associada à preparação de pastas para extinção da cal viva, o elevado grau de finura e causticidade quando utilizada em pó e a tendência dos aplicadores privilegiarem a resistência e endurecimento a curto prazo, em detrimento de outras características (Rodrigues, 2004).

O processo de obtenção e endurecimento da cal aérea é realizado em diferentes fases, de acordo com um ciclo denominado “ciclo da cal”. Se, por um lado, o ciclo da cal calcítica é de fácil compreensão (Figura 2.5), o processo equivalente, relativo à cal dolomítica, é definido por um modelo mais complexo que, neste caso, não corresponde a um ciclo (Figura 2.6). Esta complexidade deve-se ao facto de os compostos de magnésio e de cálcio envolvidos, hidratarem e carbonatarem de diferentes formas, conduzindo ao aparecimento de uma maior variedade de fases nas argamassas (Hartshorn, 2012).

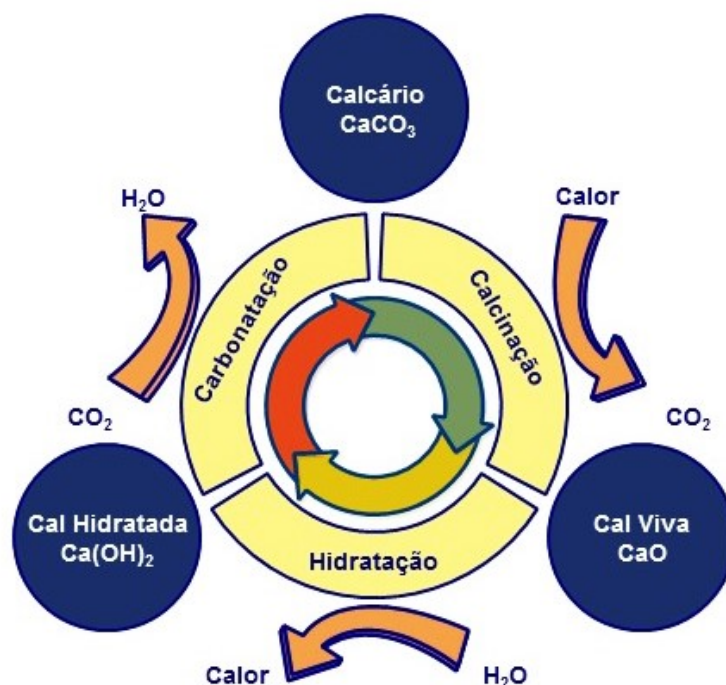


Figura 2.5 – Ciclo da cal calcítica (adaptado de Hartshorn, 2012).

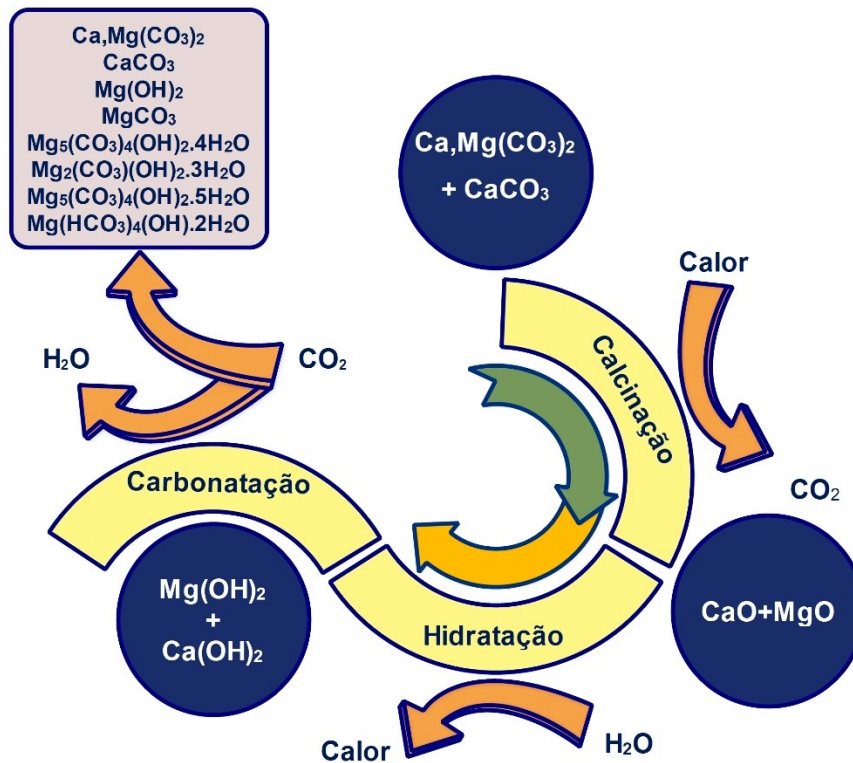
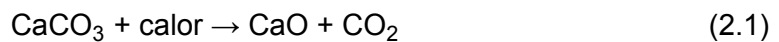


Figura 2.6 – “Ciclo” da cal dolomítica (adaptado de Hartshorn, 2012).

2.2.1.1. Calcinação

A reação de calcinação traduz o processo de cozedura dos calcários e conduz à formação de óxido de cálcio (CaO), a que se dá o nome de cal viva, envolvendo também a libertação de dióxido de carbono. As cals vivas podem surgir em forma de pedra ou em pó fino, sendo esta última opção designada como cal viva micronizada (Rodrigues, 2004). A calcinação ocorre a uma temperatura da ordem dos 900 °C e é traduzida pela seguinte reação endotérmica (Rodrigues, 2004):

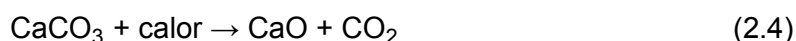
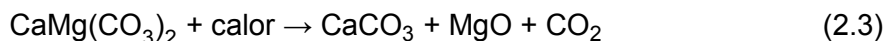


A temperatura a que se inicia o processo de decomposição pode ser mais baixa, em função da composição da matéria-prima (Rodrigues, 2004). Relativamente ao processo de decomposição da rocha dolomítica, o processo ocorre de forma idêntica à descrita anteriormente, embora se efetue a uma temperatura inferior, entre os 400 °C e 500 °C.

Nas rochas dolomíticas, o carbonato duplo de magnésio e cálcio é transformado em óxidos de magnésio e de cálcio, de acordo com a seguinte reação (Rodrigues, 2004):



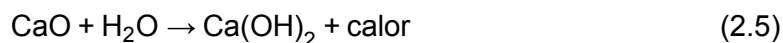
Por vezes, o processo de decomposição do carbonato duplo de magnésio e cálcio pode ocorrer em duas fases, de acordo com as seguintes reações (Haul e Heystek, 1952):



Segundo Coelho *et al.* (2009), as propriedades da cal são fortemente influenciadas pelo processo de calcinação e, nos casos em que não se faça um controlo rigoroso da temperatura, podem formar-se cristais de cal insolúveis, se a temperatura for excessiva, ou cristais que tenham o seu interior carbonatado, se a temperatura for demasiado baixa.

2.2.1.2. Hidratação

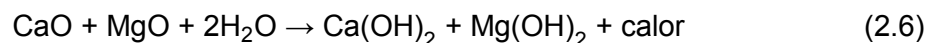
De acordo com a norma EN 459-1 (2011), a cal viva é uma cal aérea, constituída principalmente por óxidos, e que reage exotermicamente quando entra em contacto com a água. Devido à sua instabilidade, este material não pode ser utilizado diretamente na construção, sem antes ter sido devidamente hidratado. Na presença de água, a cal viva (CaO) é transformada em cal apagada [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], também designada por cal extinta ou cal hidratada, num processo que é designado por extinção ou hidratação. O processo pode ser expresso através da seguinte reação química exotérmica (Veiga e Faria, 1990):



Após o contacto com a água, a cal calcítica é desagregada quase imediatamente, efervescendo e produzindo calor, juntamente com a libertação de vapores cáusticos e aumento de volume. Quanto mais elevada tiver sido a temperatura à qual a rocha original foi cozida, mais difícil é o processo de extinção da cal (Rodrigues, 2004). Este processo pode provocar um aumento de volume da cal que chega a atingir entre 3 a 3,5 vezes o inicial (Coelho *et al.*, 2009).

O processo de hidratação pode ser realizado por imersão ou por aspersão controlada com água, resultando a cal apagada em pó ou em pasta, respetivamente. A cal apagada em pasta (dispersão de partículas de Ca(OH)_2 em água) pode ser conservada durante muito tempo, desde que não entre em contacto com o ar, permitindo a sua utilização em argamassas (Rodrigues, 2004). A extinção também pode ocorrer de forma espontânea, através da captação de humidade do ar, num processo muito lento e que pode não conduzir à extinção completa da cal viva (Coelho *et al.*, 2009). O procedimento utilizado na extinção da cal influencia a sua qualidade, uma vez que altera o valor médio da dimensão das suas partículas. Adicionalmente, uma extinção prolongada favorece o crescimento dos cristais de portlandite [Ca(OH)_2], intensificando a plasticidade da cal em pasta (Rodrigues, 2004).

Relativamente à cal viva dolomítica, o processo de hidratação é mais lento que o da cal cálcica. Na presença de água, os óxidos de cálcio e de magnésio transformam-se nos respetivos hidróxidos. A equação química que traduz o processo de hidratação da cal dolomítica é (Rodrigues, 2004):

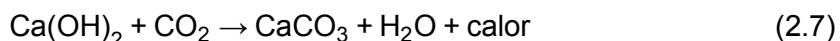


A cal hidratada é um dos componentes principais das argamassas, tendo a capacidade de lhes proporcionar fluidez, coesão e retenção de água, impedindo uma absorção excessiva de água pelo suporte. Através da sua correta utilização, as argamassas tornam-se mais plásticas, apresentando uma melhor trabalhabilidade, contribuindo para que sejam capazes de suportar maiores deformações, sem fissuração (Coelho *et al.*, 2009).

As cals aéreas hidratadas, em pó, utilizadas no fabrico das argamassas em estudo, resultaram, portanto, da extinção controlada da cal viva. Na produção deste tipo de cal, a quantidade de água adicionada é somente a necessária para que o processo de extinção seja completado, juntamente com uma pequena reserva que é evaporada pelo próprio calor da reação. Como consequência disso, as suas partículas não possuem uma dimensão muito grande, comparativamente à dimensão das partículas que constituem as cals em pasta, cujo processo de extinção é prolongado (Rodrigues, 2004).

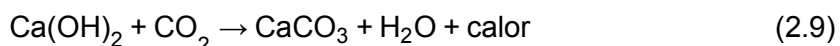
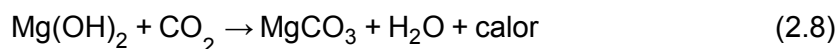
2.2.1.3. Carbonatação

O endurecimento da cal cálcica apagada dá-se através do processo de recarbonatação, que ocorre através da fixação do dióxido de carbono da atmosfera ao hidróxido de cálcio, dando novamente origem ao carbonato de cálcio e à consequente libertação de água. Este processo pode ser expresso através da seguinte reação exotérmica (Rodrigues, 2004; Veiga e Faria, 1990):



Durante a secagem da pasta de cal pura, por vezes é possível observar um fenómeno de contração, que conduz ao aparecimento de fendas de retração, visto que o material não tem ductilidade suficiente para acompanhar essa alteração de volume. É também por essa razão que se incorpora a areia, de modo a reduzir esse fenómeno, uma vez que a sua presença divide a pasta de cal apagada numa enorme quantidade de pequenas frações, que favorecem a entrada do ar necessário ao processo de carbonatação, ao mesmo tempo que se dá a secagem (Rodrigues, 2004; Veiga e Faria, 1990).

À semelhança do que acontece com a cal calcítica hidratada, também na cal dolomítica hidratada, constituída por hidróxidos de cálcio e de magnésio, ocorre o processo de recarbonatação, sendo esses hidróxidos transformados em carbonatos de cálcio e de magnésio, respetivamente. Este processo, que ocorre mais lentamente neste tipo de cal, pode ser traduzido pelas seguintes reações (Rodrigues, 2004):



A cal dolomítica contribui para a complexidade do sistema, uma vez que os compostos de magnésio e cálcio carbonatam a diferentes velocidades. Se por um lado, a portlandite carbonata de imediato originando calcite, a carbonatação da brucite $[\text{Mg(OH)}_2]$ é demorada e pode resultar em vários compostos de magnésio (Hartshorn, 2012). Estes podem, por exemplo, reagir com os sulfatos ácidos presentes no ambiente, dando origem a sais sulfatos que podem degradar as argamassas (Hartshorn, 2012).

Em contrapartida, existem compostos de magnésio, por exemplo a hidromagnesite, cuja presença nas argamassas pode favorecer o aumento da sua resistência mecânica (Dheilly *et al.*, 1999). De acordo com estes autores, esse efeito positivo deve-se à estrutura das partículas de hidromagnesite que preenchem os espaços vazios entre os grãos de areia, favorecendo o desenvolvimento da ligação entre o ligante e o agregado, o que resulta num aumento da coesão da argamassa.

De um modo geral, o processo de carbonatação ocorre em duas fases, a primeira caracterizada pela difusão de dióxido de carbono, e a segunda, em que se dá a formação de cristais de carbonato de cálcio. A formação destes cristais, durante o processo de carbonatação, altera a estrutura porosa, influenciando as propriedades higroscópicas das argamassas de cal (Van Balen e Van Gemert, 1994). A difusão do dióxido de carbono na água ocorre muito mais lentamente do que no ar, sendo a carbonatação retardada quando o material está saturado de água (Van Balen e Van Gemert, 1994). Desta forma, o teor em água que é considerado ótimo para a carbonatação, é aquele a que corresponde a máxima absorção na superfície dos poros, antes da condensação capilar (Moorehead, 1986; Rodrigues, 2004). Segundo Rodrigues (2004), é necessário que cerca de 50% do volume dos poros das argamassas estejam cheios de água, de modo a otimizar a velocidade de carbonatação. Desta forma, enquanto os capilares mais finos ficam cheios de água, os mais largos permanecem disponíveis para que a difusão de CO₂ ocorra, em direção ao interior da argamassa, e para que o vapor de água se dissipe. Assim se compreende que, quanto mais espessa for a camada de argamassa, maior a distância que o CO₂ terá de percorrer, para contactar com o Ca(OH)₂, visto que a carbonatação ocorre de fora para dentro (Rodrigues, 2004). A reação ocorre da seguinte forma (Moorehead, 1986):

- dissolução do gás CO₂ na água presente nos pequenos poros, formando iões H⁺, HCO₃⁻, e CO₃²⁻ e baixando o pH;
- dissolução das partículas de Ca(OH)₂ na solução acidificada;
- interação daqueles iões, de modo a formar o CaCO₃, que precipita e se expande para o interior dos poros de maiores dimensões;
- precipitação do CaCO₃, que apresenta principalmente uma estrutura microcristalina ou amorfa, devido à rapidez com que a água é evaporada através do calor gerado durante a reação;

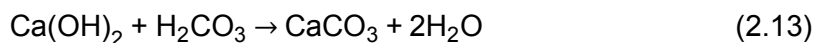
- o processo prossegue até que todas as partículas de hidróxido sejam convertidas em carbonato, ou até que a água utilizada como veículo para a reação seja evaporada pelo calor por ela gerado.

O CO₂ difunde-se através dos poros onde existe algum espaço livre, após a evaporação da água durante a secagem. É então absorvido pela água alcalina existente nos poros e hidrata, dando origem ao ácido carbónico - H₂CO₃ (2.10). É posteriormente convertido em ião bicarbonato - HCO₃⁻ (2.11) e em ião carbonato - CO₃²⁻ (2.12). Esta série de reações provoca alterações no equilíbrio iónico da fase líquida (solução de poros) e é acompanhada por uma diminuição do pH (Juvekar e Sharma, 1973).



As reações 2.10 e 2.11 funcionam como controladores de velocidade, uma vez que a dissolução de H₂CO₃ aumenta consideravelmente a absorção de CO₂ na água alcalina dos poros (Juvekar e Sharma, 1973). No que diz respeito à difusão do dióxido de carbono, a carbonatação é afetada por diversos fatores, como é o caso do tempo, da porosidade, do método construtivo utilizado, da presença de fissuras e da forma geométrica da argamassa (Van Balen e Van Gemert, 1994). A difusão deste gás só é possível em poros abertos, cujo volume vai sendo alterado, dependendo da quantidade de água presente e do próprio processo de carbonatação.

Conforme já foi referido, numa fase posterior, a cal reage com o ácido carbónico, levando à formação dos cristais de carbonato de cálcio, segundo a seguinte reação (Van Balen e Van Gemert, 1994):



A evolução da carbonatação depende principalmente da quantidade de cal presente, que irá reagir com o dióxido de carbono que se difunde através do material, sendo necessária uma quantidade mínima de água para a sua dissolução.

O aumento da temperatura reduz a solubilidade do dióxido de carbono na água e geralmente aumenta a velocidade das reações químicas. Deste modo, a velocidade de carbonatação é otimizada quando a temperatura ronda 20 °C (Rodrigues, 2004; Van Balen e Van Gemert, 1994).

A reação de carbonatação é muito lenta, demorando normalmente 6 meses a 1 ano, podendo demorar mais, em função das condições climáticas. Assim, as condições de cura condicionam o aparecimento de anomalias, como é o caso dos fenómenos de retração, a falta de coesão e a desagregação (Sousa *et al.*, 2005). A cal aérea em pó pode carbonatar quando não é devidamente armazenada e entra em contato direto com o ar, o que constitui uma das desvantagens da sua utilização (Margalha *et al.*, 2006).

2.2.2. Agregados

Os agregados são materiais granulares que podem ser definidos, de acordo com a sua origem (naturais, artificiais, reciclados), dimensões das partículas e massa volúmica. Quando aglomerados por um ou mais ligantes, os agregados funcionam como o seu esqueleto, reduzindo a formação das fissuras que ocorrem durante o processo de secagem das argamassas, melhorando a sua resistência e dureza e adicionando um certo grau de porosidade, que promove a carbonatação (Elert *et al.*, 2002). De acordo com a dimensão das suas partículas, os agregados podem ser classificados como grossos ou areias, consoante sejam ou não retidos, respetivamente, no peneiro de malha de 4,75 mm (Veiga e Faria, 1990).

As areias mais frequentemente utilizadas em argamassas são as naturais, recolhidas em jazidas ou leitos de rio, passando depois por processos de lavagem e crivagem (Rato, 2006). Sendo resultantes da desagregação de rochas, as areias podem ser classificadas, consoante o tipo de rocha que as originou, como siliciosas (quartzosas, graníticas e basálticas) ou calcárias. Para além disto, podem conter uma maior ou menor percentagem de argila, sendo que, se essa percentagem for elevada, a ligação do agregado à cal pode ficar comprometida, implicando que tenha de ser adicionada uma maior quantidade de água à argamassa, o que, por sua vez, conduz ao incremento dos fenómenos de retração (Rodrigues, 2004).

A presença dos agregados reveste-se de grande importância na qualidade das argamassas, uma vez que influencia o seu desempenho, tanto no estado fresco como no estado endurecido. No estado fresco, contribuem para a formação de capilares, entre os vazios dos grãos de areia, sendo responsáveis por parte da retenção da água de amassadura. Adicionalmente, nos casos em que a sua distribuição granulométrica é contínua, ajudam a reduzir o consumo dessa água, sem se perder a trabalhabilidade da pasta (Carneiro e Cincotto, 1999). No estado endurecido, atenuam as tensões resultantes do endurecimento da cal e das solicitações exteriores. A continuidade da sua granulometria favorece a redução da permeabilidade das argamassas no estado endurecido, uma vez que reduz os vazios existentes entre os grãos, contribuindo para o aumento da compactidade (Carneiro e Cincotto, 1999). Em termos químicos, considera-se que, em maior ou menor grau, todos os agregados são reativos, embora com maior expressão os que contêm formas de sílica (Rodrigues, 2004).

As características mais importantes, quando se trata de escolher o agregado a incorporar nas argamassas, são (Rodrigues, 2004; Veiga e Faria, 1990):

- forma, dimensões máxima e mínima e granulometria, adequadas ao tipo de utilização prevista;
- não reativo ao ar, à água e a outros agentes externos;
- compatibilidade química com os restantes constituintes das argamassas;
- resistência mecânica e resistência à erosão, adequadas às aplicações previstas;
- ausência de substâncias nocivas (matéria orgânica, partículas moles, friáveis ou demasiado finas, película de argila aderente aos inertes, entre outros).

Como não faz parte dos objetivos deste trabalho estudar a influência das características dos agregados nas propriedades das argamassas, foi utilizada como agregado, a mesma mistura de areias siliciosas em todas as formulações de argamassa preparadas.

2.2.3. Água

Na produção de argamassas, a água desempenha um papel fundamental, na medida em que possibilita que os seus ligantes adquiram propriedades aglutinantes. Para além disto, a água serve de veículo para que o dióxido de carbono reaja com o hidróxido de cálcio, facilitando o processo de carbonatação (Moorehead, 1986).

O excesso ou déficit de água condiciona e pode comprometer o desempenho futuro das argamassas, sendo por isso importante avaliar muito bem a quantidade que se deverá adicionar. Tendo em consideração que durante o endurecimento das argamassas ocorre a libertação de água, essa quantidade deverá ser a menor possível (Rodrigues, 2004). A utilização de águas que contenham um elevado teor em sais solúveis, como é o caso da água do mar, deve ser evitada. Para além destas águas, também devem evitar-se as águas impróprias para consumo, uma vez que poderão conter elementos capazes de modificar as características das argamassas.

3. CAMPANHA EXPERIMENTAL

3.1. Considerações gerais

A campanha experimental, iniciada em Março de 2014 e concluída no final de Janeiro de 2015, teve como principal objetivo, a avaliação das características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais de quatro formulações de argamassa. Posteriormente, com o objetivo de eliminar algumas variáveis, no que diz respeito ao processo de carbonatação, tomou-se a decisão de efetuar também uma avaliação mineralógica e microestrutural de pastas de cal, preparadas com as cais utilizadas na preparação das argamassas. É importante salientar que, o que neste trabalho se designou como pastas de cal, corresponde à mistura de cal hidratada com água, e não com a cal hidratada comercializada em pasta.

As formulações de argamassa de cal envolveram a utilização de duas cais hidratadas em pó, uma calcítica e outra dolomítica, e a sua mistura com três areias de diferentes granulometrias, de acordo com os traços volumétricos 1:2 e 1:3 (ligante:agregado). Os traços volumétricos foram escolhidos por serem os mais adequados para argamassas de cal aérea (Rodrigues, 2004). Assim, foi possível estudar a influência do teor em ligante no comportamento das argamassas.

O planeamento dos ensaios foi realizado de forma a reduzir a variabilidade inerente a este tipo de estudos, principalmente no que se refere à produção de argamassas e de pastas de cal e à realização dos ensaios nas idades pré-estabelecidas. Por essa razão, tanto no caso das argamassas, como no caso das pastas de cal, tentou-se que os provetes fossem ensaiados na altura prevista. No estudo das pastas de cal, nas poucas situações em que a data dos ensaios não podia ser respeitada, em resultado de algumas situações imprevistas, como é o caso de avarias nos equipamentos, optou-se por preparar novos provetes e repetir o ensaio, de forma a respeitar o tempo de cura previsto.

Atualmente, apesar de existirem diversas normas e recomendações para a caracterização de argamassas, grande parte delas continua a não ter total aplicação na área da conservação do património edificado. Isto pode facilmente ser comprovado pelo facto de quase todas se adequarem mais à caracterização da pedra natural ou de argamassas com base nouro tipo de ligantes, como é o caso do cimento. É por essa razão que em alguns dos ensaios efetuados ao longo deste trabalho houve a necessidade de introduzir algumas adaptações.

O trabalho experimental, realizado no âmbito da presente dissertação, foi executado em três diferentes locais. As amassaduras, os ensaios de caracterização das argamassas no estado fresco, os ensaios mecânicos e os ensaios de absorção de água por capilaridade e de secagem, foram realizados no Núcleo de Revestimentos e Isolamentos do Departamento de Edifícios, no LNEC. Os ensaios de caracterização microestrutural e mineralógica das argamassas e das pastas de cal (MEV-EDS, DRX e ATG) foram realizados no Laboratório Hercules (Universidade de Évora). Relativamente ao ensaio para determinação da porosidade aberta, este foi realizado no Laboratório de Geociências, também na Universidade de Évora. O ensaio para a determinação da porosimetria por intrusão de mercúrio e a análise química das cais foram realizados por outros laboratórios, que serão mencionados no decorrer deste trabalho.

3.2. Plano geral de ensaios

Na primeira fase do estudo, procedeu-se à caracterização dos materiais constituintes das argamassas, ou seja, das cais e das areias. A segunda fase da campanha experimental envolveu a preparação das argamassas e das pastas de cal. A sua preparação teve por base o conhecimento do número de provetes, necessários à realização dos ensaios, e das respetivas datas de ensaio. A terceira fase consistiu na caracterização dos provetes de argamassa e das pastas de cal às idades estabelecidas.

A planificação dos ensaios foi feita sabendo que as argamassas seriam testadas no estado fresco e, posteriormente, no estado endurecido, aos 28, 90 e 180 dias, enquanto as pastas de cal seriam avaliadas às 12h, 24h, 48h, 72h, 7 dias, 14 dias, 21 dias, 28 dias e, a partir daí, de duas em duas semanas, até aos 182 dias.

Optou-se por fazer a preparação de 9 provetes de argamassa, por cada tipo de cal, traço volumétrico e idade, e de 19 provetes de pasta de cada tipo de cal, correspondendo cada um, a cada dia de ensaio (Figura 3.1).

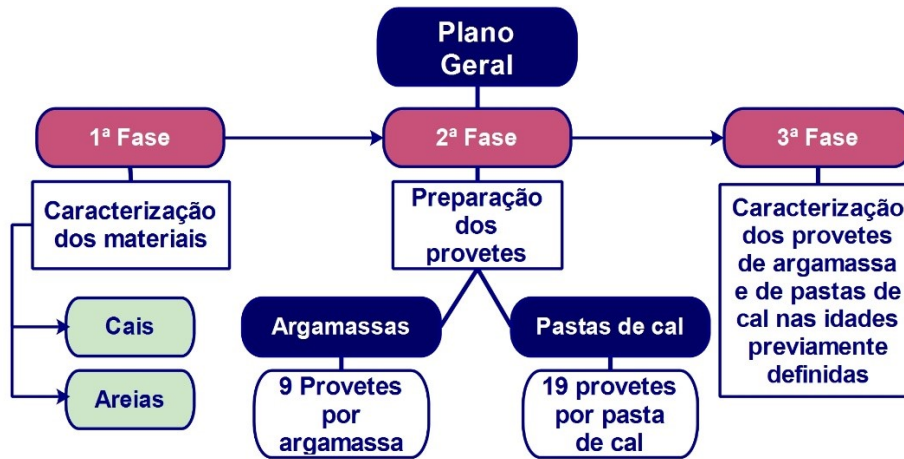


Figura 3.1 – Plano geral da campanha experimental.

3.3. Caracterização dos materiais

3.3.1. Descrição geral

Atualmente sabe-se que o desempenho das argamassas é profundamente influenciado pelas características dos componentes utilizados, nomeadamente a natureza mineralógica do ligante e a granulometria do agregado. Nesse sentido, foi realizada uma pesquisa, de modo a seleccionar os materiais mais adequados a este estudo.

De forma a cumprir a função de ligante, foram escolhidas duas cais hidratadas em pó, de diferentes composições mineralógicas, uma de origem calcítica (CC) e outra de origem dolomítica (CD). Optou-se por utilizar cais hidratadas em pó, em vez de cais hidratadas em pasta, devido ao facto de, nestas últimas, já ter sido incorporada uma determinada quantidade de água, o que iria dificultar e condicionar o processo de amassadura. Por outro lado, também se sabia que, caso a cal comercializada em pó não tivesse sido corretamente armazenada, poderia já ter reagido com o dióxido de carbono presente na atmosfera, apresentando-se já parcialmente carbonatada, funcionando parcialmente como um agregado.

A cal calcítica escolhida foi a comercializada pela empresa portuguesa Lusical, por ser uma das cais mais referenciadas nas publicações do LNEC, de modo a facilitar a eventual comparação de resultados. Ao contrário do sucedido com a cal calcítica, a cal dolomítica revelou-se muito difícil de obter. Após inúmeras pesquisas e contactos infrutíferos, inclusive com antigos produtores locais, foi possível encontrar uma empresa Espanhola, a Calcical, que forneceu a quantidade necessária desse tipo de cal para a execução deste trabalho (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Cais hidratadas utilizadas: a) Calcítica; b) Dolomítica.

Vários estudos confirmaram a influência das areias na qualidade de argamassas de cal aérea, indicando que a mistura de areias mais finas com areias mais grosseiras torna mais adequada a percentagem de volume de vazios, melhorando algumas das características das argamassas no estado endurecido. São exemplos dessa melhoria, o acréscimo nas resistências à flexão e à compressão e, em algumas misturas, a diminuição da capilaridade (Margalha *et al.*, 2007). Por esta razão, como agregado, e para não se considerar a variabilidade inerente a este parâmetro, optou-se por utilizar, em todas as formulações de argamassa, uma mistura bem graduada de três areias com elevado teor em sílica, lavadas e comercializadas pela empresa Areipor – Areias Portuguesas, Lda., designadas por ordem decrescente de granulometria, respetivamente, como APAS 12, APAS 20 e APAS 30 (Figura 3.3 e fichas técnicas, apresentadas no Anexo I). De acordo com as fichas técnicas, as três são descritas como areias quartzosas, com cerca de $96\% \pm 3\%$ de sílica.



Figura 3.3 – Areias utilizadas na preparação das argamassas.

A mistura foi feita de acordo com o traço volumétrico 1:1,5:1,5 (areia grosseira:areia média:areia fina), de modo a reduzir o volume de vazios entre os grãos, conduzindo ao aumento da sua massa volúmica aparente.

3.3.2. Plano de ensaios e caracterização efetuada

Os agregados foram sujeitos a ensaios de caracterização física, analisando-se a sua granulometria e massa volúmica aparente. Optou-se pela não realização de análise por DRX das areias utilizadas como agregado, visto que a sua mineralogia já tinha sido apresentada em estudos anteriormente publicados (Pimenta, 2014). No que diz respeito aos ligantes, para além da determinação da sua massa volúmica aparente, foi ainda realizada análise química por Espetrometria de Emissão Atómica por Plasma Acoplado Indutivamente, e mineralógica através de análise por DRX e ATG (Figura 3.4).

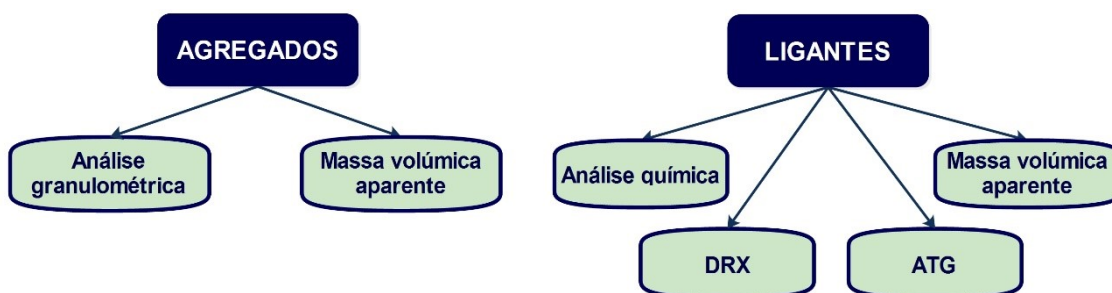


Figura 3.4 – Esquema representativo, onde figuram os ensaios realizados aos constituintes das argamassas.

3.4. Argamassas

3.4.1. Formulações estudadas e provetes produzidos

A campanha experimental envolveu a preparação de várias formulações de argamassa, que diferem não só no tipo de ligante empregue (cal calcítica e cal dolomítica), como também no traço volumétrico utilizado (1:2 e 1:3). Este traço representa a proporção de cada componente sólido na argamassa, deste modo, por exemplo o traço 1:3, significa que a respetiva argamassa é constituída, em volume, por uma parte de ligante e por 3 partes de agregado. As formulações de argamassa foram designadas de acordo com o tipo de cal e o traço utilizados na sua preparação, para além do tempo de cura à data de realização dos ensaios de caracterização (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Formulações de argamassa estudadas.

Cal	Traço (cal:areia)	Tempo de cura (dias)	Designação da argamassa
Calcítica (CC)	1:2	28	CC 1:2-28d
		90	CC 1:2-90d
		180	CC 1:2-180d
	1:3	28	CC 1:3-28d
		90	CC 1:3-90d
		180	CC 1:3-180d
Dolomítica (CD)	1:2	28	CD 1:2-28d
		90	CD 1:2-90d
		180	CD 1:2-180d
	1:3	28	CD 1:3-28d
		90	CD 1:3-90d
		180	CD 1:3-180d

O número de provetes produzidos foi escolhido de forma a assegurar a realização de todos os ensaios, com um excedente de 3 provetes, de modo a considerar a eventual necessidade de se proceder a alguma repetição. Desta forma, foi estabelecido que, para cada uma das formulações, por cada tempo de ensaio (28, 90 e 180 dias), seriam necessários 9 provetes, o que implicou, para cada uma delas, a preparação de 27 provetes prismáticos de dimensões normalizadas, através de 6 amassaduras (Tabela 3.2). Deste modo, duas amassaduras resultaram em 9 provetes (4,5+4,5).

Tabela 3.2 – Quantidade total de provetes e de amassaduras realizados durante a campanha experimental.

Argamassa	Nº de provetes prismáticos	Nº de amassaduras
CC 1:2	27	6
CC 1:3	27	6
CD 1:2	27	6
CD 1:3	27	6
TOTAL	108	24

3.4.2. Plano de ensaios e caracterização efetuada

A caracterização laboratorial das quatro formulações de argamassa, a cada uma das idades, foi realizada segundo um vasto programa de ensaios, que envolveu não só a caracterização das argamassas no estado endurecido, como também no estado fresco. Imediatamente após ter sido realizada cada uma das amassaduras, de modo a caracterizar as várias formulações de argamassa no estado fresco, procedeu-se à avaliação da sua consistência por espalhamento e massa volúmica aparente. No estado endurecido, e com o objetivo de avaliar as características mecânicas, físicas, mineralógicas e microestruturais das argamassas aos 28, 90 e 180 dias, foram realizados os seguintes ensaios:

- módulo de elasticidade dinâmico;
- resistência à tração por flexão;
- resistência à compressão;
- porosimetria por intrusão de mercúrio;
- absorção de água por capilaridade;
- secagem;
- porosidade aberta e massa volúmica aparente;
- difratometria de raios-X (DRX);
- análise termogravimétrica (ATG);
- microscopia eletrónica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia (MEV-EDS).

Em seguida, é apresentado um plano geral dos ensaios de caracterização das argamassas, no estado fresco e endurecido, em cada uma das idades pré-estabelecidas (Figura 3.5). No esquema apresentado, está a indicação do número de provetes (ou fragmentos de provete), utilizados em cada um dos ensaios e técnicas de análise.

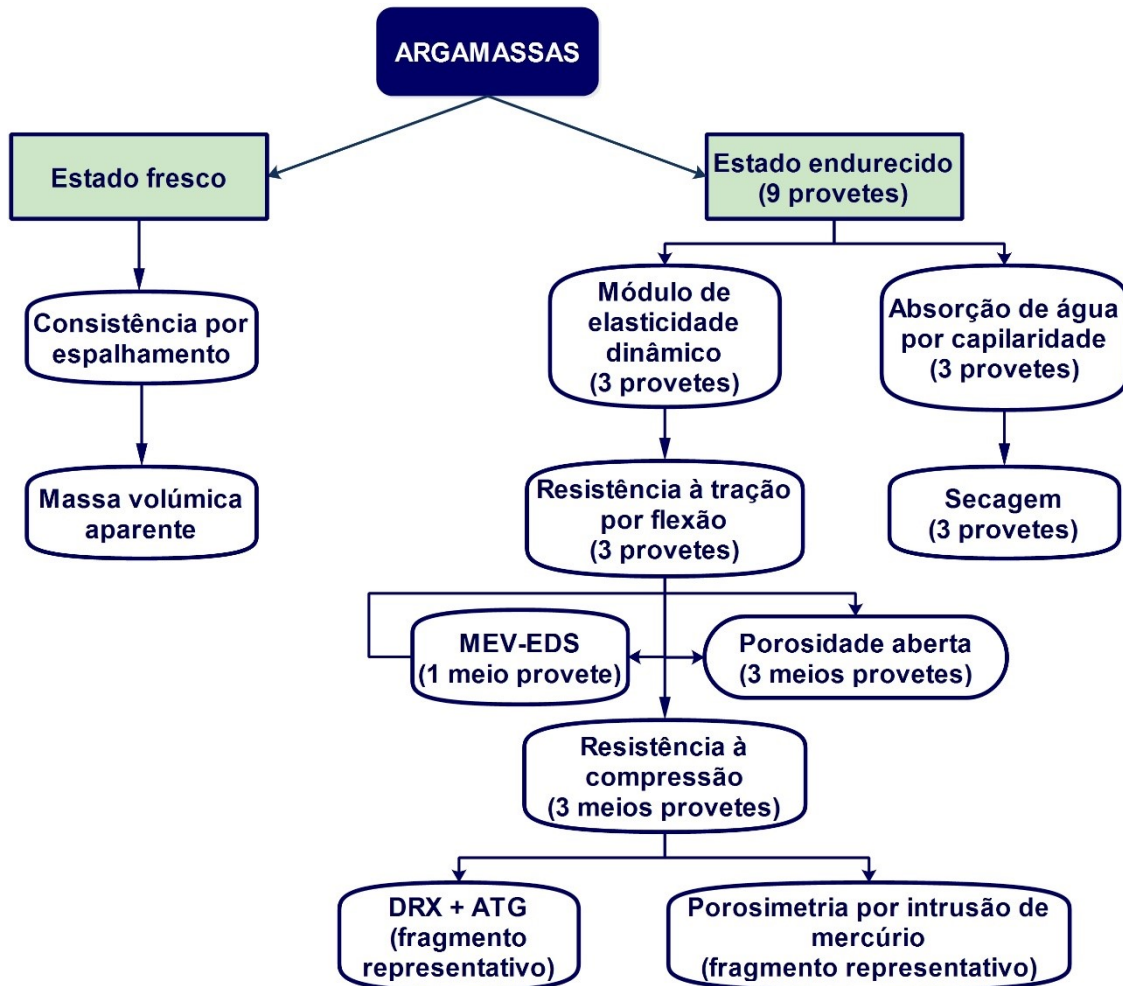


Figura 3.5 – Esquema representativo, onde figuram os ensaios realizados em cada uma das formulações de argamassa.

3.4.3. Produção de argamassas e dos provetes

3.4.3.1. Produção de argamassas

A produção dos provetes de argamassa foi realizada de acordo com a norma EN 1015-2 (1998), com as necessárias adaptações, uma vez que se tratam de argamassas de cal. Essas adaptações prendem-se, essencialmente, com a sequência em que se colocam os constituintes na misturadora e com o tempo de amassadura.

Começou-se por converter o traço volumétrico para traço em massa, de forma a minimizar o erro associado à utilização direta de um traço volumétrico na produção das diversas amassaduras.

Esta conversão foi efetuada usando os valores de massa volúmica aparente dos diversos constituintes secos que foram utilizados na preparação das argamassas. Em seguida, é apresentada a composição, correspondente a cada uma das amassaduras, de cada uma das formulações estudadas (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Composição das argamassas, com a indicação do traço ponderal e razão água/ligante.

Argamassa	Quantidades (Kg)				Traço ponderal (Lig. : Agreg.)	Razão água/ligante
	Cal	Areia grosseira	Areia média	Areia fina		
CC 1:2	0,303	0,561	0,838	0,835	1:7,37	1,68
CC 1:3	0,208	0,579	0,864	0,861	1:11,06	2,42
CD 1:2	0,476	0,516	0,771	0,769	1:4,32	0,91
CD 1:3	0,333	0,542	0,810	0,807	1:6,48	1,32

Antes do processo de amassadura, as areias foram secas numa estufa ventilada, a uma temperatura de $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$, até massa constante. Posteriormente, foram colocadas em repouso, até atingirem a temperatura ambiente.

O processo de amassadura das argamassas foi iniciado com a pesagem dos seus constituintes secos (numa balança com precisão de 0,1 g) e com homogeneização manual. A recolha dos ligantes para a realização desta pesagem foi feita diretamente da saca onde estavam condicionados, para o tabuleiro onde foi efetuada a pesagem. Em seguida, foram colocados na cuba de uma misturadora normalizada, de modo a homogeneizar mecanicamente a mistura. Durante os 15 segundos iniciais, e com a misturadora a trabalhar a uma velocidade baixa, a quantidade pré-determinada de água potável de distribuição pública foi adicionada à mistura, através de uma proveta graduada. A mistura mecânica foi efetuada durante 150 segundos, após os quais se parou a misturadora e se removeu a argamassa que ficou colada nos bordos da cuba. Em seguida, envolveu-se essa argamassa com o resto da pasta que estava no fundo da cuba. Desta forma, não só se facilita a mistura dos constituintes, como também se evita a perda de material. Por fim, a misturadora foi novamente ligada, durante mais 30 segundos, de modo a completar o processo de amassadura e finalizar a mistura (Figura 3.6).



Figura 3.6 – Fases da amassadura de uma argamassa: a) Pesagem dos constituintes; b) Adição de água; c) Mistura mecânica dos constituintes; d) Remoção do material que aderiu às paredes da cuba.

3.4.3.2. Produção dos provetes prismáticos

Após a realização da amassadura, a argamassa fresca é depositada em moldes prismáticos de aço que permitem a moldagem simultânea de 3 provetes, com as dimensões normalizadas de 40x40x160 mm. Os moldes são previamente limpos e pincelados com um mínimo de óleo desmoldante em todas as faces, de modo a facilitar a posterior desmoldagem dos provetes.

O processo de preenchimento dos moldes é feito por diversas etapas, de acordo com a norma EN 1015-11 (1999). Inicia-se com a colocação da argamassa em cada molde, até metade da sua capacidade, com o auxílio de uma colher de pedreiro. Em seguida, é necessário compactar essa camada manualmente, com 25 pancadas uniformemente distribuídas, utilizando um pilão de plástico não absorvente de secção quadrada, apropriado a essa função.

Posteriormente, é colocada uma nova camada de argamassa no molde, enchendo-o totalmente e deixando um excedente de argamassa, para compensar o rebaixamento que ocorre depois da compactação manual. Esta segunda compactação é realizada conforme o procedimento anteriormente descrito (Figura 3.7).



Figura 3.7 – Procedimento de preparação dos provetes de argamassa: a) Colocação da primeira camada de argamassa; b) Compactação manual; c) Colocação da segunda camada de argamassa no molde; d) Nivelamento da superfície dos provetes.

No final, é realizada uma nova compactação, levantando o molde num ângulo até 30° com a horizontal, deixando-o cair 2 vezes sobre a mesa, em cada uma das quatro direções. Depois disto, o excesso de argamassa é retirado, com o auxílio de uma talocha, para que a superfície dos provetes fique plana, ao mesmo nível do limite do molde (Figura 3.7d). Terminada esta fase, os moldes preenchidos com argamassa são levados para a sala de cura, onde vão permanecer durante 5 dias, após os quais é feita a desmoldagem dos provetes.

3.4.3.3. Cura e desmoldagem dos provetes

Para além dos fatores relacionados com o tipo de cal empregue e com o traço volumétrico utilizado, as condições de cura também influenciam as características da argamassa, nomeadamente da sua estrutura porosa. Rodrigues (2004) menciona a importância das condições de cura iniciais no desenvolvimento das resistências e refere que as condições ideais correspondem a temperaturas que rondam os 20 °C e humidades relativas entre 50% e 70%.

Em traços gerais, as condições de cura seguiram as da norma EN 1015-11 (1999), à exceção dos provetes não terem sido colocados no interior de sacos de polietileno fechados, uma vez que o procedimento do LNEC difere da norma neste aspeto. As argamassas foram sujeitas a cura num ambiente controlado, numa sala de armazenamento que é capaz de manter uma temperatura de (20 ± 2) °C e (65 ± 5) % de humidade relativa.

Conforme referido anteriormente, os provetes são desmoldados ao fim de cinco dias através da cuidadosa desmontagem dos moldes metálicos, para que a sua remoção ocorra sem lhes causar quaisquer danos (Figura 3.8). Antes de serem retirados dos moldes, cada um dos provetes é convenientemente identificado, colocando primeiro o código de trabalho, fornecido pelo LNEC, depois o tipo de cal utilizado, seguido do respetivo traço volumétrico, e por fim, o número do provete.



Figura 3.8 – Cura e desmoldagem dos provetes de argamassa: a) Colocação dos provetes na sala de cura; b) Desmontagem dos moldes para remoção dos provetes.

Os provetes permaneceram sempre na sala de cura, até ao dia em que foram ensaiados (Figura 3.9).

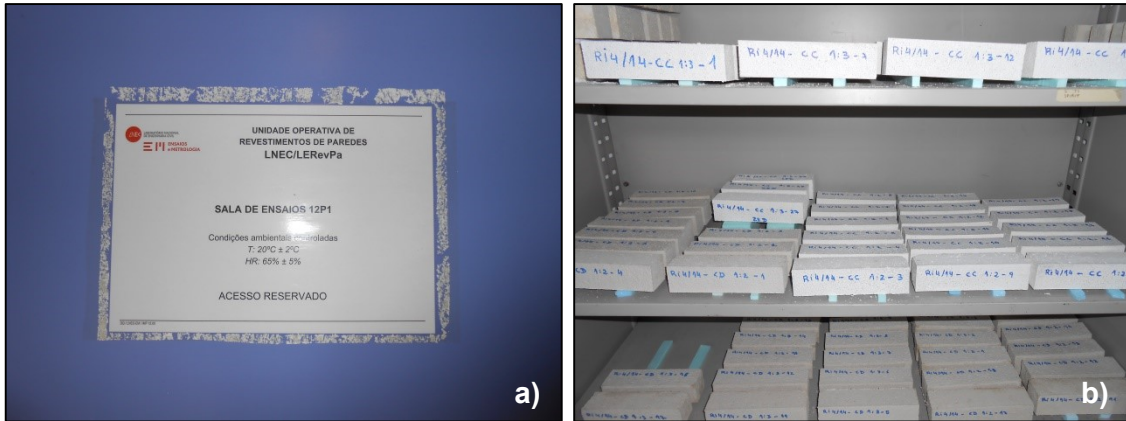


Figura 3.9 – Cura dos provetes: a) Condições de cura; b) Armazenamento dos provetes.

3.5. Pastas de cal

3.5.1. Formulações estudadas e provetes produzidos

De forma a melhor estudar o processo de carbonatação, foram preparadas pastas de cal calcítica (CC) e de cal dolomítica (CD). Dado o número elevado de provetes preparados, optou-se por designá-los de acordo com o tipo de cal empregue e a idade da realização dos ensaios (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Designação das pastas de cal estudadas.

Tempo de cura	Designação da pasta de cal	
	Calcítica	Dolomítica
12 horas	CC-12h	CD-12h
24 horas	CC-24h	CD-24h
48 horas	CC-48h	CD-48h
72 horas	CC-72h	CD-72h
7 dias	CC-7d	CD-7d
14 dias	CC-14d	CD-14d
21 dias	CC-21d	CD-21d
28 dias	CC-28d	CD-28d
42 dias	CC-42d	CD-42d
56 dias	CC-56d	CD-56d
70 dias	CC-70d	CD-70d
84 dias	CC-84d	CD-84d
98 dias	CC-98d	CD-98d
112 dias	CC-112d	CD-112d
126 dias	CC-126d	CD-126d
140 dias	CC-140d	CD-140d
154 dias	CC-154d	CD-154d
168 dias	CC-168d	CD-168d
182 dias	CC-182d	CD-182d

3.5.2. Plano de ensaios e caracterização efetuada

Com o objetivo de caracterizar as pastas de cal, em termos mineralógicos e microestruturais, foram utilizadas as técnicas de MEV-EDS, DRX e ATG, nas idades previamente estabelecidas (Figura 3.10).

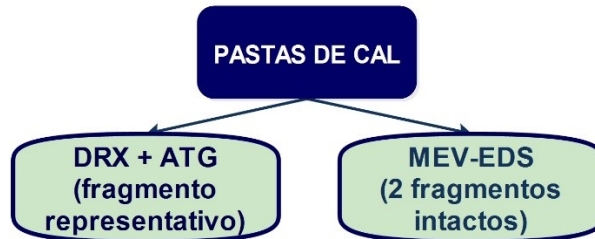


Figura 3.10 – Plano de ensaios realizados nas pastas de cal.

3.5.3. Produção das pastas de cal e dos provetes

Uma vez que a reação de carbonatação progride do exterior para o interior, quanto mais espessa for a amostra de cal, maior será a distância que o dióxido de carbono terá de percorrer, para entrar em contacto com o hidróxido de cálcio que está no centro da amostra (Moorehead, 1986). Assim, foram preparados provetes circulares de pastas de cal com uma espessura de cerca de 6 mm, utilizando moldes de plástico (Figura 3.11).

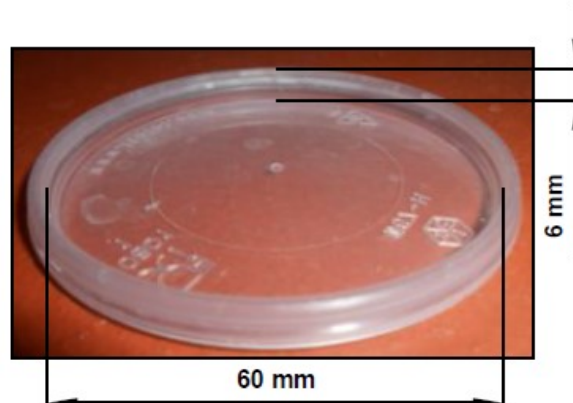


Figura 3.11 – Medidas dos moldes utilizados na preparação dos provetes de pastas de cal.

Para cada um dos tipos de cal, foram preparados 19 pequenos provetes de secção circular, com o objetivo de cada um deles ser analisado à idade de ensaio selecionada, ao longo dos 182 dias de estudo.

O procedimento de preparação das pastas de cal envolveu apenas a mistura da cal com a quantidade de água suficiente, para permitir a separação das suas partículas e a total homogeneização dos dois constituintes, tendo o cuidado de não colocar água em excesso (Tabela 3.5).

Tabela 3.5 – Composição das pastas de cal, com a indicação da razão água/cal.

Pasta de cal	Cal (g)	Água (ml)	Razão água/cal
CC	40	49	1,23
CD	40	22	0,55

Depois de adicionada a água à cal, procedeu-se à sua mistura, manualmente, durante dois minutos. Após a homogeneização dos constituintes, as pastas de cal foram colocadas nos moldes plásticos, colocando-se material em excesso, para depois se rasar a sua superfície pelo bordo do molde. No final, são eliminadas as pequenas bolhas de ar formadas à superfície dos provetes, batendo suavemente com o molde numa superfície rígida e lisa (Figura 3.12).



Figura 3.12 – Preparação dos provetes de pasta de cal: a) Preparação dos materiais e utensílios; b) Adição de água à cal; c) Mistura dos constituintes; d) Colocação da pasta de cal no molde; e) Nivelamento da superfície; f) Provede de cal, depois de removidas as bolhas de ar.

3.5.4. Cura dos provetes

Todos os provetes de pasta de cal foram curados numa sala, cujas condições atmosféricas não foram controladas periodicamente, mas que rondava os 22 °C de temperatura e 50% de humidade relativa. Os provetes permaneceram nessas condições até à data da realização dos vários ensaios, altura em que lhes foi retirada uma porção para preparar as amostras correspondentes a cada um (Figura 3.13).



Figura 3.13 – Provetes de pastas de cal na sala de cura.

4. METODOLOGIAS DE ENSAIO

4.1. Massa volúmica aparente dos constituintes

Em laboratório, ao contrário do que acontece em obra, não é utilizado o traço volumétrico na preparação das argamassas, mas sim a correspondente relação de massas (traço ponderal), que conduz a um maior rigor na determinação das dosagens de cada constituinte. De modo a converter o traço volumétrico de uma argamassa, no correspondente traço em massa, torna-se necessário conhecer a massa volúmica aparente de cada um dos seus constituintes. Neste caso, optou-se por seguir a norma francesa Cahier 2669-4 (1993), por ser um método expedito, que elimina os possíveis erros devido à compactação involuntária dos materiais.

Os materiais, cuja massa volúmica aparente se pretende determinar, devem ser previamente secos em estufa, a $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ no caso das areias e a $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$, no caso das cais, até massa constante. Este ensaio envolve a utilização de um suporte metálico, que engloba um molde tronco-cónico, localizado na sua parte superior, e um recipiente totalmente estanque, de massa e volume conhecidos, colocado na parte inferior. O ensaio inicia-se com a colocação do material no molde tronco-cónico, cuja extremidade inferior se encontra fechada através de um obturador. O material é colocado, evitando a sua compactação, até extravasar um pouco o limite superior do molde. Depois de se girar o obturador do molde, o material cai para dentro do recipiente, por ação da gravidade. Em seguida, basta nivelar a superfície, rasando-a pelo nível do bordo do recipiente, com a ajuda de uma espátula. Por fim, limpa-se o exterior desse recipiente e é efetuada a pesagem (Figura 4.1).



Figura 4.1 – Etapas do ensaio de determinação da massa volúmica aparente dos constituintes secos das argamassas: a) Colocação do material no molde tronco-cônico; b) Abertura do obturador; c) Descida do material para dentro do recipiente; d) Nivelamento da superfície; e) Pesagem do material.

A massa volúmica aparente, de cada um dos constituintes das argamassas, pode ser determinada através da seguinte equação (Cahier 2669-4, 1993):

$$\rho = 2 (m_1 - m_0) \quad (4.1)$$

Sendo,

ρ – massa volúmica do agregado (kg/m^3);

m_1 – massa do molde cilíndrico cheio (g);

m_0 – massa do molde cilíndrico vazio (379,5 g).

Foram realizadas três determinações da massa volúmica aparente para cada um dos materiais, correspondendo o valor final, apresentado neste trabalho, à média dos valores individuais.

4.2. Análise granulométrica do agregado

A análise granulométrica de uma amostra representativa de um agregado consiste na sua separação em frações, cada uma contendo partículas de uma determinada dimensão, de acordo com o intervalo de abertura nominal dos peneiros utilizados nessa separação. A análise granulométrica das areias e da mistura resultante foi realizada pelo método de peneiração, de acordo com as normas NP EN 933-1 (2000) e NP EN 933-2 (1999). Para uma dimensão máxima do agregado menor ou igual a 4 mm, a norma recomenda a utilização de, no mínimo, 200 g de amostra. Neste caso, foram utilizadas 500 g de cada um dos agregados e respetiva mistura, efetuada segundo o traço volumétrico 1:1,5:1,5 (areia grosseira:areia média:areia fina). A norma também preconiza que seja realizada a lavagem do material utilizando um peneiro de 0,063 mm, de modo a calcular posteriormente a percentagem de finos presentes nas areias. Neste caso, como as areias eram comercializadas já lavadas, optou-se por não se efetuar essa determinação.

As amostras foram previamente secas numa estufa, a (110 ± 5) °C, até massa constante. Em seguida, fez-se passar cada uma, por uma sequência de peneiros com rede de malha quadrada, com as aberturas nominais de 4 mm, 2,83 mm, 2 mm, 1,6 mm, 1 mm, 0,850 mm, 0,500 mm, 0,425 mm, 0,250 mm, 0,177 mm, 0,125 mm, 0,106 mm e 0,063 mm. Os peneiros são encaixados uns nos outros, por ordem decrescente de abertura nominal, ficando os de malha mais larga na parte superior e, os de malha mais apertada, na inferior. A coluna de peneiros inclui também uma tampa e um fundo. A peneiração foi realizada manualmente, através de movimentos oscilatórios de rotação, sem forçar a passagem das partículas através dos peneiros, embora por vezes seja necessário desobstruir as malhas, pelo seu lado inferior, através de uma escova apropriada. Deste modo, os constituintes da amostra introduzida no peneiro de maior malha, vão descendo, por ação da gravidade, ficando a fração de dimensão correspondente retida em cada peneiro. Quando, após um minuto de peneiração, a massa do material retido em cada um dos peneiros não se alterar mais de 1%, o processo de peneiração termina, sendo então registados esses valores.

Conhecendo a massa inicial da amostra, pode calcular-se a massa retida em cada peneiro, como a percentagem da massa original seca, através da seguinte equação:

$$\frac{R_n}{M_1} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo,

M_1 – Massa inicial da amostra (kg);

R_n – Massa de material retido em cada peneiro (kg).

A percentagem cumulativa da massa original seca que passa através de cada peneiro até ao de 0,063 mm, pode ser calculada através da seguinte equação:

$$100 - \frac{\sum R_n}{M_1} \times 100 \quad (4.3)$$

Sendo,

M_1 – Massa inicial da amostra (kg);

$\sum R_n$ – Massa cumulativa de material retido até ao peneiro n (kg).

Com a informação relativa à dimensão da abertura da malha dos peneiros, que corresponde à dimensão das partículas (eixo das ordenadas), e com a respetiva percentagem cumulativa do material que passa em cada um deles (eixo das abcissas), é possível traçar a curva granulométrica, característica de cada uma das areias e da respetiva mistura utilizada na preparação das argamassas. Geralmente, é adotada uma escala logarítmica no eixo das abcissas, de forma a facilitar a leitura do gráfico, especialmente nas zonas correspondentes às menores aberturas de malha. Em suma, a curva granulométrica é uma representação gráfica que torna possível uma rápida perceção acerca da distribuição de dimensão das partículas, tornando mais fácil comparar as várias areias utilizadas como agregado.

4.3. Análise química dos ligantes

A análise química das cais utilizadas na preparação das argamassas e das pastas de cal, foi realizada no Laboratório Canadano *Actlabs*. Antes do envio das amostras para a realização da análise, estas foram moídas durante 15 minutos, num moinho de argolas de ágata.

Na análise dos elementos maiores (sob a forma de óxidos) e dos elementos traço, foi utilizada a técnica de espectrometria de massa, com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e emissão atómica (ICP-AES). Foi utilizada uma técnica de fusão com fundente de metaborato/tetraborato de lítio. A fusão é realizada em equipamento dedicado, que possibilita uma fusão rápida e com elevado rendimento. O produto resultante da fusão é rapidamente digerido numa solução de ácido nítrico fraco, assegurando que toda a amostra é dissolvida. O limite de deteção dos óxidos é de 0,01%, à exceção dos MnO e TiO₂, cujo limite é de 0,001%.

Na determinação do teor em cloro, foi utilizado um elétrodo seletivo de ião cloreto. As amostras foram fundidas com a mesma mistura de metaborato e tetraborato de lítio, num forno de indução, para libertar os iões cloreto da matriz da amostra. O limite de deteção deste elemento é de 0,01%.

Para analisar o teor em enxofre, foi utilizada a técnica de combustão e deteção por infravermelhos. Neste método, é adicionado um material acelerador, que juntamente com os elementos indutivos da amostra, são fundidos num forno de indução. A atmosfera de oxigénio puro e o calor gerado por essa fusão causa a combustão da amostra. Durante a combustão, os elementos contendo enxofre são reduzidos, libertando-o para se ligar com o oxigénio formando SO₂. O enxofre é medido na forma de dióxido de enxofre pela célula infravermelha. O limite de deteção deste elemento é de 0,01%.

4.4. Consistência por espalhamento

A trabalhabilidade é a propriedade que primeiro define a qualidade das argamassas e envolve as propriedades responsáveis pelo seu desempenho, nomeadamente, a capacidade de retenção de água e a sua resistência mecânica (Rago e Cincotto, 1999). Uma das formas de avaliar esta propriedade das argamassas no estado fresco é o ensaio que determina a consistência, em resultado da deformação produzida numa mesa de espalhamento e que, neste caso, foi realizado de acordo com a norma EN 1015-3 (1999).

Para que todas as argamassas no estado fresco pudessem ser comparáveis, em termos de fluidez, foi necessário definir previamente um valor de consistência por espalhamento. Neste caso foi escolhido o valor de (150 ± 10) mm, por permitir obter uma consistência normal e uma boa trabalhabilidade da argamassa, sem adicionar água em excesso, e por ser um dos valores mais referenciados em estudos deste género. Este ensaio serviu não só para a caracterização das argamassas no estado fresco, mas também como critério de uniformização entre as várias amassaduras, uma vez que foi determinada a quantidade de água necessária para obter o mesmo valor de consistência por espalhamento. Desta forma, foi assegurada a reprodutibilidade das argamassas no que diz respeito à influência da água.

Antes da execução deste ensaio, de modo a aferir o equipamento, devem ser aplicadas 15 pancadas na mesa de espalhamento, com uma frequência constante de uma pancada por segundo. Depois de colocar o cone metálico no centro da mesa, a argamassa é introduzida em duas camadas iguais, cada uma compactada com 10 pancadas, fazendo uso de um varão de compactação, de forma a garantir que o enchimento do molde seja feito uniformemente. Em seguida, remove-se o anel do cone, retira-se o excesso de argamassa com uma colher de pedreiro e limpa-se a mesa, de forma a deixá-la seca e limpa, preparada para o espalhamento da argamassa. Ao fim de aproximadamente 15 segundos, o molde é removido verticalmente, de forma lenta e cuidadosa, e aplicam-se 15 pancadas na mesa de espalhamento, através da rotação manual do seu manípulo, mantendo uma frequência constante de aproximadamente uma pancada por segundo.

Este movimento provoca o espalhamento da argamassa no prato da mesa por ação da gravidade, o que possibilita posteriormente a medição do diâmetro do contorno da argamassa, em duas direções perpendiculares com o auxílio de uma craveira (Figura 4.2).



Figura 4.2 – Etapas do ensaio de determinação da consistência por espalhamento: a) Mesa de espalhamento; b) Colocação da primeira camada de argamassa; c) Compactação da primeira camada; d) Colocação da segunda camada de argamassa; e) Compactação da segunda camada; f) Nivelamento da superfície; g) Espalhamento da argamassa; h) Medição do diâmetro.

O valor de consistência por espalhamento corresponde à média das duas medições do diâmetro, efetuadas em cada ensaio, quando os valores individuais diferem do valor médio menos de 10%. Se a diferença for superior a este valor, o resultado do ensaio será desprezado. São feitas três determinações do valor de consistência para cada uma das formulações de argamassa, tomando-se como valor final o resultado da sua média.

4.5. Massa volúmica aparente das argamassas

O ensaio para a determinação da massa volúmica aparente de cada argamassa no estado fresco foi baseada na norma EN 1015-6 (1998), tendo sido realizado logo após as respetivas amassaduras.

Trata-se de um ensaio de fácil execução que envolve o enchimento de um recipiente metálico, rígido e estanque, de volume conhecido (1 litro), com a argamassa. A massa do recipiente metálico vazio é previamente determinada e o seu enchimento é realizado em duas camadas, com o auxílio de uma colher de pedreiro. A primeira camada preenche metade do recipiente, e a segunda enche-o por completo, colocando-se argamassa em excesso para compensar o efeito da compactação. Esta é realizada através de 10 pequenas pancadas (em lados alternados) que provocam a oscilação do molde, fazendo-o bater sobre a superfície rígida da mesa onde estava assente. Por último, rasa-se a superfície pelo bordo superior do recipiente, com o auxílio de uma espátula, removendo o excedente de argamassa e limpa-se o seu exterior. No final, é feita a pesagem do recipiente cheio, numa balança com precisão de 0,1 g (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Etapas do ensaio de determinação da massa volúmica aparente das argamassas: a) Pesagem do recipiente vazio; b) Colocação da primeira camada de argamassa no recipiente; c) Compactação da primeira camada de argamassa; d) Colocação da segunda camada de argamassa no recipiente; e) Nivelamento da superfície; f) Pesagem.

A quantificação da massa volúmica aparente da argamassa, no estado fresco, é obtida através da seguinte equação:

$$\rho_m = \frac{m_2 - m_1}{V_v} \quad (4.4)$$

Sendo:

ρ_m – massa volúmica aparente (kg/m^3);

m_1 – massa do recipiente vazio (g);

m_2 – massa do recipiente cheio com a argamassa (g);

V_v – volume do recipiente (l).

O valor final, relativo à massa volúmica aparente de cada argamassa no estado fresco, é o correspondente à média das três determinações efetuadas. Quando os valores individuais diferem do valor médio em mais de 10%, procede-se à repetição do ensaio.

4.6. Módulo de elasticidade dinâmico

O módulo de elasticidade é um parâmetro que permite avaliar a deformabilidade das argamassas e inferir sobre a sua capacidade de acomodarem deformações (Coelho *et al.*, 2009). O ensaio para a determinação deste módulo foi realizado de acordo com a norma EN 14146 (2004), utilizando um equipamento capaz de emitir vibrações e registar a correspondente frequência de ressonância. Esta norma é destinada à aplicação na pedra natural, mas pode ser utilizada em argamassas.

Este ensaio permite a determinação da frequência de ressonância longitudinal de cada provete, colocado em vibração nessa direção. É necessário determinar previamente as dimensões geométricas de cada provete, com o auxílio de uma craveira, calculando posteriormente os valores médios, correspondentes ao comprimento, à largura e à altura (Figura 4.4). Os provetes são também pesados, numa balança com precisão de 0,01 g.

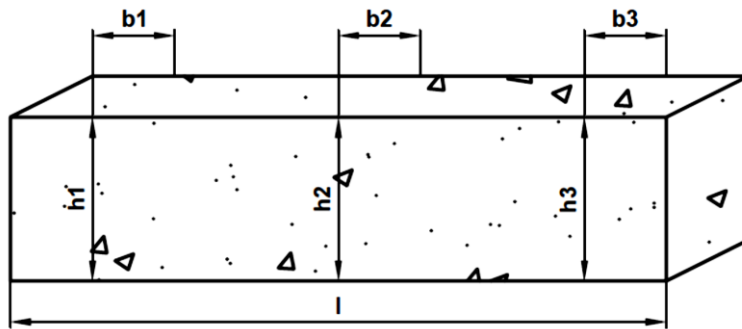


Figura 4.4 – Esquema das medições efetuadas em cada provete (l - comprimento; b - largura; h - altura).

Os valores médios das dimensões de cada provete e o respetivo valor de massa são introduzidos no programa de cálculo associado ao equipamento, que calcula automaticamente a massa volúmica do provete em análise. Para melhor se efetuar o posicionamento do provete no equipamento, é feita a medição e marcação do seu centro. Durante o ensaio, o provete é colocado sobre o suporte do equipamento de medição, devidamente centrado, de modo a que uma das extremidades fique em contacto com o transdutor emissor e a outra, com o transdutor recetor. Na extremidade onde está localizado o transdutor emissor, é induzida uma determinada vibração, que é posteriormente recebida pela outra extremidade, onde se encontra o transdutor recetor, e que permite obter graficamente um grande intervalo de frequências. A partir da observação desse gráfico, em função do intervalo de frequências relativo ao material a ensaiar, obtém-se a frequência fundamental de ressonância (Figura 4.5).

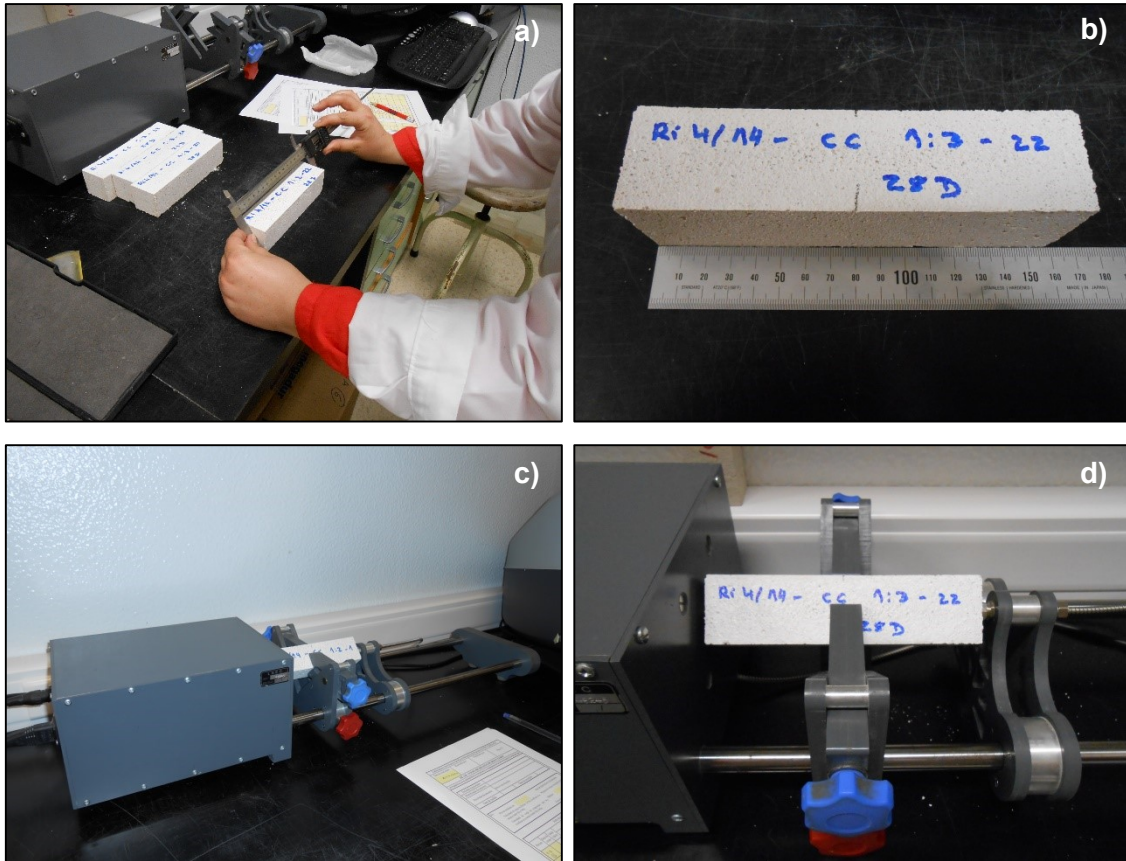


Figura 4.5 – Etapas do ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico: a) Medição dos provetes; b) Marcação do centro do provete; c) Equipamento utilizado na determinação do módulo de elasticidade dinâmico; d) Pormenor do provete, já colocado no equipamento.

O programa informático, que processa os dados recebidos pelo equipamento, calcula automaticamente o módulo de elasticidade dinâmico longitudinal. O seu valor é determinado a partir da frequência de ressonância fundamental longitudinal, obtido em cada provete, e é calculado através da seguinte equação:

$$E_{dL} = 4 \times 10^{-6} \times l^2 \times F_L^2 \times \rho \quad (4.5)$$

Sendo,

E_{dL} – módulo de elasticidade dinâmico longitudinal (MPa);

l – comprimento do provete (m);

F_L – frequência de ressonância fundamental longitudinal (Hz);

ρ – massa volúmica do provete (kg/m^3).

O valor final apresentado, relativo ao módulo de elasticidade dinâmico, foi obtido a partir da média dos valores individuais, determinados em cada um dos três provetes de argamassa.

É importante referir que este ensaio é bastante suscetível a erros, uma vez que os provetes são colocados manualmente no equipamento e o seu posicionamento interfere diretamente nos resultados, devido à irregularidade da superfície que está em contacto com o equipamento de ultrassons. Assim, facilmente se compreende a importância da experiência do operador no decorrer do ensaio, que lhe permitirá ter sensibilidade na validação ou rejeição dos valores obtidos.

4.7. Resistência à tração por flexão

O ensaio de determinação da resistência à tração por flexão foi realizado nos provetes prismáticos de argamassa, de acordo com a norma EN 1015-11 (1999), imediatamente após a execução do ensaio de determinação do módulo de elasticidade. Neste ensaio, o provete prismático é colocado no equipamento sobre os dois roletes, distanciados de 100 mm, de modo a ficar centrado e com o seu eixo longitudinal perpendicular aos dois apoios, com uma das suas faces laterais assente neles. Teve-se o cuidado de colocar a face rugosa do provete, correspondente à face que não esteve em contacto com o molde, na vertical, com a finalidade de não influenciar o seu contacto com os apoios. Através do rolete superior existente na máquina, é estabelecido o contacto com a face superior do provete prismático de argamassa, sendo aplicada uma carga a meio vão nessa superfície (Figura 4.6). A carga foi aplicada no provete, de forma gradualmente crescente, com uma velocidade entre 10 N/s a 50 N/s, de forma a provocar a rotura do provete entre os 30 e os 90 segundos. Neste caso, dada a fraca resistência dos provetes de argamassa, foi utilizada a velocidade de 10 N/s.

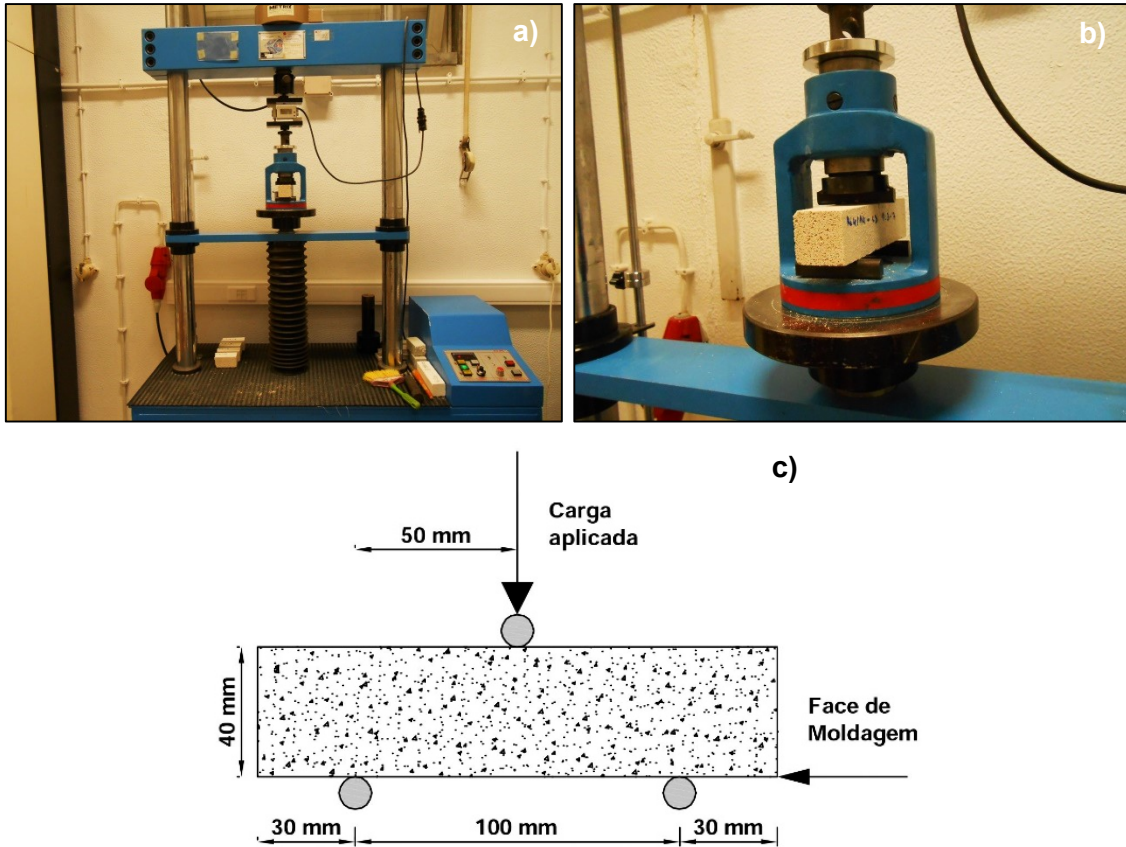


Figura 4.6 – Ensaio de resistência à tração por flexão: a) Prensa utilizada no ensaio; b) Pormenor da execução do ensaio; c) Esquema da aplicação da carga.

O valor da força máxima suportada pelo provete é posteriormente registado, através do programa informático do próprio equipamento. A resistência à tração por flexão é calculada através da seguinte equação:

$$R_t = 1,5 \frac{F \times l}{b \times d^2} \quad (4.6)$$

Sendo,

- R_t – resistência à tração por flexão (MPa);
- F – máxima carga aplicada no provete (N);
- l – distância entre os eixos dos apoios (mm);
- b – largura da base do provete (mm);
- d – espessura do provete (mm).

Uma vez que a distância entre os eixos dos roletes inferiores de apoio mede 100 mm e tanto a largura como a profundidade do provete medem 40 mm, a equação anterior pode ser simplificada da seguinte forma:

$$R_t = \frac{1,5 \times F \times 100}{40 \times 40^2} = 0,00234 \times F \quad (4.7)$$

Para cada uma das argamassas, a resistência à tração por flexão é calculada nos mesmos três provetes utilizados no ensaio para a determinação do módulo de elasticidade, e o valor final apresentado corresponde à média dos valores obtidos. Em alguns casos, nomeadamente quando os provetes ainda apresentavam uma baixa resistência, existiu a necessidade de se realizarem mais determinações para confirmação de resultados.

4.8. Resistência à compressão

O ensaio para a determinação da resistência à compressão foi realizado de acordo com a norma EN 1015-11 (1999), utilizando uma metade de cada provete sujeito previamente ao ensaio de determinação da resistência à flexão. O equipamento utilizado na execução deste ensaio é o mesmo que tinha sido utilizado antes, no ensaio de tração por flexão, sendo apenas necessário trocar a célula de carga.

Neste ensaio é necessário efetuar o posicionamento do meio provete entre os dois pratos da prensa, centrando-o no seu prato inferior e tendo o cuidado de colocar uma das suas faces lisas (que esteve em contacto com o molde), apoiada na superfície do mesmo. Posteriormente, o prato superior da máquina é descido, até ficar em contacto com a face superior do provete, de modo a aplicar a carga de forma contínua e sem choques, até à sua rotura (Figura 4.7).

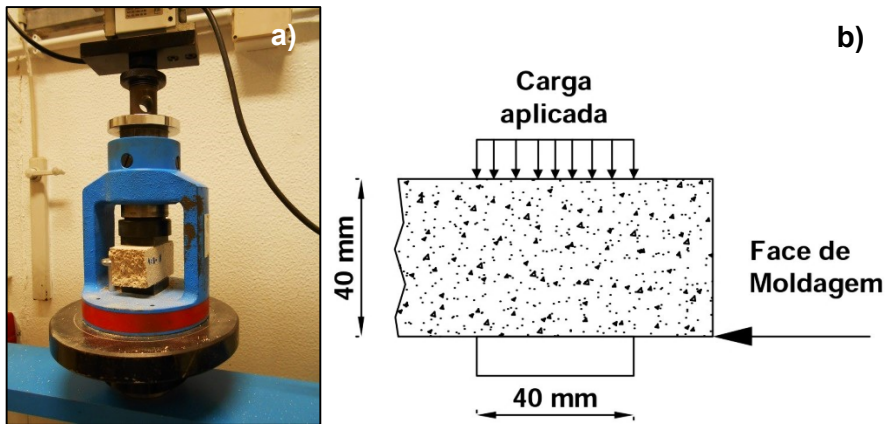


Figura 4.7 – Ensaio de resistência à compressão: a) Prensa utilizada no ensaio; b) Esquema da aplicação da força.

A carga deve ser aplicada em toda a largura da face que está em contacto com o prato e é aplicada lenta e gradualmente, a uma velocidade entre os 50 N/s e os 500 N/s, para que a rotura aconteça no intervalo de tempo entre os 30 e os 90 segundos, sendo registado o valor suportado pelo provete através do programa informático do próprio equipamento. A resistência à compressão dos provetes é calculada através da seguinte equação:

$$R_c = \frac{F}{A_c} \quad (4.8)$$

Sendo,

R_c – resistência à compressão (MPa);

F – máxima carga aplicada no provete (N);

A_c – área da secção transversal do provete, na qual a força de compressão foi aplicada (mm^2).

Uma vez que a área de secção transversal do provete, onde a força de compressão foi aplicada, mede $40 \times 40 \text{ mm}^2$, a equação anterior pode ser simplificada da seguinte forma:

$$R_c = \frac{F}{40 \times 40} = 0,000625 \times F \quad (4.9)$$

Para cada uma das argamassas, a resistência à compressão é calculada nos três meios provetes, obtidos através do ensaio de determinação da resistência à tração por flexão, e o valor final apresentado corresponde à média dos valores obtidos. À semelhança do ocorrido no ensaio de resistência à tração por flexão, em alguns casos efetuaram-se mais do que três determinações, para confirmação de resultados.

4.9. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Esta técnica de análise permite obter a distribuição de dimensão dos poros que constituem a estrutura porosa das argamassas, cujo conhecimento é de extrema utilidade, uma vez que permite uma melhor compreensão acerca de alguns dos mecanismos de transporte em que eles participam, por exemplo o da ascensão capilar (Meng, 1994). A porosimetria de mercúrio baseia-se no princípio de que a pressão necessária para provocar a intrusão de mercúrio (líquido que “não molha”) num capilar, é inversamente proporcional ao diâmetro desse capilar. Por outro lado, esta pressão é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido e ao ângulo de contacto do líquido com a superfície sólida, que delimita o capilar (Webb, 2001). Neste ensaio, assume-se que os poros têm uma secção circular e que a dimensão mínima em que o mercúrio será forçado a entrar, é dada pela seguinte equação (Webb, 2001; Washburn, 1921):

$$D = \frac{-4\gamma\cos\theta}{P} \quad (4.10)$$

Sendo,

D – diâmetro dos poros (m);

γ – tensão superficial líquido-ar (N/m);

θ – ângulo de contacto entre o mercúrio e as paredes dos poros (°);

P – pressão aplicada (Pa).

Para um dado sistema sólido-líquido, o numerador da equação anterior é constante, de forma a expressar que o tamanho do poro, no qual o mercúrio intrui, é inversamente proporcional à pressão aplicada. Quando é aplicada uma pressão externa ao mercúrio, ele pode resistir a entrar nos poros com dimensão inferior a D, mas não apresenta dificuldade em entrar em poros de dimensão superior a D.

Desta forma, para qualquer pressão, podem ser determinadas as dimensões dos poros que foram invadidos pelo mercúrio e também dos que não foram (Webb, 2001). A porosimetria por intrusão de mercúrio possui a vantagem de poder ser utilizada em poros de variadas dimensões e permite caracterizar, através do conhecimento do volume de mercúrio penetrado na amostra, em função da pressão aplicada, a sua estrutura porosa, revelando várias propriedades físicas do próprio material (Webb, 2001).

Esta análise foi realizada apenas nas amostras de argamassa com 180 dias de cura e efetuada no Laboratório de Análises da Requimte/Departamento de Química da FCT/UNL. Foi utilizado um porosímetro de mercúrio Micromeritics Autopore IV 9500 (Figura 4.8) e as análises foram realizadas usando um penetrómetro com um bolbo de 5 cm³ e uma capacidade total de 1,136 cm³ (volume da haste). A leitura de baixa pressão foi feita até aos 30 psia, enquanto a leitura de alta pressão foi realizada desde este valor, até ao máximo estabelecido, após o qual a extrusão do mercúrio acontece (≈ 30000 psia).



Figura 4.8 – Equipamento utilizado na análise de porosimetria por intrusão de mercúrio (imagem cedida pelo Laboratório de análises da Requimte).

As amostras de argamassa foram previamente secas em estufa a (40 ± 5) °C, até massa constante. Posteriormente, cada uma delas foi colocada no porta-amostras (penetrómetro), que é introduzido no equipamento, procedendo-se à desgaseificação por vácuo. A medição da distribuição de volume dos poros é realizada através de um equipamento em que se faz variar a pressão, aumentando-a gradualmente, o que provoca a intrusão de mercúrio na estrutura porosa da amostra.

Depois de ser atingido o valor máximo, a pressão desce por patamares, até à pressão atmosférica (a medição termina numa etapa de pressão superior à atmosférica), num processo a que se dá o nome de extrusão. Deste modo, são feitas várias medições, a diferentes pressões, até ao limite máximo de pressão escolhido, registando-se uma série de pares de valores de patamar de pressão e volume introduzido, que permitem o conhecimento do volume de poros com um determinado diâmetro (Rato, 2006). O volume total de mercúrio que preencheu os poros é medido através da variação do volume de mercúrio no tubo capilar (ou haste do penetrómetro).

É importante salientar que este modelo assume que todos os poros são cilíndricos, algo que não corresponde à realidade, uma vez que os poros que constituem a estrutura porosa das argamassas são geralmente definidos por contornos geométricos complexos (Rato, 2006). Para além disto, existem poros de dimensão superior que apenas são acessíveis através de outros de menores dimensões, que se encontram mais perto da superfície da amostra. Isto significa que, uma vez que a pressão necessária à entrada do mercúrio nos poros de menores dimensões é superior à que seria exercida para os poros de maiores dimensões, estes últimos seriam representados como tendo uma dimensão equivalente à dos primeiros. Isto pressupõe que, em alguns casos, os valores de diâmetro de poros sejam inferiores aos que existem na realidade. Para além do conhecimento destas limitações, deve ter-se em consideração outros aspetos, dos quais se destacam, o processo de preparação de amostras e eventuais danos na sua estrutura interna, que podem condicionar os resultados (Rato, 2006). Também a alta pressão necessária à colocação do mercúrio no interior dos poros pode conduzir a danos da amostra durante o ensaio, podendo influenciar os resultados.

4.10. Ensaio de absorção de água por capilaridade

A capilaridade é um fenómeno que ocorre quando um material poroso é colocado em contacto com a água, na fase líquida (Freitas *et al.*, 2008). Segundo estes autores, este fenómeno resulta de propriedades particulares de humedificação dos grãos sólidos, e conduz à formação de interfaces curvas entre o fluido (água) e o ar contido no interior dos poros. Nessa interface, é gerado um gradiente de pressões (pressão capilar), que depende da temperatura e do teor de humidade e que contribui para o fenómeno da ascensão capilar. Este fenómeno ocorre até que as forças que provocam a ascensão da coluna de água no interior do capilar atinjam a condição de equilíbrio com o peso da coluna de água. A superfície desta coluna irá atingir uma altura superior em poros de menores dimensões, devido ao aumento da pressão capilar neste tipo de poros (Rato, 2006). A absorção capilar é tanto menor quanto maior for o teor de humidade e anula-se para um determinado valor máximo deste teor. A figura 4.9 ilustra o processo de humedecimento do material, por capilaridade.

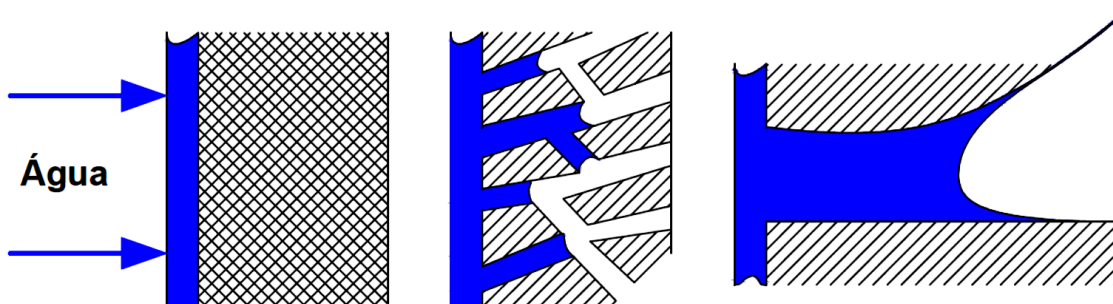


Figura 4.9 – Esquema representativo do fenómeno de capilaridade (adaptado de Freitas *et al.*, 2008).

O ensaio seguiu parcialmente a norma EN 1015-18 (2002), apesar de terem sido introduzidas algumas alterações correntemente utilizadas no LNEC. Ao contrário do que a referida norma preconiza, os provetes utilizados não foram previamente secos numa estufa, até massa constante, e foram ensaiados na sua forma intacta, de modo a serem testados nas mesmas condições em que se mantiveram, até ao dia de realização do ensaio. Este decorreu numa sala de ambiente controlado, com uma temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $(65 \pm 5) \%$ de humidade relativa.

Depois de retirados da sala onde foi realizado o processo de cura, são medidos e registados os valores correspondentes à largura e à altura dos provetes, e determinados os respetivos valores médios. O procedimento de ensaio envolve a colocação dos três provetes, pelo seu topo, numa caixa estanque colocada com água a um centímetro acima da face inferior dos provetes, e a sua pesagem ao longo do tempo.

Para que a superfície inferior dos provetes não fique em contacto direto com o fundo da caixa, permitindo que a água se desloque por capilaridade até à sua superfície, os provetes são elevados, através de uns pequenos suportes de vidro, tocando-os numa mínima área de contacto. Durante todo o tempo de realização do ensaio, a água colocada na caixa estanque deve manter-se um centímetro acima da face inferior dos provetes, sendo reposta sempre que necessário (Figura 4.10).

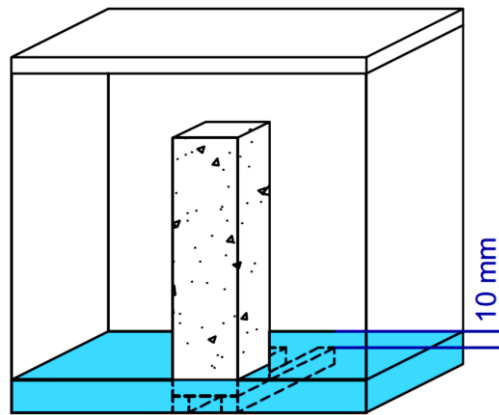


Figura 4.10 – Esquema representativo do ensaio de absorção de água por capilaridade.

Depois da pesagem inicial dos provetes, realizada imediatamente antes da sua colocação na caixa estanque com água, são realizadas pesagens aos 10, 30, 60, 90, 180, 300, 480 e 1440 minutos, sendo as restantes feitas em intervalos de 24 horas, até a franja capilar atingir o topo dos provetes e ocorrer a sua saturação. Quando isso acontece, torna-se impossível que a água continue a ser absorvida por capilaridade.

As pesagens foram realizadas numa balança com precisão de 0,01 g. Depois de se retirar o provete da caixa, imediatamente antes de cada pesagem, deve ser retirado rapidamente o excesso de água das suas faces, através de um pano humedecido, sendo o provete rapidamente devolvido à caixa depois de pesado, antes de ser retirado o próximo a pesar. Ao reintroduzir os provetes dentro da caixa estanque com água, devem ser colocados com algum ângulo de inclinação, de forma a evitar a acumulação de ar na face em contacto com a água. A caixa é coberta, depois de realizada cada uma das pesagens, para manter constantes as condições de humidade e reduzir o volume de água evaporada dos provetes (Figura 4.11).

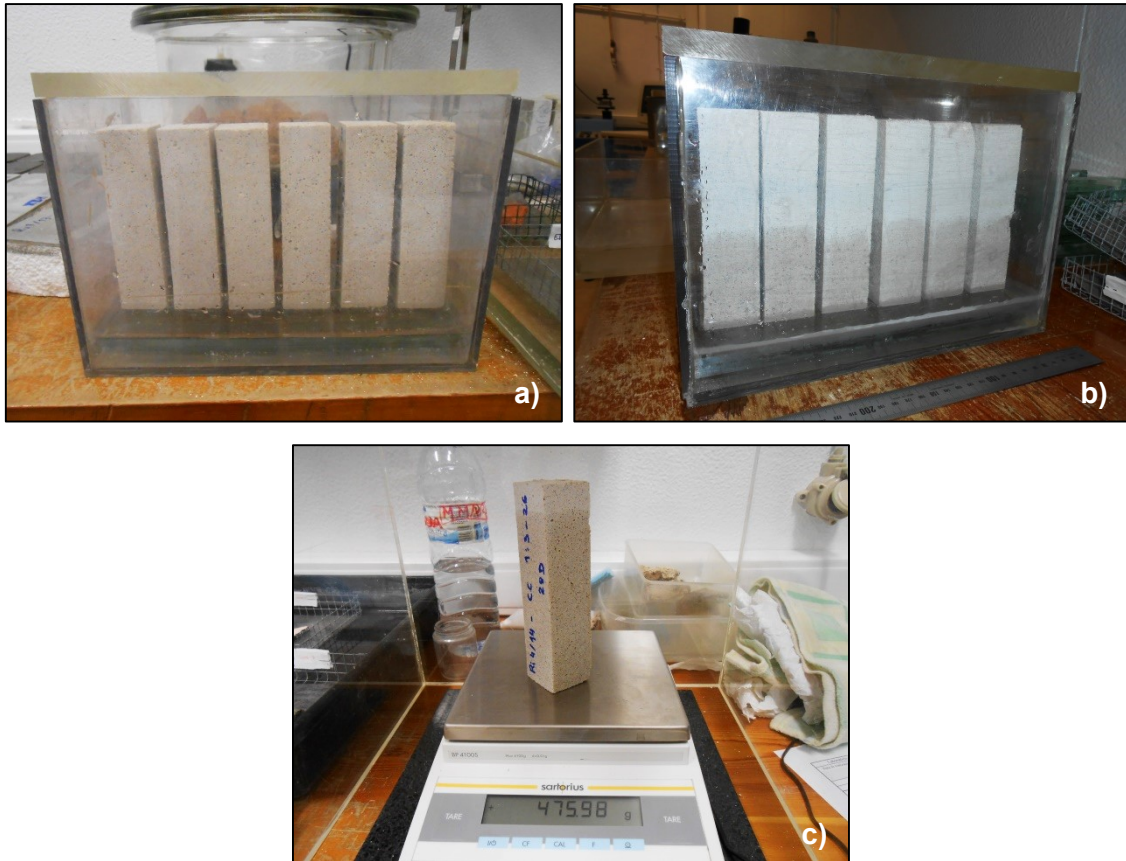


Figura 4.11 – Ensaio de absorção de água por capilaridade: a) Início do ensaio; b) Evolução do ensaio com a visível ascensão de água; c) Pesagem de um dos provetes.

Durante este ensaio, a massa de água absorvida por capilaridade é determinada através da diferença entre a massa inicial dos provetes, quando ainda estão secos, e as massas seguintes, dividida pela área da superfície de contacto com a água. Assim, para cada valor de tempo, essa massa de água absorvida, por unidade de superfície do provete em contacto com a água, pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\frac{\Delta M}{S} = \frac{M_i - M_0}{S} \quad (4.11)$$

Sendo,

$\frac{\Delta M}{S}$ – massa de água absorvida, por unidade de área de base do provete (kg/m²);

M_0 – massa do provete seco (kg);

M_i – massa do provete, ao fim do tempo t_i (kg);

S – área da face do provete em contacto com a água (m²).

Os valores finais apresentados correspondem à média dos valores de absorção de água por capilaridade, de cada um dos provetes ensaiados. Com esses valores, é possível traçar um gráfico, onde são apresentadas as curvas de absorção capilar, que exprimem a quantidade de água absorvida, por unidade de área da face do provete em contacto com a água, em função do tempo decorrido. Através destas curvas de absorção, é possível determinar dois parâmetros:

- coeficiente de capilaridade por contacto - obtido através do declive do segmento de reta definido pelas pesagens iniciais e que traduz a velocidade com que ocorre a absorção capilar nesses instantes;
- valor assintótico da absorção capilar - expressa o valor máximo de água absorvida por capilaridade, por unidade de área da base do provete, sendo determinado quando a diferença entre dois valores sucessivos de absorção for inferior a 1%.

O coeficiente de capilaridade é calculado entre os 10 e os 90 minutos, utilizando a seguinte equação preconizada pela norma:

$$C = 0,1 (M2 - M1) \tag{4.12}$$

Sendo,

C – coeficiente de absorção capilar ($\text{kg/m}^2\text{min}^{1/2}$);

M1 – massa do provete, após 10 minutos de ensaio (g);

M2 – massa do provete, após 90 minutos de ensaio (g).

O coeficiente de capilaridade e o valor assintótico são determinados para cada provete, correspondendo os seus valores finais, à média dos valores individuais registados.

4.11. Ensaio de secagem

A secagem, que corresponde ao processo através do qual a água abandona o material poroso, envolve o transporte do líquido até à frente húmida, a sua evaporação e, eventualmente, a migração do vapor através do material (nos casos em que a frente húmida não se localiza à superfície), bem como a propagação do vapor no ambiente. Durante o processo de secagem, o teor de humidade das argamassas vai diminuindo, ao longo do tempo, e é influenciado pelas condições externas, tais como a humidade relativa, a temperatura e a velocidade do ar. Quando o fluxo capilar deixa de ser suficiente para que a água líquida alcance a superfície do material, o teor de humidade atinge o ponto crítico e a frente de secagem recua para dentro. À medida que ocorre o progressivo recuo da frente, aumenta o percurso da difusão de vapor, verificando-se uma diminuição da taxa de secagem do material.

O ensaio de secagem foi realizado com base na especificação de ensaio da RILEM - teste nº II.5 (1980) e imediatamente após o ensaio para a determinação da absorção de água por capilaridade, depois de os provetes se apresentarem completamente saturados de água. Apesar de a norma preconizar a selagem de 5 faces de cada provete, de modo a que a evaporação ocorra através de uma única face, optou-se por não o fazer, seguindo-se o procedimento adotado no LNEC. A secagem dos provetes decorreu num ambiente controlado, com uma temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e $(65 \pm 5) \%$ de humidade relativa. O ensaio consiste na realização de pesagens sucessivas até à estabilização da massa dos provetes, permitindo traçar as curvas de secagem que traduzem a variação do teor em água, ao longo do tempo. A pesagem inicial foi efetuada com os provetes ainda saturados de água e, posteriormente, foram realizadas pesagens sucessivas aos 30, 60, 90, 270, 450 minutos e, daí em diante, de 24 em 24 horas, até os provetes atingirem o equilíbrio com as condições ambientais (Figura 4.12).



Figura 4.12 – Ensaio de secagem dos provetes de argamassa: a) Vista frontal; b) Vista lateral.

As curvas de secagem foram traçadas utilizando os valores de massa de água perdida, por área de secagem. Neste caso, por ser o procedimento adotado pelo LNEC, a área de secagem considerada foi apenas a correspondente ao topo dos provetes. Desta forma, para cada valor de tempo, a massa de água absorvida por unidade de superfície do provete é calculada através da seguinte equação:

$$\frac{\Delta M}{S} = \frac{M_i - M_0}{S} \quad (4.13)$$

Sendo,

$\frac{\Delta M}{S}$ – massa de água absorvida, por unidade de área da face superior do provete, no instante t (kg/m²);

M_0 – massa inicial do provete (kg);

M_i – massa do provete, ao fim do tempo t_i (kg);

S – área da face superior do provete (m²).

Uma vez que os provetes não estão a absorver água, mas sim a perdê-la, os valores relativos à massa de água absorvida serão negativos, razão pela qual as curvas de secagem se apresentam localizadas na zona negativa do eixo das ordenadas (y). A velocidade de secagem, em termos relativos, foi avaliada através da observação do declive do troço inicial das curvas correspondentes a cada argamassa.

4.12. Porosidade aberta e massa volúmica aparente

Os materiais porosos, como é o caso das argamassas, exibem na sua estrutura um conjunto de vazios designados por poros, que podem ser ocupados por ar, água ou vapor de água. Esses poros, quando interligados, podem formar uma rede de vazios que são acessíveis à deslocação desses elementos e a que se dá o nome de porosidade aberta. A rede porosa, relativa a este tipo de porosidade, é considerada como um meio contínuo, no qual os poros de maiores dimensões estão em contacto entre si, através dos poros de menores dimensões (Rato, 2006). De acordo com alguns autores, a durabilidade das argamassas de cal está relacionada com a sua estrutura porosa e porometria, que por sua vez condicionam o seu comportamento no que diz respeito à água, influenciando as suas características de absorção e secagem (Coelho *et al.*, 2009).

Segundo Dullien (1979), citado por Rato (2006), é importante distinguir na porosidade aberta, os chamados poros cegos, nos quais apenas uma das suas extremidades contacta com a rede porosa aberta contínua e que contribuem, de forma relativamente pouco importante, para o fluxo através do material (Figura 4.13).

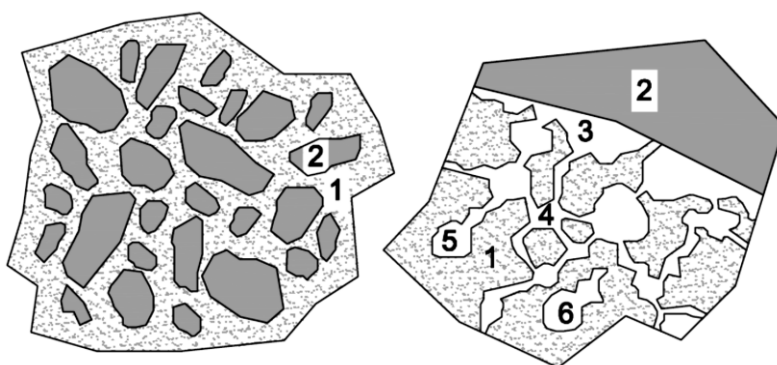


Figura 4.13 – Representação esquemática da estrutura porosa de uma argamassa (1 - matriz de ligante, onde estão incluídos os poros entre cristais; 2 - partículas de agregado; 3 - poros de interface; 4 - poros de matriz, resultantes da evaporação do excesso de água; 5 - poro cego; 6 - poro fechado) – adaptado de Rato, 2006.

O facto de a maior parte das normas de ensaio de argamassas se destinarem às argamassas de ligantes hidráulicos correntes, torna necessário que se façam algumas adaptações a essas normas ou se criem procedimentos de ensaio específicos. O ensaio de determinação da porosidade aberta foi realizado de acordo com a norma EN 1936 (1999), que é específica para as rochas mas que se pode aplicar também às argamassas, sendo apenas necessário adaptá-la, no que diz respeito à temperatura a que os provetes são previamente secos na estufa.

Deste modo, os três provetes de argamassa ensaiados foram previamente secos numa estufa a (40 ± 5) °C, até atingirem uma massa constante, sendo posteriormente pesados numa balança com precisão de 0,01 g. Em seguida, são colocados no interior de um exsiccador com o sistema de vácuo ligado, durante (24 ± 2) h. Nessa altura, é colocada água destilada dentro do exsiccador, mantendo o sistema de vácuo ligado, de modo a que todos os provetes fiquem totalmente imersos, permanecendo assim durante mais (24 ± 2) h. A água destilada deve ser colocada lentamente, de modo a que a imersão total dos provetes demore pelo menos 15 minutos. Ao fim dessas (24 ± 2) h, o sistema de vácuo é desligado e o exsiccador é aberto, de modo a retornar à pressão atmosférica normal, permanecendo os provetes imersos durante mais (24 ± 2) h. Nessa altura, é feita uma nova pesagem dos provetes, a primeira hidrostática e a segunda com os provetes saturados de água.

A pesagem hidrostática é realizada com o auxílio de um pequeno cesto, colocado dentro de água e pendurado por um gancho na parte inferior da balança. Após a sua imersão na água, deve ser agitado de modo a remover as bolhas de ar que ficam presas à sua malha, sendo posteriormente feita a pesagem dos provetes. Depois de ser removido o excesso de água das faces dos provetes com o auxílio de um pano húmido, é determinada a massa dos provetes saturados com água, que corresponde à última pesagem deste ensaio (Figura 4.14).



Figura 4.14 – Ensaio de determinação da porosidade aberta das argamassas de cal: a) Bomba de vácuo e exsiccador; b) Colocação de água no exsiccador; c) Cesto onde são colocados os provetes para realizar a pesagem hidrostática; d) Pesagem hidrostática; e) Remoção do excesso de água das faces de um provete; f) Pesagem dos provetes saturados.

A porosidade aberta pode ser calculada através da seguinte equação:

$$p_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \times 100 \quad (4.14)$$

Sendo,

P_o – porosidade aberta (%);

m_d – massa do provete seco (g);

m_h – massa do provete saturado, imerso em água (g);

m_s – massa do provete saturado de água (g).

Através das mesmas pesagens referidas anteriormente, é possível determinar também a massa volúmica aparente das argamassas, através da seguinte equação:

$$\rho_b = \frac{m_d}{m_s - m_h} \times \rho_{rh} \quad (4.15)$$

Sendo,

ρ_b – massa volúmica aparente (kg/m^3);

m_d – massa do provete seco (g);

m_h – massa do provete, imerso em água (g);

m_s – massa do provete saturado de água (g);

ρ_{rh} – densidade da água (kg/m^3) - 997,10 kg/m^3 (para uma temperatura ambiente igual a 25 °C)

Durante a realização deste ensaio foi necessário ter cuidado no manuseamento dos provetes de argamassa, uma vez que depois de estarem imersos durante várias horas, a maioria apresenta-se muito friável, sendo mais fácil ocorrerem perdas de massa que podem condicionar os resultados.

4.13. Difractometria de raios-X

A difratometria de raios-X (DRX) é uma das principais técnicas de caracterização mineralógica de materiais cristalinos, encontrando aplicação em diversas áreas, uma delas a das ciências dos materiais. Esta técnica assenta no princípio de que, quando um feixe de raios-X atinge uma estrutura tridimensional ordenada, provoca a vibração dos eletrões dos átomos dessa estrutura com a mesma frequência da radiação incidente. Esses eletrões reemitem a radiação recebida, com a mesma frequência e comprimento de onda, comportando-se como novos centros de dispersão de raios-X (Klein e Dutrow, 2012). Quando os átomos estão regularmente espaçados numa estrutura cristalina e a radiação incidente tem comprimento de onda da ordem desse espaçamento, ocorre uma interferência construtiva para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros (Padilha, 2000).

A reflexão ou interferência construtiva só ocorrerá se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (Padilha, 2000)”. Assim, a interferência construtiva só ocorrerá se forem satisfeitas as condições geométricas definidas pela lei de Bragg (Klein e Dutrow, 2012):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.16)$$

Sendo,

n – número inteiro (1,2,3...n);

λ – comprimento de onda da radiação incidente;

d – distância entre planos paralelos sucessivos;

θ – ângulo de incidência do feixe de raios-X (medido entre o feixe incidente e o plano atômico).

De acordo com Klein e Dutrow (2012), o efeito de difração, resultante da penetração de um feixe de raios-X num cristal, não ocorre apenas num plano, mas sim num número quase infinito de famílias de planos paralelos, num padrão de difração que é característico de uma fase cristalina (Figura 4.15).

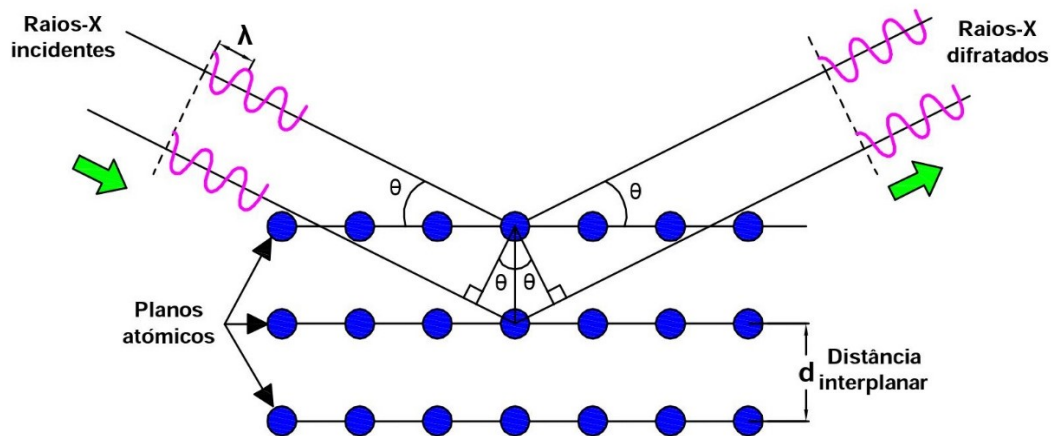


Figura 4.15 – Esquema representativo da difração de raios-X (adaptado de Padilha, 2000).

Para se conseguir um padrão de difração é necessário existir um sistema que inclui uma fonte de raios-X e um detetor que operem de modo a que seja possível a medição da intensidade de raios-X, em função do ângulo de incidência. A informação obtida através deste método, é representada num diagrama (difratograma) que expressa a relação entre a intensidade do raio-X difratado (eixo das ordenadas), através do valor de contagens eletrônicas de raios-X, e os valores do ângulo 2θ (eixo das abcissas).

Cada substância cristalina apresentará um padrão difratométrico característico, uma vez que os planos de difração e as suas respectivas distâncias interplanares são características específicas de cada uma, funcionando como uma “impressão digital” que possibilita o seu reconhecimento. Dito de outra forma, à medida que se modifica o ângulo de incidência do feixe de raios-X, o padrão de difração é característico da mineralogia da amostra, visto que a posição dos picos é característica de fases específicas (Hughes e Válek, 2003). Uma vez obtido o difratograma, pode ser iniciada a identificação dos minerais presentes, o que é realizado por comparação com bases de dados com registos de difração de minerais conhecidos, nomeadamente com os registos mantidos e fornecidos pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

No caso das argamassas, a preparação das amostras para a análise por DRX envolveu a sua secagem prévia numa estufa, a 40 °C, até massa constante. Posteriormente, de forma a reduzir a granulometria, foram moídas num moinho de bolas, durante cerca de 40-45 minutos, com uma velocidade de 450 rotações por minuto. No final desta preparação, obtém-se a pulverização total da fração global, que corresponde à amostra total de argamassa. Nesta fração, o sinal do quartzo é tão forte que condiciona o sinal dos restantes minerais presentes. Por essa razão, foi também realizada a análise por DRX na fração fina, resultante da crivagem da amostra total, previamente desagregada, através de um crivo de 90 µm. Desta forma, para cada uma das argamassas foram realizadas duas análises de DRX, uma na fração global, correspondente à amostra total, e outra na fração fina (< 90 µm), correspondente à fração enriquecida em ligante (Figura 4.16).

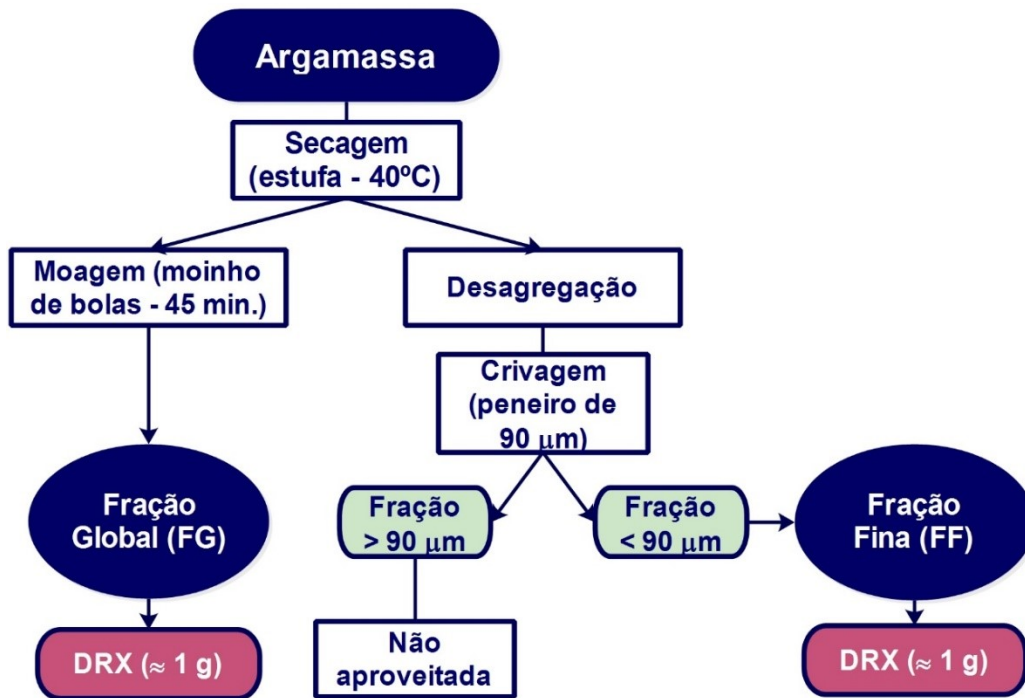


Figura 4.16 – Esquema representativo do processo de obtenção da fração global e da fração fina.

Nas pastas de cal, uma vez que não existe a presença de agregado, analisou-se apenas a fração global e não se fez a secagem prévia das amostras, visto que se pretendia estudá-las nas condições em que se encontravam. Foi recolhida uma pequena porção do provete, na zona central do molde que o continha, apanhando não só a sua zona superficial, mas também o seu interior, de modo a melhor representar a totalidade da amostra, em termos de carbonatação. Esta secção da amostra foi moída num almofariz de ágata, imediatamente antes da análise por DRX (Figura 4.17).

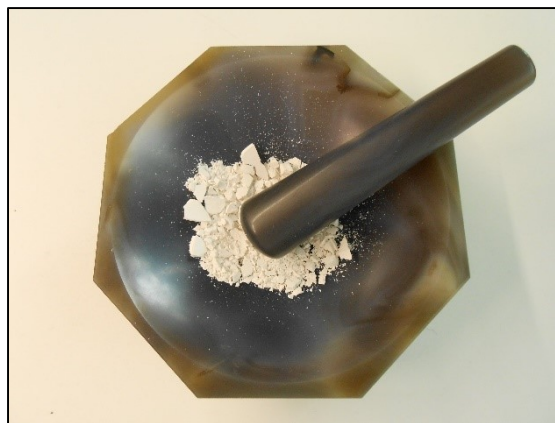


Figura 4.17 – Preparação de uma amostra de pasta de cal para a análise por DRX.

A amostra em pó é introduzida num porta-amostras específico, colocando-se a quantidade necessária (aproximadamente 1 grama) sobre a secção circular existente no centro do porta-amostras, cobrindo-a na totalidade. Com o auxílio de uma lâmina de vidro, nivela-se a superfície tendo o cuidado de não exercer demasiada pressão, de modo a evitar a orientação preferencial das partículas, algo que iria condicionar os resultados obtidos. Em seguida, o porta-amostras é colocado no centro da câmara de raios-X, podendo iniciar-se a análise (Figura 4.18).

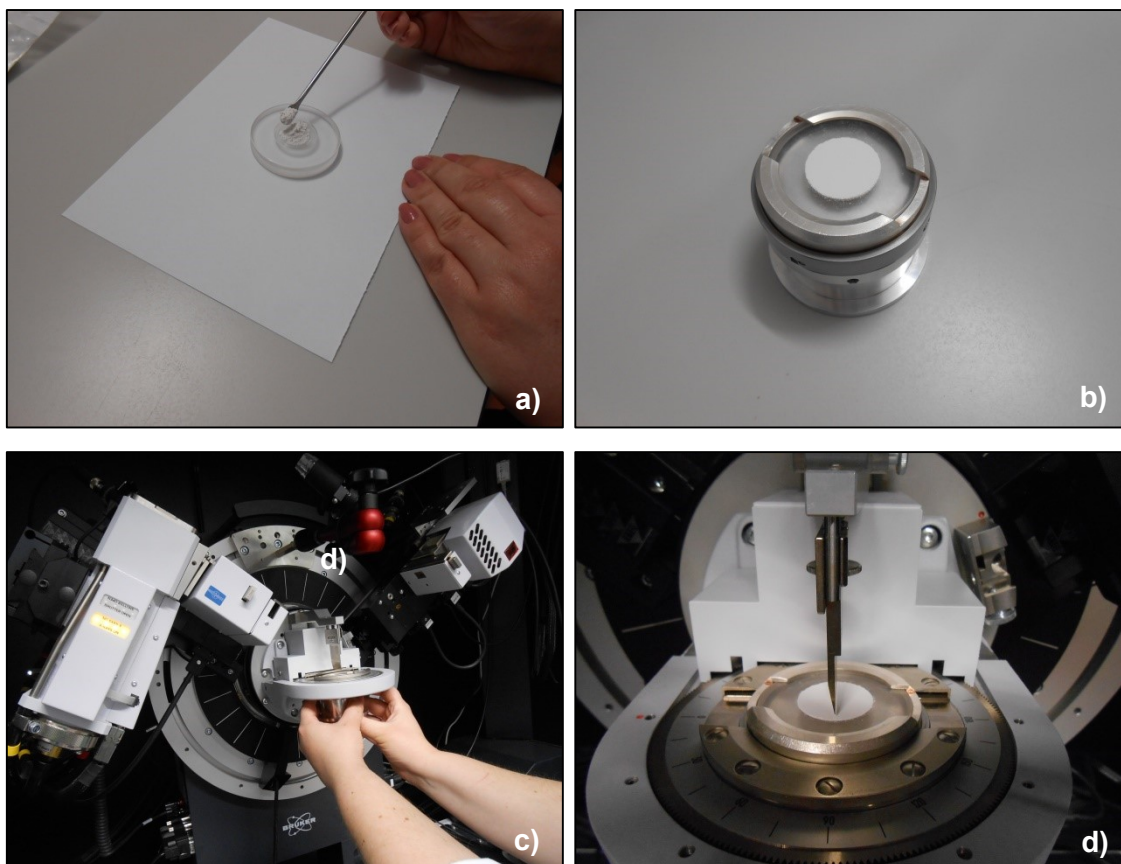


Figura 4.18 – Sequência de procedimentos para a colocação da amostra no difratómetro de raios-X: a) Colocação do pó na zona central do porta-amostra; b) Amostra colocada no porta-amostra; c) Colocação do porta-amostras na câmara de raios-X; d) Pormenor da amostra já colocada no difratómetro.

Para a obtenção de dados de difração, foi usado um difratómetro Brüker AXS D8 ADVANCE, equipado com um conjunto de espelhos Göbel e um detetor linear LynxEye 1D. O equipamento emite radiação $\text{CuK}\alpha$, ajustada por uma tensão de 40 kV e intensidade de 40 mA, que é filtrada através de um filtro de Ni colocado antes do detetor (Figura 4.19).



Figura 4.19 – Difrátometro de raios-X Bruker usado na análise difratométrica.

As análises foram realizadas num intervalo de varrimento entre 4° e $75^\circ 2\theta$, com uma velocidade de varrimento de $0,02^\circ 2\theta/s$ no caso das argamassas, e de $0,05^\circ 2\theta/s$ no caso das pastas de cal. Os difratogramas foram registados e apresentados pelo programa informático DIFFRAC.EVA (Bruker). Na interpretação dos resultados, foram utilizados os programas informáticos *X'pert HighScore* (Panalytical) e DIFFRAC.EVA (BRUKER), com a base de dados PDF-2, de 2003. Estes programas possuem um sistema automático de busca, que facilita a tarefa de identificação de fases cristalinas, permitindo comparar o padrão obtido com os conjuntos de difrações-padrão existentes nas bases de dados, levando em consideração a presença ou ausência de picos, a sua localização e a intensidade difratada.

Concluída a análise qualitativa procedeu-se à análise DRX semi-quantitativa. Esta foi realizada com base no cálculo da razão das intensidades de referência (RIR) para uma das fases, sendo o valor final obtido após normalização para 100%. Ou seja, as áreas das respetivas reflexões ou picos de difração mais característicos de cada fase são divididos pelos poderes refletivos conhecidos, correspondentes a cada mineral identificado, e os quocientes resultantes dessa operação são convertidos em percentagens relativas, considerando a sua soma igual a 100%. Fatores como a orientação preferencial, a microabsorção e a granulometria da amostra, entre outros, influenciam os resultados obtidos, o que adicionalmente dificulta a obtenção de resultados quantitativos precisos, com uma exatidão aceitável, principalmente quando o objetivo final é comparar os resultados obtidos para amostras semelhantes com diferentes idades.

De modo a quantificar a presença de fases amorfas nas argamassas e pastas de cal, foi utilizado o método do padrão interno. Neste método, as intensidades dos picos característicos das fases que constituem a amostra são relacionadas com os picos do padrão interno e, através de proporções entre as fases, torna-se possível a sua quantificação (Kniess *et al.*, 2012). Para isso, foi necessário adicionar à amostra uma quantidade conhecida de um material cristalino, preferencialmente cristalizado no sistema cúbico, por apresentar uma estrutura simples e poucos picos de difração, de modo a que sejam perfeitamente individualizados e não apresentem sobreposições com quaisquer outros picos. Conhecendo a quantidade de padrão previamente adicionado à amostra, é possível relacioná-la com a quantidade determinada através da análise semi-quantitativa e quantificar a presença de fases amorfas na amostra.

Neste estudo foram utilizados dois padrões, 20% de fluorite (CaF_2) nas frações globais das argamassas e 25% de halite (NaCl) nas pastas de cal. Por não se terem revelado satisfatórios, os resultados obtidos através deste método não serão apresentados no decorrer deste trabalho.

4.14. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) pode ser definida como uma técnica termoanalítica que permite acompanhar a variação de massa de uma amostra, de forma contínua, em função da temperatura e ao longo do tempo. Através do aquecimento da amostra a uma velocidade de aquecimento constante, são registadas de forma quantitativa, todas as modificações que conduzem à perda ou ao ganho de massa. Uma vez que essas perdas ou ganhos de massa ocorrem em intervalos de temperatura que são característicos de determinada substância, torna-se possível a sua identificação e quantificação.

O equipamento que permite realizar a análise termogravimétrica é composto por um forno e uma termobalança que permite a pesagem da amostra continuamente, em função da temperatura. Para isso, coloca-se a amostra que se pretende analisar no interior de um cadinho, que se encontra ligado a um termopar e que permite a monitorização da temperatura durante o aquecimento. Este equipamento, para além de permitir a deteção de variações de massa, também possibilita o estudo das transformações estruturais ou recristalizações que embora não produzam essas variações, produzem emissão ou absorção de calor.

Para isso, é utilizado como referência um segundo cadinho que permanecerá vazio, também ligado a um termopar, de modo a que a temperatura do material quimicamente inerte seja continuamente registada e comparada com a temperatura da amostra. Contudo, a informação relativa a esta análise térmica diferencial (ATD) não será apresentada neste trabalho.

Quando ocorre uma reação, por exemplo de desidratação ou de descarbonatação, ela resulta numa variação de massa que é medida pela termobalança. Os resultados obtidos incluem três tipos de informação:

- curva de TG - informação relativa à termogravimetria, ou seja, à monitorização das perdas de massa ocorridas ao longo do programa de temperatura pré-definido;
- curva de ATD - informação relativa à análise térmica diferencial que monitoriza se as reações químicas são endotérmicas ou exotérmicas, por comparação da temperatura da amostra com a de um material inerte;
- curva de DTG - termogravimetria derivada, que expressa a primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo (TG) e que ajuda a definir as temperaturas inicial e final em que ocorrem as reações químicas durante o aquecimento da amostra.

Tendo por base a análise mineralógica obtida por DRX e observando as modificações ocorridas na ATG, em termos de intervalos de temperatura e de tipo de reação ocorrida, é possível identificar as substâncias presentes em cada amostra. Depois de feita esta identificação, através das perdas de massa ocorridas, torna-se possível estimar a quantidade de cada componente da amostra. A análise termogravimétrica, juntamente com a análise difratométrica, vai permitir uma melhor caracterização dos materiais em termos mineralógicos e estudar as reações a eles associadas.

Nesta análise, tanto no caso das argamassas como no das pastas de cal, foi analisada a fração global da amostra, ou seja, foi apenas utilizada uma pequena porção da amostra total, previamente moída conforme descrito anteriormente. A análise termogravimétrica das amostras foi realizada num equipamento NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, sob atmosfera de azoto (70 ml/min), com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde os 40 °C até aos 1000 °C, utilizando um cadinho de platina (Figura 4.20). Relativamente à quantidade de amostra, foram utilizadas entre 20 a 30 mg de material.

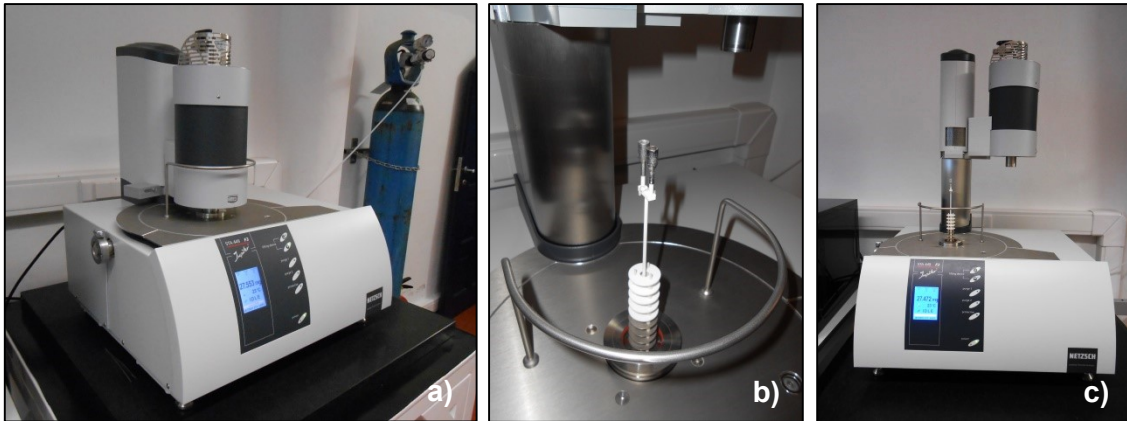


Figura 4.20 – Equipamento que permite realizar a análise termogravimétrica: a) Vista geral; b) Pormenor da cana onde são colocados os cadinhos; c) Equipamento com o forno aberto.

As curvas de TG e DTG, obtidas em cada uma das análises efetuadas, foram posteriormente analisadas com o auxílio do programa informático NETZSCH Proteus – versão 6.1.0.

4.15. Microscopia eletrónica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) é uma técnica de análise que consiste no varrimento da superfície de uma amostra, através de um feixe de eletrões de pequeno diâmetro e a recolha dos sinais eletrónicos emitidos por essa amostra. O varrimento da superfície da amostra é feito ponto a ponto através de linhas sucessivas e o sinal dos diferentes detetores está perfeitamente sincronizado com o varrimento do feixe incidente. Esta técnica permite que o feixe possa ser guiado, de modo a que a superfície da amostra seja varrida, segundo uma malha retangular.

A imagem que é formada a partir do sinal que foi captado durante o varrimento eletrónico da superfície pode apresentar características diferentes, consoante a forma de interação entre o feixe de eletrões e a matéria (Figura 4.21). Os sinais emitidos mais utilizados na aquisição da imagem são originados a partir de eletrões secundários e/ou eletrões retrodifundidos (Dedavid *et al.*, 2007).

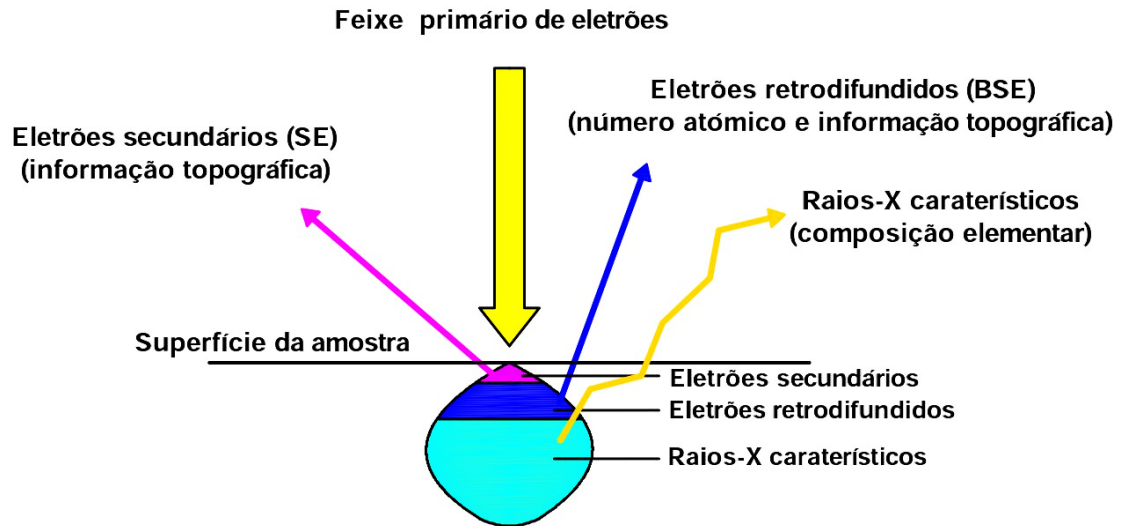


Figura 4.21 – Esquema representativo da microscopia eletrônica de varrimento (adaptado de www.gla.ac.uk).

Os elétrons secundários (SE) são caracterizados por uma baixa energia (< 50 eV) e são utilizados na formulação de imagens de alta resolução da amostra, resultando em contraste principalmente da sua topografia (só os elétrons gerados perto da superfície podem ser reemitidos). A melhor resolução é obtida com este tipo de elétrons em materiais de massa atômica elevada (Dedavid *et al.*, 2007).

Os elétrons retrodifundidos (BSE) possuem uma energia que varia entre 50 eV e o valor de energia do feixe de elétrons primário e emergem de camadas profundas do material, originando imagens de resolução mais reduzida. Para além de uma imagem topográfica, em que o contraste surge em função do relevo da amostra, obtém-se uma imagem de composição, em que o contraste depende do número atômico dos elementos presentes (Dedavid *et al.*, 2007).

Quando uma região microscópica da amostra é bombardeada pelo feixe de elétrons vai emitir raios-X característicos que podem ser medidos pelo detetor de raios-X por dispersão de energia. Apesar de algumas sobreposições, as linhas de raios-X característicos são específicas de um átomo e a sua energia pode ser utilizada na identificação do elemento que emitiu a radiação, através de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Todos os elementos químicos à exceção do hidrogénio permitem obter espectros de raios-X. Desta forma, para além de ser feita a análise de toda a superfície de imagem, é também possível parar o varrimento e analisar um ponto, área ou linha selecionada na mesma imagem (Dedavid *et al.*, 2007).

As análises microestruturais das amostras de argamassas e pastas de cal foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varrimento HITACHI S-3700N, de pressão variável, acoplado com um espectrómetro de raios-X, por energia dispersiva, BRUKER X-Flash 5010 SDD (Figura 4.22).

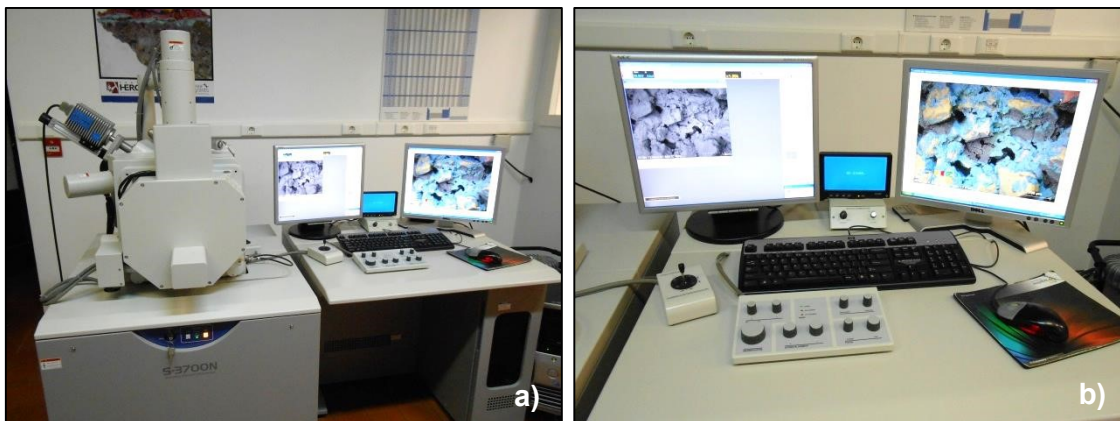


Figura 4.22 – Microscópio eletrônico de varrimento (MEV), com micro analisador (EDS): a) Vista geral; b) Pormenor dos controlos manuais do equipamento.

Na realização das análises por MEV-EDS foi utilizada na câmara uma pressão de ar de 40 Pa, sendo as análises elementares realizadas com uma voltagem de 20 kV. As imagens são obtidas através de eletrões retrodifundidos, em geral também a 20 kV. A distância focal utilizada variou entre 7 e 13 mm, de acordo com a altura da amostra em análise. Através desta técnica analisou-se não só a zona correspondente à superfície das argamassas e pastas de cal, onde o processo de carbonatação começa por ocorrer, como também a parte interior das mesmas.

No caso das argamassas, para facilitar a observação da zona interior dos provetes, foi aproveitado o corte efetuado durante o ensaio de resistência à tração por flexão, utilizando-se o meio-provete resultante desse ensaio. Nas pastas de cal optou-se por recolher dois pequenos fragmentos do centro do provete, um representativo da superfície e o outro da zona interior (Figura 4.23).

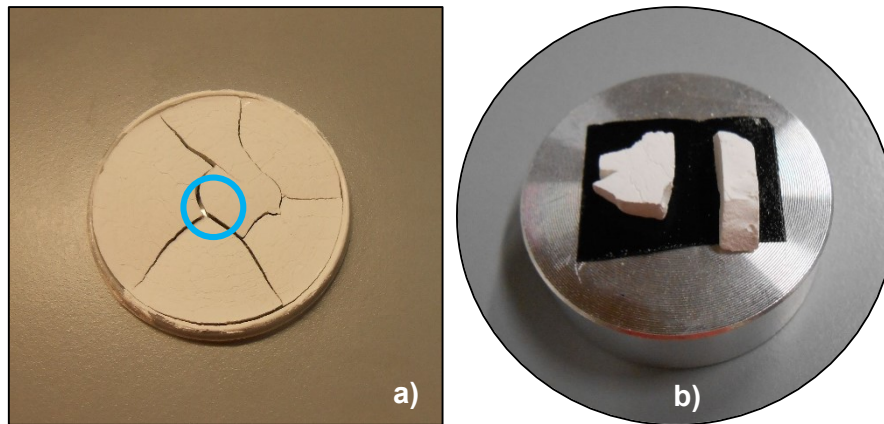


Figura 4.23 – Zonas da pasta de cal observadas ao MEV-EDS: a) Provete intacto, com indicação da origem dos fragmentos observados; b) Fragmentos da superfície e do interior da pasta de cal.

Esta técnica permitiu estudar as características e a evolução da microestrutura das várias amostras de argamassa e de pastas de cal, através da observação da morfologia dos seus constituintes, principalmente a do ligante, de modo a registar ao longo do tempo as alterações decorrentes do processo de carbonatação, identificando sempre que possível, os produtos formados através deste processo.

Para além das imagens de grande ampliação, através das quais foi possível analisar os aspetos microestruturais das amostras, foram também efetuados mapas elementares, análises pontuais e análises de área, em que foi possível identificar os elementos químicos presentes nas amostras, ver a sua distribuição em determinada zona e fazer a sua quantificação.

5. APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1. Caracterização dos constituintes das argamassas

5.1.1. Massa volúmica aparente dos constituintes secos

Na Tabela 5.1 são apresentados os valores de massa volúmica aparente das cals, das areias e da mistura de areias.

Tabela 5.1 – Massa volúmica aparente dos diferentes constituintes secos das argamassas.

Designação	Massa volúmica aparente (kg/m³)
Cal calcítica	380
Cal dolomítica	649
Areia grosseira (APAS 12)	1408
Areia média (APAS 20)	1402
Areia fina (APAS 30)	1397
Mistura de areias	1474

Verificou-se que os valores determinados, relativos à massa volúmica aparente, são muito próximos dos valores encontrados na literatura, para os mesmos materiais (Grilo *et al.*, 2014).

Observou-se também que a cal dolomítica apresenta um valor de massa volúmica aparente muito superior ao apresentado pela cal calcítica. Relativamente às areias utilizadas, verificou-se que, quanto mais grosseira é a sua granulometria, maior é o respetivo valor de massa volúmica aparente, conforme seria de esperar.

5.1.2. Análise granulométrica dos agregados

Os resultados relativos à análise granulométrica das areias e da respetiva mistura utilizada na preparação das argamassas, são apresentados no Anexo II. Na figura 5.1 apresentam-se as respetivas curvas granulométricas, traçadas a partir dos resultados obtidos.

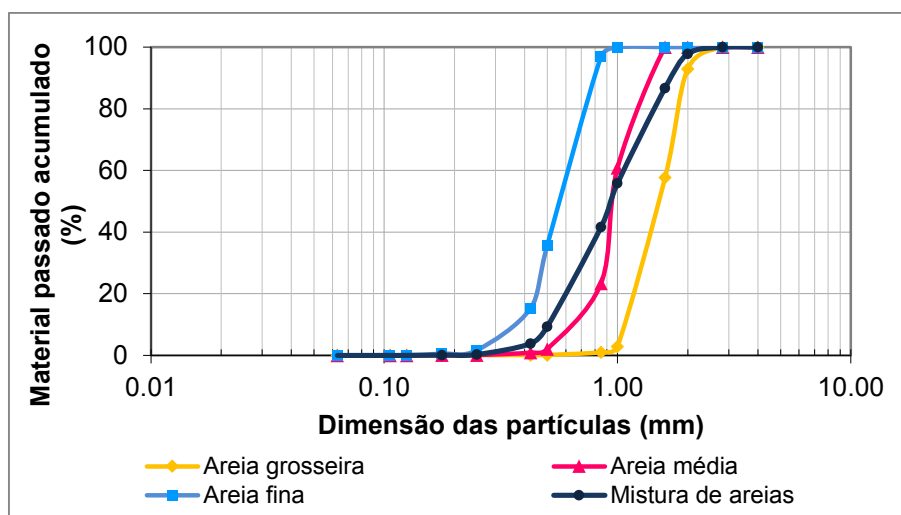


Figura 5.1 – Curvas granulométricas das areias e da mistura usada como agregado na produção das argamassas.

Através dos resultados obtidos, é possível verificar que a mistura de areias segundo a proporção 1:1,5:1,5 (areia grossa:areia média:areia fina) torna a distribuição granulométrica mais contínua. Desta forma, existirá uma diminuição no volume de vazios, o que permite a obtenção de argamassas com maior compacidade. Adicionalmente, também foi possível confirmar a ausência de material fino, de dimensão inferior a 0,063 mm, em todas as areias analisadas.

5.1.3. Análise química dos ligantes

Na Tabela 5.2 apresenta-se a composição química das cals utilizadas neste estudo.

Tabela 5.2 – Análise química das cals utilizadas na preparação das argamassas (% em massa).

Tipo de cal	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl ⁻	SO ₂	PF
CC	1,17	0,12	0,09	0,004	2,41	70,88	0,02	0,02	0,007	0,02	<0,01	0,26	24,23
CD	6,82	1,32	1,65	0,17	18,62	40,22	0,05	0,28	0,068	0,05	0,05	0,03	29,46

*PF - perda ao fogo.

Conforme se pode observar, os maiores teores exibidos pelas duas cals correspondem ao óxido de cálcio e ao óxido de magnésio, sendo o primeiro mais elevado na cal CC, e o segundo na cal CD, conforme seria de esperar. Os teores em sílica, óxido de alumínio e em óxido de ferro apresentados pela cal CD são baixos, apesar de superiores aos apresentados pela cal CC.

De assinalar ainda os teores relativamente elevados de perda ao fogo, o que está relacionado com a natureza mineralógica dos principais constituintes das duas cais (hidróxidos e carbonatos). De uma forma geral, pode dizer-se que a cal CD apresenta uma composição química mais complexa que a da cal CC.

5.1.4. Difractometria de raios-X dos ligantes

Na figura 5.2 e Anexo IV-A são apresentados os difratogramas obtidos através da análise por DRX, efetuada nas cais CC e CD.

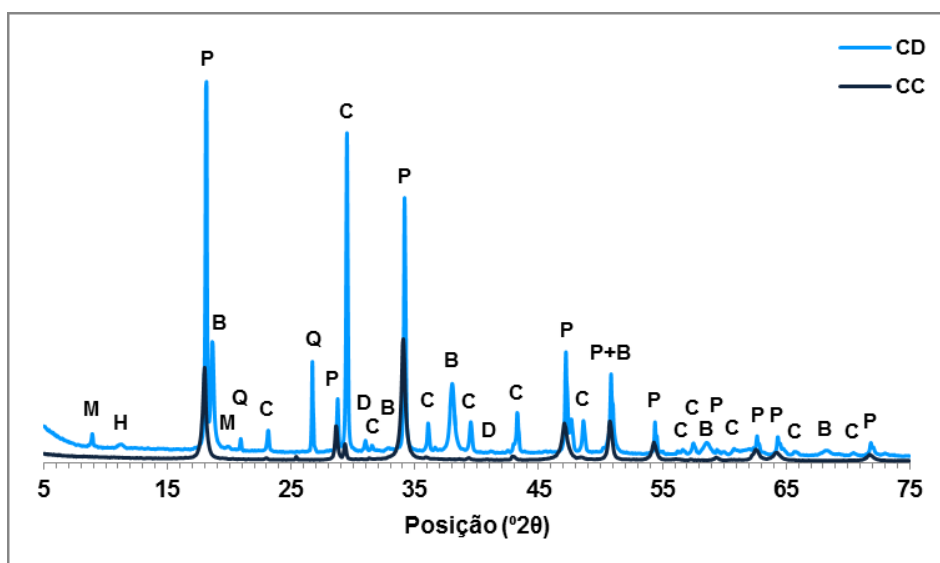


Figura 5.2 – Registos de DRX das cais CC e CD (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).

As principais fases minerais identificadas através da análise por DRX são a portlandite e a brucite, esta última apenas presente na cal CD. Também é possível verificar a presença de calcite, especialmente na cal CD, o que revela que o processo de carbonatação já terá tido início durante o armazenamento, fazendo com que esta se apresente parcialmente carbonatada. A cal CD também apresenta vestígios de dolomite, que poderão corresponder a pequenos fragmentos do calcário dolomítico que não foram devidamente calcinados ou dever-se ao processo de carbonatação durante o armazenamento.

Através do programa informático DIFFRAC.EVA (Bruker), foi realizada a análise por DRX semi-quantitativa, cujos resultados se apresentam na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Análise por DRX semi-quantitativa e razão calcite/portlandite (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).

Tipo de cal	Fases cristalinas identificadas (% em massa)							Razão calcite/portlandite
	P	C	B	D	Q	M	H	
CC	90,9	9,1	-	-	-	-	-	0,1
CD	39,9	32,4	16,2	1,7	7,7	1,5	0,6	0,8

Os resultados mostram existir uma elevada quantidade de calcite na cal CD, que se traduz numa razão calcite/portlandite oito vezes superior à exibida pela cal CC, algo que poderá condicionar os resultados comparativos entre as duas cais. Apesar de ser desejável a não utilização de cais que estivessem total ou parcialmente carbonatadas, de forma a não comprometer os objetivos propostos, por ser extremamente difícil encontrar em Portugal quem comercializasse cal dolomítica, optou-se pelo prosseguimento deste trabalho com a utilização dessa cal.

5.1.5. Análise termogravimétrica dos ligantes

Nas figuras 5.3 e 5.4 apresentam-se as curvas TG/DTG referentes às cais CC e CD.

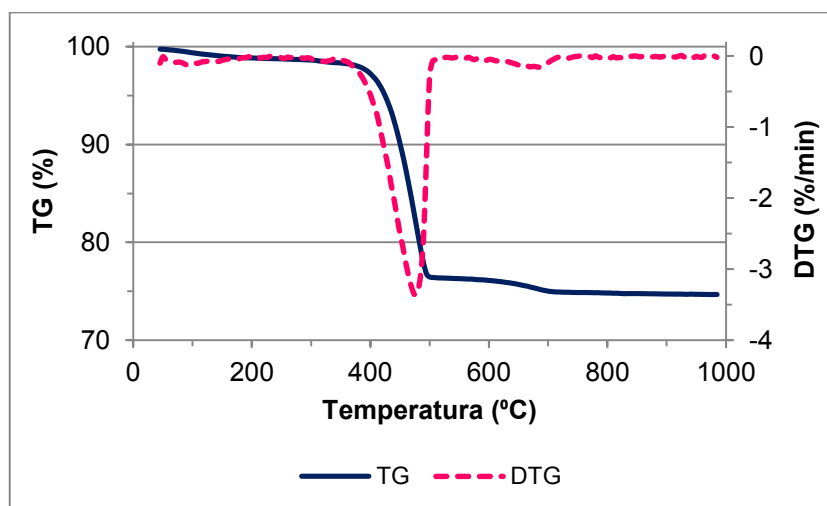


Figura 5.3 – Curvas TG/DTG da cal CC.

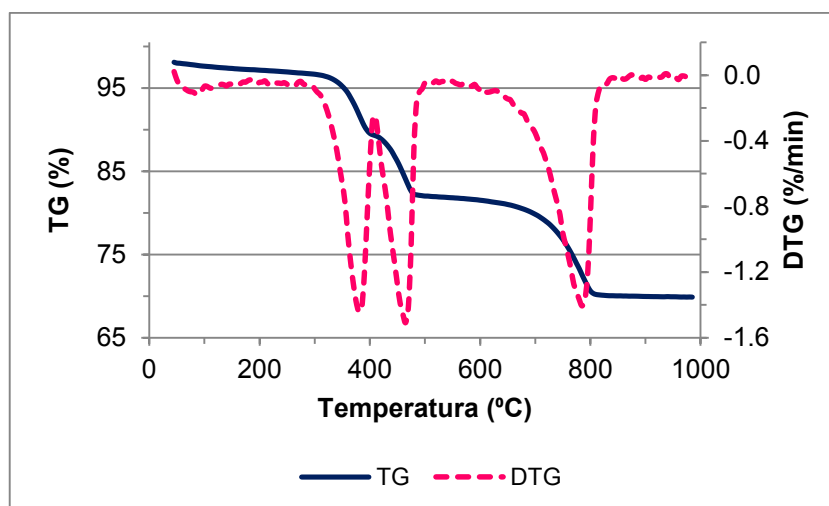


Figura 5.4 – Curvas TG/DTG da cal CD.

A análise das curvas TG/DTG permitiu identificar a presença de quatro zonas onde ocorrem perdas de massa, que de acordo com a composição anteriormente obtida por DRX, foram atribuídas às seguintes reações:

- desidratação de água adsorvida – 40 °C até cerca de 280/350 °C;
- desidroxilação ou desidratação da brucite (hidróxido de magnésio) – 280 °C até cerca de 410 °C;
- desidroxilação ou desidratação da portlandite (hidróxido de cálcio) – 350/410 °C até cerca de 530 °C;
- descarbonatação ou decomposição dos carbonatos (essencialmente da calcite) – 530 °C até cerca de 900 °C.

Depois de identificadas as reações químicas ocorridas, torna-se possível determinar o teor (em %) de cada fase mineral correspondente (Tabelas 5.4 e 5.5). Nesse cálculo são considerados os valores de perda de massa e massas molares dos elementos intervenientes nas diversas reações (Anexo V-A).

Tabela 5.4 – Perdas de massa e constituintes da cal CC.

Tipo de cal	Perdas de massa (%)			Constituintes (%)		
	40 → 350 °C	350 → 530 °C	530 → 900 °C	Água	Portlandite	Calcite
CC	1,39	22,00	1,62	1,0	90,5	3,7

Tabela 5.5 – Perdas de massa e constituintes da cal CD.

Tipo de cal	Perdas de massa (%)				Constituintes (%)			
	40 → 280 °C	280 → 410 °C	410 → 530 °C	530 → 900 °C	Água	Brucite	Portlandite	Calcite
CD	1,23	7,50	7,38	11,94	1,2	24,3	30,4	27,2

Os resultados obtidos através da ATG revelaram ser um pouco diferentes dos obtidos por DRX, o que poderá estar relacionado com a presença de fases amorfas, não detetadas por esta última técnica de análise. Conforme se pode observar, confirma-se que a cal CD já se encontrava parcialmente carbonatada, apresentando aproximadamente 27% de calcite. Esta situação pode colocá-la em desvantagem, comparativamente à cal calcítica, em termos do seu comportamento nas argamassas.

Segundo Coelho *et al.* (2009), o armazenamento da cal hidratada deve ser feito em zonas sem humidade, uma vez que a sua composição pode ser alterada em resultado da interação com a humidade e a quantidade de CO₂ presente no ar. Mesmo quando o produto aparenta estar devidamente embalado, pode ocorrer a sua carbonatação, o que pode explicar o elevado teor em calcite presente na cal CD.

5.2. Caracterização de argamassas no estado fresco

5.2.1. Consistência por espalhamento

Conforme já foi referido, este ensaio foi realizado com o objetivo de aferir a consistência por espalhamento das argamassas em estudo, de modo a que o valor desse parâmetro estivesse inserido no intervalo de (150 ± 10) mm. Os resultados obtidos, juntamente com a quantidade de água utilizada, são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Valores de consistência por espalhamento das argamassas (valores médios ± desvios-padrão).

Argamassa	Quantidade de água (ml)	Consistência por espalhamento (mm)	Razão água/ligante
CC 1:2	510	147 ± 1,0	1,68
CC 1:3	505	147 ± 1,0	2,43
CD 1:2	435	146 ± 0,8	0,91
CD 1:3	440	145 ± 0,6	1,32

Apesar da semelhança entre os valores de consistência ao espalhamento apresentados, durante o processo de amassadura foi possível verificar que as argamassas CD pareciam mais trabalháveis do que as argamassas CC, oferecendo menor resistência durante a mistura manual. Isto está de acordo com Coelho *et al.* (2009), cujo estudo refere que a cal dolomítica produz argamassas mais trabalháveis do que a cal calcítica, enquanto esta última apresenta maior capacidade de sustentação de areia do que a cal dolomítica.

Nas argamassas CC, foi necessário adicionar uma maior quantidade de água do que nas argamassas CD, de modo a obter a mesma consistência. Isto pode dever-se ao facto de a cal CC ser mais fina do que a cal CD, o que está de acordo com Chever *et al.* (2010). Segundo Arizzi *et al.* (2012), este comportamento é mais influenciado pelos valores de área de superfície específica e do volume de microporos, que dependem das diferenças da microestrutura das cais, do que pela composição da cal utilizada, o que mais uma vez ajuda a explicar os resultados obtidos. Por outro lado, também há estudos que referem que a cal dolomítica confere maior plasticidade às argamassas no estado fresco e as faz requerer maior quantidade de água (Arizzi e Cultrone, 2012), o que contradiz os resultados aqui apresentados.

A análise dos resultados permitiu também verificar que a diminuição do teor em ligante nas argamassas CC e CD resultou num aumento da razão água/ligante, o que poderá estar relacionado com o grau de finura das partículas que constituem as cais e com a continuidade da granulometria exibida pela mistura de areias utilizada como agregado.

5.2.2. Massa volúmica aparente

Na Tabela 5.7 apresentam-se os resultados da determinação da massa volúmica aparente das argamassas no estado fresco.

Tabela 5.7 – Massa volúmica aparente das argamassas no estado fresco (valores médios \pm desvios-padrão).

Argamassa	Massa volúmica aparente (kg/cm ³)
CC 1:2	1483 \pm 2
CC 1:3	1480 \pm 4
CD 1:2	1497 \pm 7
CD 1:3	1478 \pm 7

Através dos resultados obtidos, foi possível observar que as argamassas CD apresentam uma massa volúmica aparente superior à apresentada pelas argamassas CC, no que diz respeito ao traço volumétrico 1:2, ocorrendo precisamente o contrário quando se considera o traço volumétrico 1:3, menos rico em ligante.

A análise dos valores médios das determinações da massa volúmica aparente permite também concluir que, um maior teor em ligante se traduz num aumento da massa volúmica aparente das argamassas no estado fresco, sendo essa diferença mais significativa no caso das argamassas CD.

5.3. Caracterização de argamassas no estado endurecido

5.3.1. Módulo de elasticidade dinâmico

Os resultados obtidos através do ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico são representados pela média dos valores obtidos individualmente, para cada provete, e o respetivo desvio-padrão, juntamente com a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que se utilizaram mais do que três (Tabela 5.8 e Figura 5.5). Para uma leitura mais fácil dos resultados, criou-se um código de cores que se manteve na apresentação dos resultados mecânicos e físicos. As quatro argamassas em estudo terão uma respetiva escala de cores: argamassa CC 1:2 é ilustrada a **rosa**, a CC 1:3 a **azul**, a CD 1:2 a **amarelo** e a CD 1:3 a **verde**.

Tabela 5.8 – Módulo de elasticidade dinâmico (E_{dL}) e massa volúmica (MV) das argamassas, ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão). Entre parêntesis está a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que foram utilizados mais do que três.

Argamassa	MV (kg/m ³)			Ed _L (MPa)		
	28 Dias	90 Dias	180 Dias	28 Dias	90 Dias	180 Dias
CC 1:2	1723 \pm 12 (5)	1754 \pm 10	1771 \pm 8	1933 \pm 123 (5)	2501 \pm 491	2944 \pm 62
CD 1:2	1764 \pm 9	1773 \pm 4	1768 \pm 4 (5)	5607 \pm 63	5712 \pm 32	5782 \pm 102 (5)
CC 1:3	1720 \pm 23 (4)	1749 \pm 6	1752 \pm 4	2246 \pm 94 (4)	2526 \pm 120	2823 \pm 33
CD 1:3	1715 \pm 3	1718 \pm 1	1720 \pm 10 (6)	4888 \pm 11	5122 \pm 26	5493 \pm 282 (6)

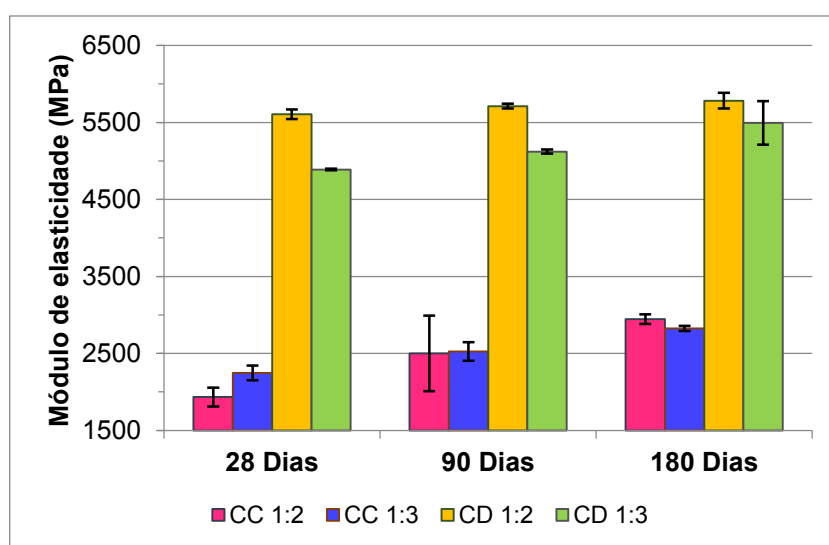


Figura 5.5 – Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas, ao longo do tempo.

Os valores de módulo de elasticidade dinâmico obtidos evidenciam diferenças entre os dois tipos de argamassas, exibindo as argamassas CD valores que correspondem a mais do que o dobro dos valores apresentados pelas argamassas CC. As argamassas CC apresentam valores de módulo de elasticidade entre os 1900 e 2800 MPa, enquanto as argamassas CD apresentam valores entre os 4800 e 5800 MPa. De um modo geral, os valores obtidos para as argamassas CC apresentam-se bem enquadrados com os referidos noutras publicações (Rodrigues, 2003; Veiga, 2003; Veiga *et al.*, 2010). Não foi possível encontrar valores de referência que fossem comparáveis com os valores de módulo de elasticidade apresentados pelas argamassas CD.

Nas argamassas CC, o módulo de elasticidade dinâmico começa por ser superior para as que apresentam menor teor em ligante (1:3), tendência que parece inverter-se aos 180 dias. Em contrapartida, nas argamassas CD, os maiores valores de módulo de elasticidade dinâmico correspondem sempre às argamassas com maior teor em ligante (1:2). Segundo Rodrigues (2003), as argamassas de cal aérea calcífica com dois meses de cura apresentam valores de módulo de elasticidade dinâmico superiores para os traços com menor teor em cal, o que neste caso também ocorreu, mas só até aos 90 dias.

Ao longo do tempo, verificou-se que todas as argamassas em estudo apresentaram o comportamento esperado, ou seja, ocorreu um aumento gradual do seu módulo de elasticidade dinâmico, aumento esse que foi mais evidente no caso das argamassas CC com maior teor em ligante e nas argamassas CD com menor teor em ligante. Também foi possível notar que, ao longo do tempo, os valores de módulo de elasticidade dinâmico correspondentes aos dois traços volumétricos estudados, se parecem aproximar, o que poderá indicar que, com o passar do tempo, a capacidade de acompanhar as deformações se vai tornando semelhante, independentemente do traço escolhido.

5.3.2. Resistência à tração por flexão

Os resultados obtidos através do ensaio de determinação da resistência à tração por flexão são representados pela média dos valores obtidos individualmente, para cada provete, e o respetivo desvio-padrão, juntamente com a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que se utilizaram mais do que três (Tabela 5.9 e Figura 5.6).

Tabela 5.9 – Evolução da resistência à tração por flexão (R_t) das argamassas ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão). Entre parêntesis está a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que foram utilizados mais do que três.

Argamassa	R_t (MPa)		
	28 Dias	90 Dias	180 Dias
CC 1:2	0,17 \pm 0,06 (5)	0,32 \pm 0,07	0,26 \pm 0,03 (4)
CD 1:2	0,30 \pm 0,01	0,42 \pm 0,07	0,28 \pm 0,11 (5)
CC 1:3	0,16 \pm 0,05 (4)	0,28 \pm 0,03	0,23 \pm 0,04 (4)
CD 1:3	0,23 \pm 0,01	0,42 \pm 0,06	0,18 \pm 0,07 (5)

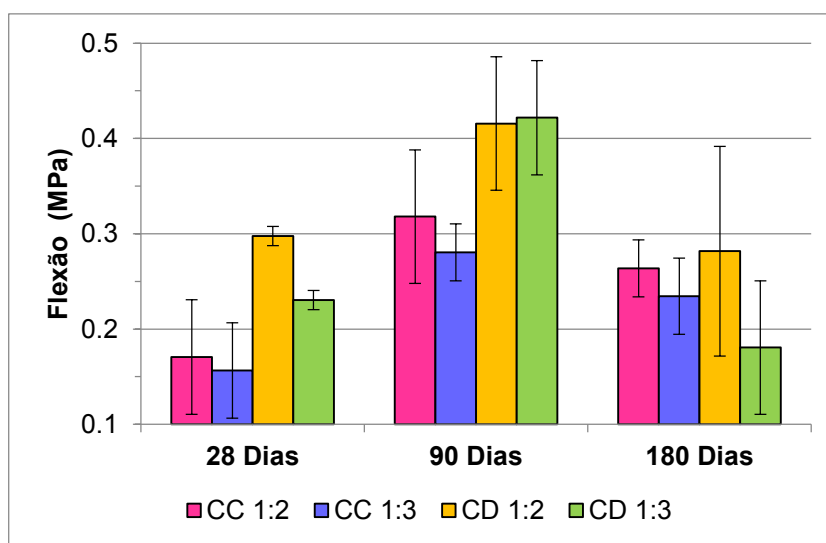


Figura 5.6 – Valores de resistência à tração por flexão apresentados pelas argamassas, ao longo do tempo.

De um modo geral, as argamassas CD apresentam um melhor comportamento face à tração, que se traduz em valores de resistência mais elevados, quando comparadas com as argamassas CC. Estes resultados estão de acordo com Pávia *et al.* (2005), cujo estudo demonstrou que a resistência da argamassa de cal dolomítica é ligeiramente superior aos melhores valores tipicamente obtidos nas argamassas de cais calcínicas mais puras. Os valores de resistência à tração por flexão apresentados variam entre 0,16 MPa e 0,32 MPa nas argamassas CC e entre 0,18 MPa e 0,42 MPa nas argamassas CD. De um modo geral, os valores obtidos para as argamassas CC apresentam-se bem enquadrados com os referidos noutras publicações (Rodrigues, 2003; Veiga, 2003; Veiga *et al.*, 2010). Não foi possível encontrar valores de referência, que fossem comparáveis com os valores de módulo de elasticidade apresentados pelas argamassas CD.

Comparando a evolução deste parâmetro ao longo do tempo, seria de esperar que todas as argamassas aumentassem a sua resistência, algo que ocorreu entre os 28 e os 90 dias, mas não foi observado aos 180 dias. No caso das argamassas CD (traços volumétricos 1:2 e 1:3), o valor de resistência aos 180 dias é inferior ao que se registou aos 28 dias. De um modo geral, o aumento do teor em ligante conduz a valores de resistência mais elevados, sendo essa diferença mais significativa no caso das argamassas CD, à exceção das que têm 90 dias, visto que independentemente do traço volumétrico considerado, apresentam praticamente o mesmo valor de resistência. Essa melhoria de resistência com o aumento do teor em ligante é o resultado de uma estrutura contínua e mais compacta, algo que está de acordo com alguns autores (Lanas e Alvarez, 2003; Lanas *et al.*, 2004). Lanas *et al.* (2006) confirmaram também que um aumento da percentagem da fração de agregado, permite a existência de maior percentagem de poros de maiores dimensões, o que contribui para uma diminuição da resistência. Considerando as barras de erro associadas aos valores de desvio-padrão, é possível que os resultados possam ser interpretados de forma diferente da que foi aqui apresentada.

Segundo Elert *et al.* (2002), o endurecimento das argamassas ocorre primeiro através da perda de água e depois durante o subsequente processo de carbonatação, através da formação de carbonato de cálcio, provocando um aumento da resistência mecânica. Após uma pesquisa aprofundada na literatura disponível, foram encontradas algumas possíveis explicações para o decréscimo de resistência ocorrido nas argamassas aos 180 dias. De acordo com Lanas e Alvarez (2003), apesar de se saber que as resistências mecânicas aumentam com o tempo de cura devido ao endurecimento do ligante, a idade em que as argamassas de cal apresentam o valor mais elevado de resistência continua a ser desconhecida, tal como o modo como ela varia, em termos quantitativos, com o tempo de cura. Os mesmos autores referem que algumas argamassas de cal apresentam o maior valor de resistência quando um certo valor de portlandite permanece descarbonatada, e que uma descida nessa pequena quantidade provoca também uma ligeira descida no valor de resistência. Deste modo, quando um valor adequado da razão de $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$ é atingido, as argamassas atingem o seu pico de resistência.

Apesar de terem estudado o comportamento de diversas argamassas de cal hidráulica natural, o que inviabiliza a comparação com o presente estudo, Lanas *et al.* (2004), observaram que o endurecimento dessas argamassas ocorria em três diferentes fases. Na primeira, aproximadamente até aos 28 dias, as argamassas atingiam grande parte da sua resistência, depois seguia-se uma fase de aparente estabilização, em que por vezes podia ocorrer um pequeno decréscimo no seu valor e, finalmente, era atingida a terceira fase, caracterizada por uma melhoria na resistência das argamassas. Outros estudos indicaram também que as réplicas modernas de argamassas de cal romanas alcançavam já grande parte da sua resistência aos 28 dias, através do processo de carbonatação (Degryse *et al.*, 2002; Lanas e Alvarez, 2003). Esta poderá ser uma das possíveis explicações para o comportamento das argamassas evidenciado aos 180 dias.

Lanas e Alvarez (2003) referem que os agregados siliciosos contribuem para a existência de poros de pequeno raio, que funcionam como uma barreira à difusão do CO₂ através da argamassa, dificultando o processo de carbonatação e fazendo diminuir o valor da sua resistência. Uma vez que durante o processo de secagem e de cristalização a tensão é superior nos poros de pequena dimensão, podem surgir fissuras de retração. A existência dessas fissuras, acompanhada pelo processo de cristalização da calcite promove a abertura de poros de maiores dimensões, provocando também a diminuição da resistência. Esta poderá ser outra hipótese para explicar o decréscimo de resistência ocorrido nas argamassas aos 180 dias.

Apesar de todos estes estudos ajudarem a explicar o decréscimo de resistência ocorrido aos 180 dias, seria necessário realizar ensaios mecânicos noutras idades, pelo menos até aos 365 dias, de forma a confirmar esta tendência. Porém, dado o elevado número de variáveis que condicionam o processo de carbonatação e que por sua vez interferem no endurecimento das argamassas, tudo indica que os resultados obtidos sejam o reflexo da influência de todas essas variáveis.

5.3.3. Resistência à compressão

Os resultados obtidos através dos ensaios para a determinação da resistência à compressão são representados pela média dos valores obtidos individualmente, para cada provete, e o respetivo desvio-padrão, juntamente com a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que se utilizaram mais do que três (Tabela 5.10 e Figura 5.7).

Tabela 5.10 – Evolução da resistência à compressão (R_c) das argamassas ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão). Entre parêntesis está a indicação do número de provetes utilizados, nos casos em que foram utilizados mais do que três.

Argamassa	R_c (MPa)		
	28 Dias	90 Dias	180 Dias
CC 1:2	0,43 \pm 0,05 (7)	0,78 \pm 0,13	0,60 \pm 0,03 (4)
CD 1:2	0,61 \pm 0,06	1,00 \pm 0,14	0,87 \pm 0,23 (6)
CC 1:3	0,35 \pm 0,09 (4)	0,54 \pm 0,04	0,50 \pm 0,11 (4)
CD 1:3	0,39 \pm 0,08	0,69 \pm 0,10	0,79 \pm 0,35 (8)

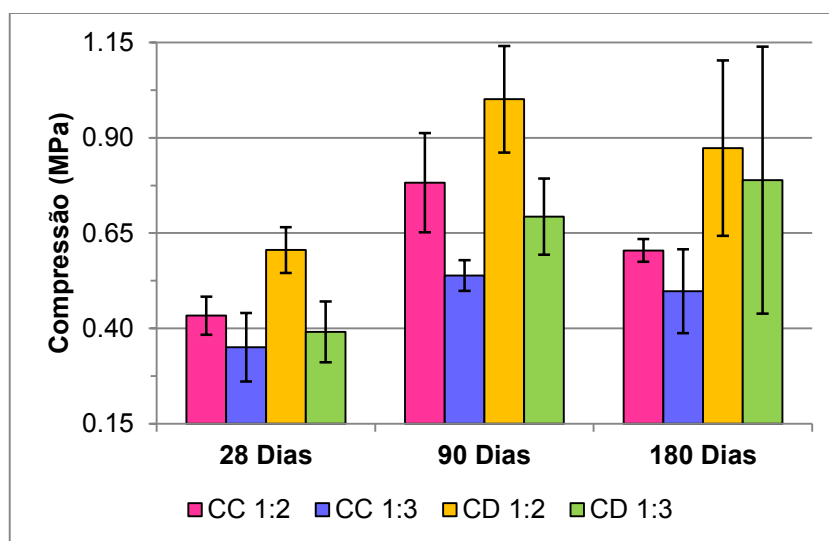


Figura 5.7 – Valores de resistência à compressão apresentados pelas argamassas, ao longo do tempo.

As argamassas CD apresentam valores superiores de resistência à compressão, quando comparadas com as argamassas CC. Os resultados obtidos estão de acordo com Coelho *et al.* (2009), cujo estudo demonstrou que a utilização da cal como ligante origina argamassas com um baixo nível de resistência à compressão, nenhuma excedendo 1 MPa. Neste caso, os valores de resistência variam entre 0,35 MPa e 0,78 MPa nas argamassas CC e entre 0,39 MPa e 1 MPa nas argamassas CD.

Geralmente, os valores obtidos para as argamassas CC apresentam-se bem enquadrados com os referidos noutras publicações (Rodrigues, 2003; Veiga, 2003; Veiga *et al.*, 2010). Não foi possível encontrar valores de referência que fossem comparáveis com os valores de módulo de elasticidade apresentados pelas argamassas CD.

De uma forma geral, os resultados relativos à resistência à compressão mostraram uma evolução semelhante aos apresentados pela resistência à tração por flexão, ao longo do tempo de cura, manifestando um aumento até aos 90 dias, seguido de um decréscimo de resistência aos 180 dias. A única exceção ocorreu na argamassa CD com menor teor em ligante, cuja resistência aumentou progressivamente ao longo do tempo. Conforme seria de esperar, as argamassas com maior teor em ligante devolveram valores de resistência à compressão mais elevados. O decréscimo de resistência observado aos 180 dias poderá ter a sua origem nos aspetos anteriormente abordados durante a análise de resultados da resistência à tração por flexão. Considerando as barras de erro associadas aos valores de desvio-padrão, é possível que os resultados possam ser interpretados de forma diferente da que foi aqui apresentada.

Apesar de o estudo aqui apresentado ter durado apenas 180 dias e, por essa razão, não ser inteiramente comparável com os estudos de Chever *et al.* (2010), também foi possível verificar que as argamassas apresentam uma maior resistência à compressão do que à flexão e, para além disto, que as argamassas CC exibem valores de resistência mais baixos do que as argamassas CD. Arizzi e Cultrone (2012) referem que as argamassas de cal dolomítica são caracterizadas por resistências mecânicas muito baixas, especialmente quando é utilizado um agregado silicioso. Embora isto esteja também aqui retratado, uma vez que os valores de resistência são relativamente baixos, especialmente os relativos à tração por flexão, é importante evidenciar que neste caso são as argamassas CC a apresentar os piores resultados, em termos de resistência.

5.3.4. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas de intrusão incremental de mercúrio para cada uma das argamassas aos 180 dias.

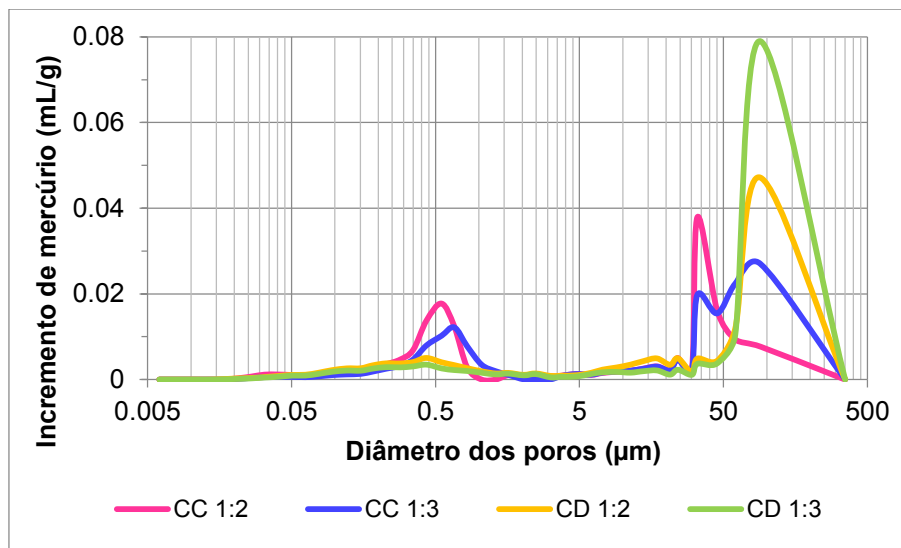


Figura 5.8 – Distribuição da dimensão dos poros das argamassas estudadas após 180 dias de cura.

Os resultados obtidos mostram que a estrutura porosa das argamassas é essencialmente constituída por duas gamas de poros, a maior com diâmetros entre 30 μm e 100 μm e a mais fina entre 0,1 μm e 0,6 μm . A gama de poros de maior dimensão apresenta uma distribuição bimodal nas argamassas CC, sendo também estas as argamassas que apresentam menor dimensão de poros nessa gama. Em suma, pode concluir-se que as argamassas CD apresentam maior quantidade de poros de maiores dimensões e as argamassas CC uma maior quantidade de poros de menores dimensões. A distribuição da dimensão dos poros é influenciada pelo teor em ligante, conforme se pode atestar através da observação do gráfico, onde se verifica que a maior quantidade de agregado presente nas argamassas com o traço volumétrico 1:3, resulta num aumento da quantidade de poros de maiores dimensões e na diminuição da quantidade de pequenos poros, devido à menor quantidade de ligante presente.

Num estudo apresentado por Arizzi e Cultrone (2012), a distribuição da dimensão dos poros de argamassas calcíticas era caracterizada por um pico principal, com um raio compreendido entre 0,1 μm e 1 μm , enquanto na das argamassas dolomíticas surgiam duas famílias de poros com diferentes volumes, uma delas que incluía poros com um raio compreendido entre 0,01 μm e 0,5 μm , e a outra que englobava os poros de raio compreendido entre 2 μm e 25 μm .

Comparando a distribuição da dimensão dos poros que constituem as argamassas em estudo com a referida anteriormente, foi possível encontrar grandes diferenças, que podem encontrar a sua justificação no facto de terem sido utilizados materiais diferentes, especialmente as cals, cuja composição influencia bastante a estrutura porosa das argamassas. Também não pode ser esquecido o facto de as argamassas CD terem sido preparadas com uma cal parcialmente carbonatada e, talvez por essa razão, os poros de menores dimensões não tenham tido a visibilidade esperada no gráfico de distribuição da dimensão dos poros.

Neste caso, por contenção de custos, não foi possível analisar a evolução da distribuição da dimensão dos poros ao longo do tempo de cura. Apesar disso, alguns estudos referem que em argamassas de cal, a quantidade relativa de poros finos, com um diâmetro compreendido entre $0,0063 \mu\text{m}$ e $0,1 \mu\text{m}$, diminui com o evoluir do processo de carbonatação (Van Balen e Van Gemert, 1994).

5.3.5. Absorção de água por capilaridade

Nas figuras 5.9 e 5.10 apresentam-se as curvas de absorção de água por capilaridade de cada formulação de argamassa, relativas aos 28, 90 e 180 dias. Para uma melhor visualização dos resultados, as curvas de absorção são também apresentadas individualmente, para cada tipo de argamassa, até atingirem a zona de estabilização (ver Anexo III-A e B).

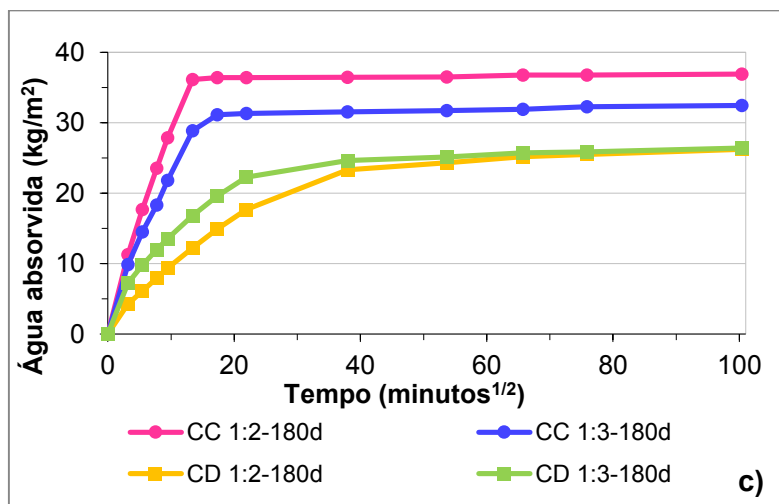
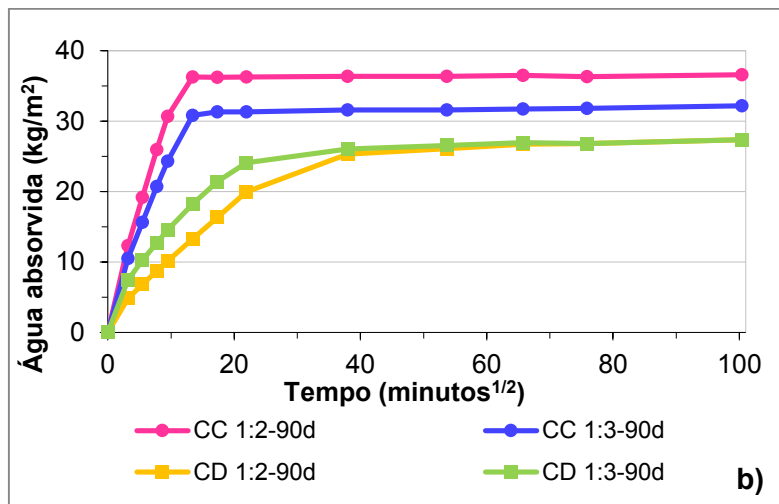
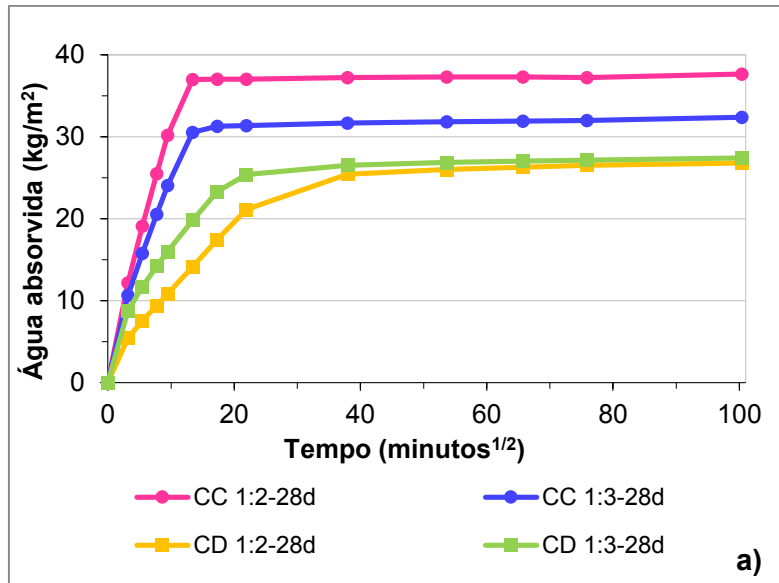


Figura 5.9 – Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas, ao longo do tempo: a) 28 dias; b) 90 dias; c) 180 dias.

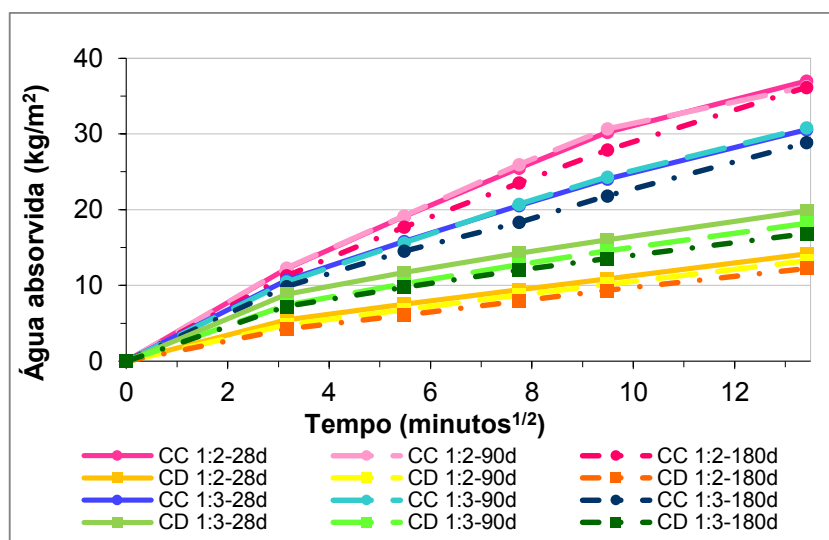


Figura 5.10 – Primeiros 180 minutos de absorção de água por ascensão capilar.

Conforme seria de esperar, verificou-se que o processo de absorção capilar é muito mais rápido nos primeiros minutos, tornando-se a partir dos 180 minutos cada vez mais lento até atingir a fase de estabilização. Segundo Dullien *et al.* (1977), referenciado por Rato (2006), este comportamento deve-se ao facto de a água invadir primeiro os poros acessíveis de maiores dimensões, preenchendo posteriormente os poros mais pequenos, onde a absorção é mais lenta, e os poros cujo acesso depende destes mais pequenos. O primeiro troço das curvas de absorção das argamassas CD mostra claramente a existência de duas secções com diferentes inclinações, em vez de uma única secção como apresentam as argamassas CC. Este comportamento está de acordo com os resultados de Arizzi e Cultrone (2012) e refletem as diferenças entre os sistemas de poros que constituem estes dois tipos de argamassas.

Ao longo do ensaio, apesar de as argamassas CC com maior teor em ligante demorarem menos tempo a ficar saturadas do que as que têm um teor menor, visualmente não conseguiram identificar-se grandes diferenças no avanço da frente de ascensão capilar. Em contrapartida, nas argamassas CD, foi possível observar que a frente de ascensão capilar era sempre superior nas argamassas que apresentam um menor teor em ligante (Figura 5.11).



Figura 5.11 – Evolução da frente de ascensão capilar nas argamassas CD (180 dias) ao longo do ensaio de absorção de água por capilaridade.

Através das curvas de absorção apresentadas, foram determinados os coeficientes de capilaridade e os valores assintóticos das curvas. No cálculo do coeficiente de capilaridade, optou-se por escolher um intervalo que permitisse o enquadramento de todos os troços iniciais das curvas de absorção estudadas, e que não contemplasse as medições efetuadas durante a sua fase de estabilização. Assim, neste caso, este coeficiente foi determinado desde os 10 minutos até aos 90 minutos. Os valores obtidos, juntamente com os valores assintóticos, são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Coeficientes de capilaridade (C), calculados entre os 10 e os 90 minutos, e valores assintóticos (VA) das argamassas estudadas (valores médios \pm desvios-padrão).

Argamassa	C_{10-90m} [kg/(m ² min ^{1/2})]			VA (kg/m ²)		
	28 Dias	90 Dias	180 Dias	28 Dias	90 Dias	180 Dias
CC 1:2	2,85 \pm 0,05	2,90 \pm 0,11	2,62 \pm 0,01	37,7 \pm 0,2	36,6 \pm 0,6	36,8 \pm 0,1
CD 1:2	0,86 \pm 0,01	0,84 \pm 0,01	0,80 \pm 0,01	26,6 \pm 0,5	27,8 \pm 0,3	27,6 \pm 0,3
CC 1:3	2,11 \pm 0,03	2,19 \pm 0,04	1,89 \pm 0,06	32,4 \pm 0,5	32,2 \pm 0,1	32,3 \pm 0,2
CD 1:3	1,14 \pm 0,01	1,13 \pm 0,02	1,00 \pm 0,02	27,2 \pm 0,3	27,2 \pm 0,4	27,9 \pm 0,2

A Figura 5.12 apresenta graficamente a evolução dos valores de coeficiente de capilaridade das argamassas aos 28, 90 e 180 dias.

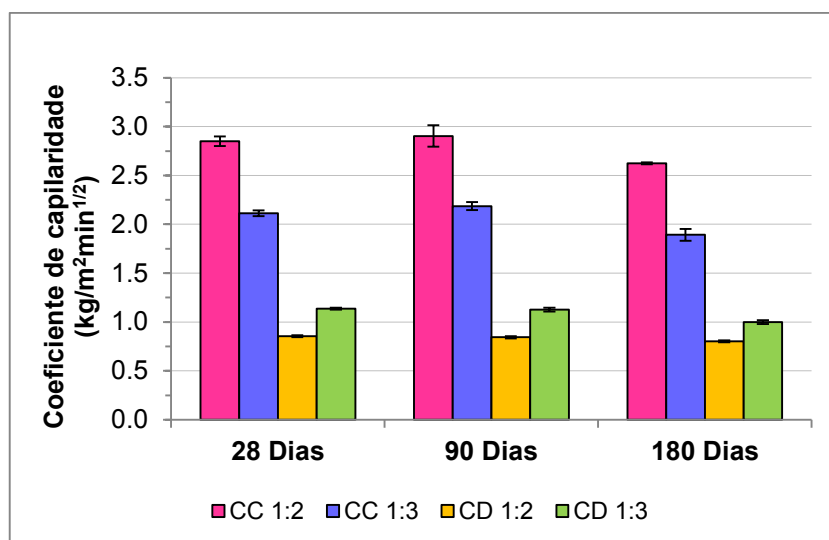


Figura 5.12 – Coeficientes de capilaridade das formulações de argamassa, ao longo do tempo.

Observando as curvas de absorção capilar e analisando simultaneamente os valores dos coeficientes de capilaridade é possível verificar que as argamassas CC absorvem água e ficam saturadas mais rapidamente do que as argamassas CD, qualquer que seja o traço volumétrico considerado. Por outro lado, o tempo de cura não influencia significativamente o tempo que as argamassas demoram a atingir a saturação, embora a velocidade de absorção inicial tenha tendência a decrescer, provavelmente devido ao avanço do processo de carbonatação. Nas argamassas CC aos 90 dias ocorre um ligeiro aumento do coeficiente de capilaridade.

Enquanto nas argamassas CC um maior teor em ligante se traduz em valores de coeficiente de capilaridade superiores, que indicam uma absorção de água mais rápida, nas argamassas CD ocorre precisamente o oposto, ou seja, um maior teor em ligante resulta numa diminuição dos respetivos valores de coeficiente de capilaridade, o que implica uma menor velocidade de absorção de água.

De acordo com Rato (2006), o coeficiente de absorção depende da dimensão dos grandes poros, apresentando geralmente valores mais elevados nas argamassas com poros de maiores dimensões. Isto contradiz os resultados obtidos neste trabalho, uma vez que as argamassas CD exibiram um menor coeficiente de capilaridade e possuem poros de dimensão mais elevada. Segundo o mesmo autor, um outro aspeto que influencia o coeficiente de absorção de água por capilaridade diz respeito à diferença que possa existir entre as dimensões dos diversos tipos de poros.

Esta poderá ser uma explicação para alguns dos resultados obtidos, visto que quando a água se desloca de um determinado poro para outro com uma dimensão superior, ocorre um efeito de retardamento da penetração de água, uma vez que o volume a ocupar é superior e a quantidade de água permanece igual (Rato, 2006).

A Figura 5.13 apresenta graficamente a evolução dos valores assintóticos das argamassas aos 28, 90 e 180 dias.

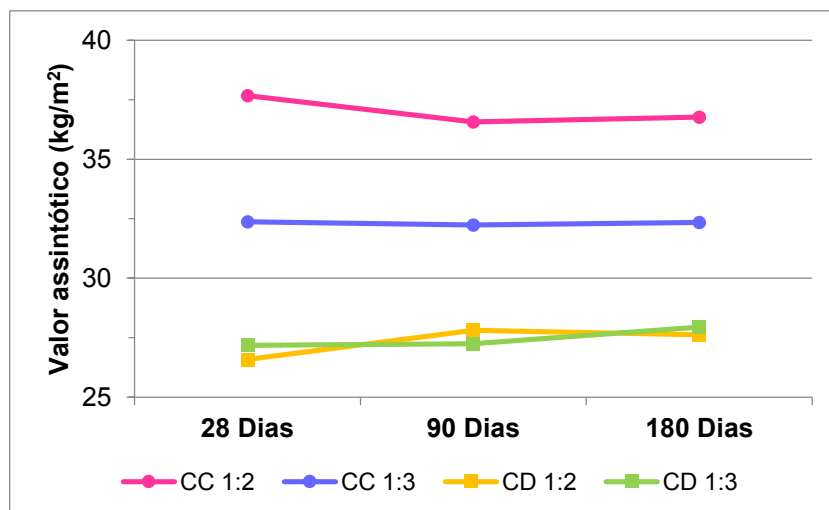


Figura 5.13 – Valores assintóticos das formulações de argamassa, ao longo do tempo.

Relativamente à quantidade máxima de água absorvida por unidade de superfície, expressa pelo valor assintótico, verificou-se que as argamassas CC absorvem maior quantidade de água, comparativamente às argamassas CD. Isto está de acordo com os resultados obtidos por Arizzi e Cultrone (2012), que atribuem esse comportamento à maior porosidade das argamassas de cal calcítica.

Ao longo do tempo de cura seria de esperar que as argamassas apresentassem uma diminuição dos respetivos valores assintóticos, em consequência do efeito de preenchimento da estrutura porosa, decorrente do processo de carbonatação. Neste caso, apesar de as diferenças serem muito pouco significativas para ambos os tipos de argamassas, nas CD chega a ocorrer um ligeiro aumento do valor assintótico ao longo do tempo. O teor em ligante parece ter maior influência nas argamassas CC, nas quais o traço 1:2 apresenta um aumento significativo do valor assintótico, comparativamente ao traço 1:3, provavelmente devido à maior porosidade da cal. No caso das argamassas CD, as diferenças encontradas não são muito significativas. Aos 90 dias, as argamassas CD com maior teor em ligante registaram um valor ligeiramente superior ao apresentado pelas argamassas com menor teor em ligante.

É importante referir que o facto de a cal CD se apresentar já parcialmente carbonatada, como foi mostrado anteriormente, poderá ter tido influência no comportamento evidenciado ao longo deste ensaio.

De acordo com Rato (2006), a quantidade total de água absorvida, expressa pelo valor assintótico, depende essencialmente da porosidade aberta e é superior nas argamassas mais porosas. Assim, facilmente se compreende que as argamassas CC absorvam maior quantidade de água, visto que apresentam uma porosidade aberta mais elevada. Contudo, a porosidade não poderá ser o único fator que influencia este parâmetro, uma vez que entre os dois tipos de argamassas foram registados alguns valores de porosidade aberta semelhantes, algo que não se refletiu na quantidade de água absorvida.

Em suma, conclui-se que as argamassas CC apresentam uma maior capacidade de absorção de água, absorvendo-a mais rapidamente e em maior quantidade, comparativamente às argamassas CD, sendo estas últimas a apresentar o melhor comportamento face à água. Esta conclusão parece estar de acordo com os resultados de Chever *et al.* (2010), que referem que as argamassas de cal dolomítica apresentam um bom comportamento face aos fluidos, o que pode promover o seu endurecimento através da carbonatação, permitindo um bom desempenho em áreas húmidas.

5.3.6. Secagem

Este método de ensaio constitui apenas uma aproximação ao comportamento real das argamassas face à secagem, uma vez que o valor assintótico de absorção de água por capilaridade é diferente para cada uma das argamassas testadas, o que impossibilita a existência de uma origem de secagem comum para todos os provetes ensaiados.

As curvas de secagem, para cada uma das formulações estudadas, aos 28, 90 e 180 dias, são apresentadas na Figura 5.14. Para uma melhor visualização dos resultados, as curvas de secagem são também apresentadas, individualmente, para cada tipo de argamassa (ver Anexo III - C e D).

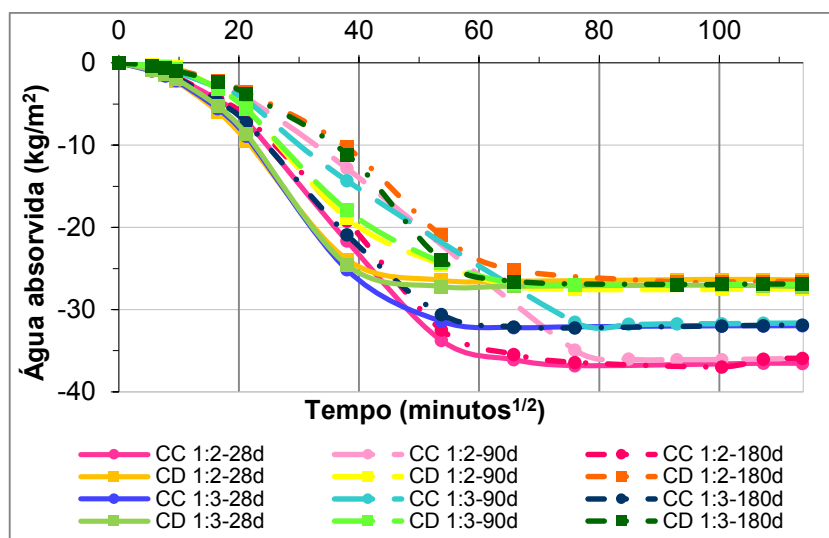


Figura 5.14 – Curvas de secagem das formulações de argamassa ao longo do tempo.

De um modo geral, através da observação das curvas de secagem, é possível concluir que as argamassas CC demoram mais tempo a secar do que as argamassas CD, possivelmente por terem absorvido também uma quantidade de água muito superior a estas últimas argamassas. Para além disto, uma vez que as argamassas CD apresentam uma quantidade superior de poros de maiores dimensões, é compreensível que a sua secagem seja mais eficaz.

Relativamente ao tempo que as argamassas levam até estarem secas, pode dizer-se que:

- as argamassas CC com 28 e 180 dias de cura, demoram praticamente o mesmo tempo até estarem totalmente secas, ou seja, aproximadamente 5760 minutos ($75,89 \text{ min}^{1/2}$) no caso das com maior teor em ligante e de 4320 minutos ($65,73 \text{ min}^{1/2}$) nas de menor teor em ligante;
- as argamassas CC com 90 dias de cura, têm tempos de secagem mais lentos do que as com 28 e 180 dias, demorando cerca de 7200 minutos ($84,85 \text{ min}^{1/2}$) nas de maior teor em ligante e 5760 minutos ($75,89 \text{ min}^{1/2}$) nas que apresentam um menor teor em ligante;
- as argamassas CD de ambos os traços volumétricos, têm tempos de secagem idênticos aos 28 dias, ou seja, 2280 ($53,67 \text{ min}^{1/2}$);

- as argamassas CD com 90 dias e maior teor em ligante demoram cerca de 5760 minutos ($75,89 \text{ min}^{1/2}$) a secar, enquanto as de menor teor em ligante atingem o patamar de secagem mais cedo, demorando aproximadamente 4320 minutos ($65,73 \text{ min}^{1/2}$); aos 180 dias acontece precisamente o mesmo, demorando as primeiras 8640 minutos ($92,95 \text{ min}^{1/2}$) enquanto as outras levam cerca de 4320 minutos ($65,73 \text{ min}^{1/2}$) a secar.

De um modo geral, tanto nas argamassas CC como nas CD, um teor em ligante mais elevado faz com que estas demorem mais tempo a secar, comparativamente às que apresentam um menor teor em ligante.

A porosidade aberta e a absorção de água por capilaridade condicionam o comportamento das argamassas face à água, visto que influenciam a quantidade que invade os poros das argamassas, condicionando a rapidez de secagem dessa água. Uma vez que o melhor comportamento corresponde à secagem completa dos provetes no menor tempo possível, pode afirmar-se que, de um modo geral, as argamassas CD são as que apresentam o melhor comportamento face à absorção e secagem de água.

5.3.7. Porosidade aberta e massa volúmica aparente

Apesar de as argamassas se terem revelado bastante friáveis após várias horas de imersão em água, as perdas de massa medidas foram mínimas e não revelaram ser suficientemente significativas para comprometer a realização destas determinações. Na Tabela 5.12 e nas Figuras 5.15 e 5.16 são apresentados os resultados relativos à porosidade aberta e à massa volúmica aparente.

Tabela 5.12 – Porosidade aberta (P_o) e massa volúmica aparente (MV) das argamassas ao longo do tempo (valores médios \pm desvios-padrão).

Argamassa	P_o (%)			MV (kg/m^3)		
	28 Dias	90 Dias	180 Dias	28 Dias	90 Dias	180 Dias
CC 1:2	$31,6 \pm 0,4$	$31,3 \pm 0,1$	$31,1 \pm 0,3$	1765 ± 10	1795 ± 5	1794 ± 7
CD 1:2	$30,8 \pm 1,4$	$30,5 \pm 0,1$	$30,9 \pm 0,5$	1821 ± 93	1816 ± 4	1811 ± 9
CC 1:3	$32,4 \pm 0,2$	$31,5 \pm 0,2$	$31,7 \pm 0,3$	1760 ± 4	1790 ± 6	1786 ± 7
CD 1:3	$32,4 \pm 0,3$	$32,2 \pm 0,2$	$32,4 \pm 0,3$	1769 ± 7	1772 ± 3	1772 ± 5

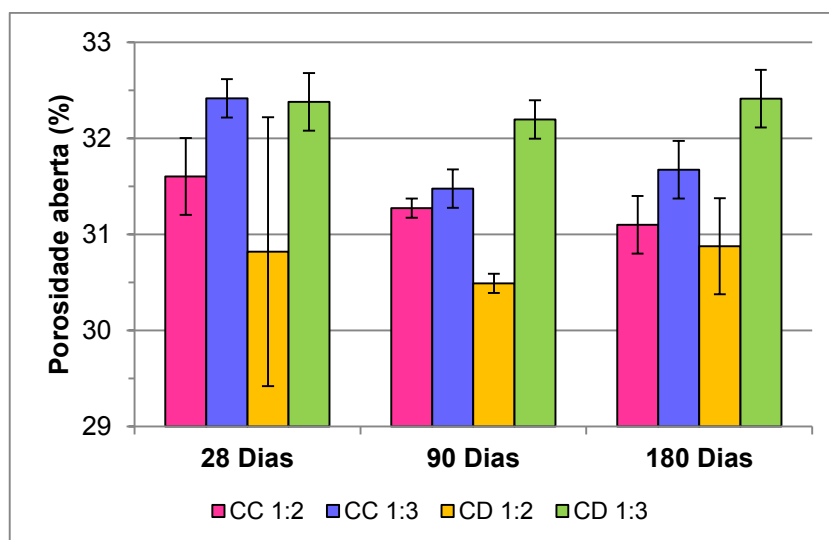


Figura 5.15 – Evolução da porosidade aberta das argamassas ao longo do tempo.

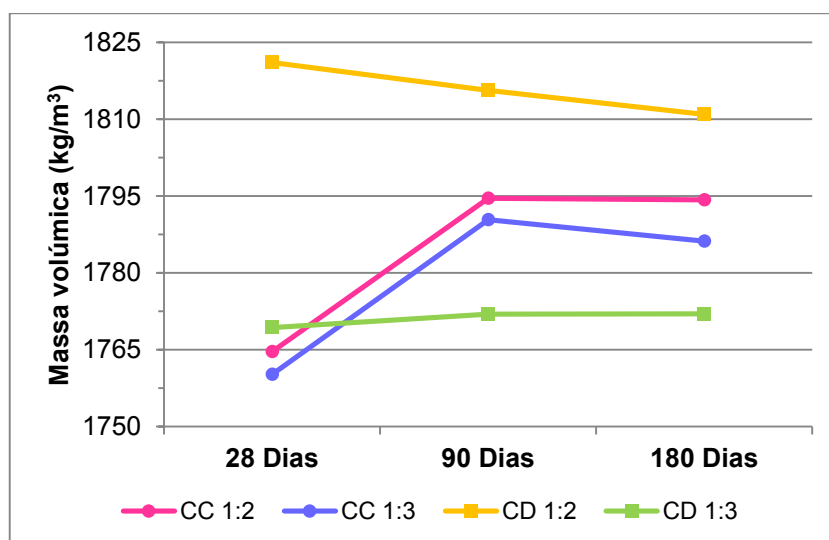


Figura 5.16 – Evolução da massa volúmica aparente das argamassas ao longo do tempo.

Apesar de as diferenças observadas serem pouco significativas ao longo do tempo (com porosidades a variar entre aproximadamente 30 e 33%), foi possível verificar que as argamassas CC apresentam geralmente valores mais elevados de porosidade aberta, comparativamente aos apresentados pelas argamassas CD. No entanto, esta tendência não se verifica no caso das argamassas CD 1:3 aos 90 e 180 dias. Até aos 90 dias, todas as argamassas experienciaram uma pequena redução nos respetivos valores de porosidade, que pode ser justificada pelo preenchimento dos poros com o carbonato de cálcio resultante da reação de carbonatação, o que está de acordo com o estudo apresentado por Rodrigues (2004).

Ao contrário do que seria esperado, atendendo aos valores médios apresentados, a tendência de decréscimo da porosidade aberta não se manteve até aos 180 dias, registando-se um pequeno aumento no seu valor, em todas as argamassas, à exceção das argamassas CC, com o traço volumétrico 1:2. Os resultados revelaram também que, quanto maior é o teor em ligante, mais baixa é a porosidade das argamassas, o que não seria de esperar visto que a cal é um material poroso (Lanas e Alvarez, 2003; Lanas *et al.*, 2006). As diferenças encontradas entre os dois traços considerados são mais significativas no caso das argamassas CD. Considerando as barras de erro associadas aos valores de desvio-padrão, é possível que os resultados possam ser interpretados de forma diferente da que foi aqui apresentada.

Van Balen e Van Gemert (1994) referem que a deposição dos cristais de carbonato de cálcio durante o processo de carbonatação conduz a modificações na estrutura porosa das argamassas, influenciando as suas propriedades higroscópicas e, conseqüentemente, o efeito da quantidade de água presente na difusão do dióxido de carbono, mesmo que o decréscimo da porosidade devido à carbonatação seja muito pequeno. Segundo Rodrigues (2004), a deposição do carbonato de cálcio microcristalino ou amorfo nos poros das argamassas ocorre com expansão e conduz a uma diminuição do volume livre de poros e, conseqüentemente, ao aumento da compactidade.

Arizzi e Cultrone (2012) demonstraram que, ao longo do tempo, a porosidade pode chegar a aumentar, no caso de argamassas de cal calcítica, ou permanecer quase invariável em argamassas de cal dolomítica, visto que o processo de carbonatação é mais lento nestas últimas argamassas. Se por um lado, durante a carbonatação são formadas pequenas partículas de calcite, que preenchem os poros deixados livres pelas partículas de portlandite e de brucite, são criados simultaneamente novos poros de dimensões mais pequenas, o que pode explicar as pequenas variações ocorridas nas argamassas em estudo, em termos de porosidade aberta, ao longo do tempo.

Segundo Lanas e Alvarez (2003), as propriedades mecânicas das argamassas são influenciadas por diversos parâmetros, tais como o tempo de cura, o traço volumétrico utilizado na sua preparação, as características do agregado e a porosidade. Os resultados finais dependem da combinação de todas essas variáveis. Enquanto um aumento da porosidade conduz a uma redução na resistência das argamassas, um aumento do grau de carbonatação, favorece o aumento na resistência.

Por outro lado, um aumento na porosidade permite uma carbonatação mais rápida e completa, o que contribui para uma melhoria na resistência das argamassas (Lanas e Alvarez, 2003; Lanas *et al.*, 2006). Transpondo isto para os resultados obtidos, pode estabelecer-se uma relação entre o decréscimo de resistência das argamassas estudadas, ocorrido aos 180 dias, com o aumento de porosidade ocorrido na mesma idade.

De uma forma geral, os resultados de massa volúmica aparente das argamassas analisadas, mostraram ser mais elevados nas argamassas CD, apesar de todos estarem enquadrados na gama de valores entre 1760 e 1821 kg/m³. Em todas as idades estudadas, a diminuição no teor em ligante originou valores mais baixos de massa volúmica aparente. Contudo, enquanto nas argamassas CC essa diferença é mínima e, portanto, muito pouco significativa, nas argamassas CD a diferença de valores apresentada parece ter maior relevância.

5.3.8. Difractometria de raios-X

A análise dos difratogramas permitiu a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de argamassa e a sua posterior quantificação. Para evitar a sobreposição total ou parcial dos difratogramas relativos às várias idades, optou-se por distanciar as linhas de base das várias argamassas de modo a facilitar a sua análise. Por vezes, a elevada intensidade dos picos principais exibidos dificultou a visualização dos restantes, optando-se por truncar os de maior intensidade para cerca de metade da sua intensidade total.

Uma vez que a principal diferença entre as argamassas de traços volumétricos 1:2 e 1:3 reside na quantidade de agregado utilizada na sua preparação, facilmente se compreende a semelhança existente entre os seus difratogramas, em termos de composição mineralógica. Por esta razão, e para evitar a repetição de informação, serão aqui apresentados apenas os difratogramas relativos às argamassas com maior teor em ligante (traço volumétrico 1:2), embora no Anexo IV-B,C,D,E,F,G,H,I sejam todos apresentados.

Nas Figuras 5.17 até à 5.20 são apresentados os resultados da análise por DRX, relativos à evolução das frações global e fina das argamassas CC e CD, ao longo do tempo. A identificação das fases cristalinas foi efetuada através dos programas informáticos X'pert Highscore (PANalytical) e DIFFRAC.EVA (Bruker).

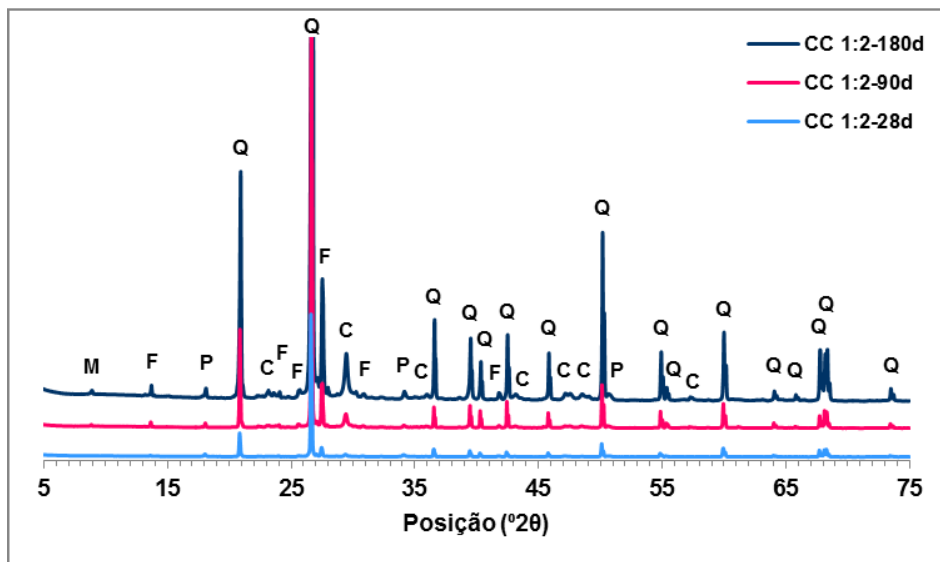


Figura 5.17 – Registos de DRX das frações globais da argamassa CC 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite).

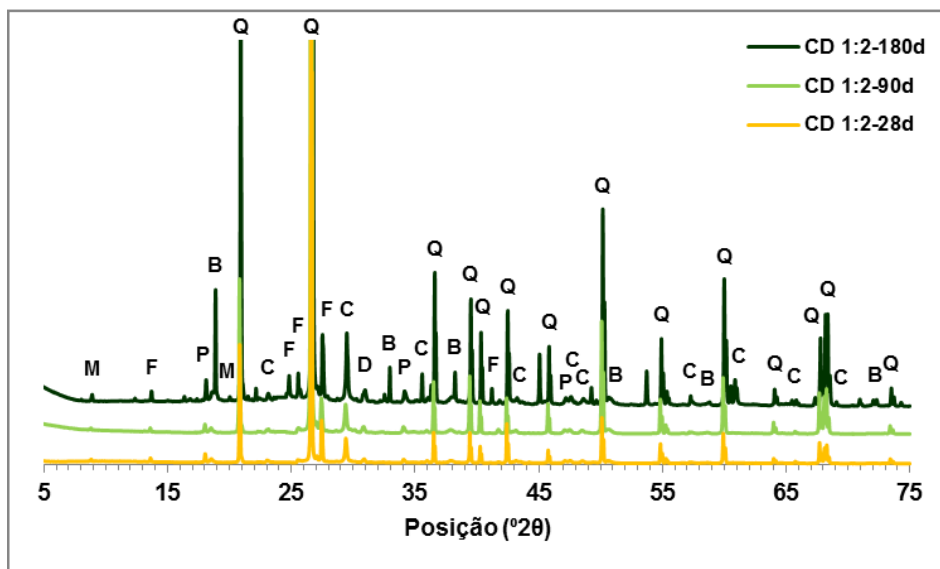


Figura 5.18 – Registos de DRX das frações globais da argamassa CD 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite).

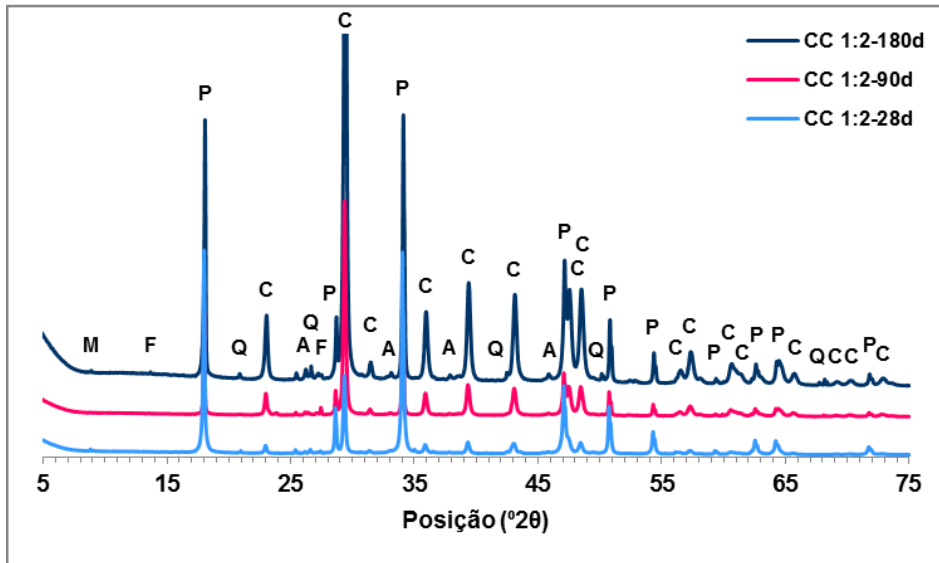


Figura 5.19 – Registos de DRX das frações finas da argamassa CC 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; A - aragonite).

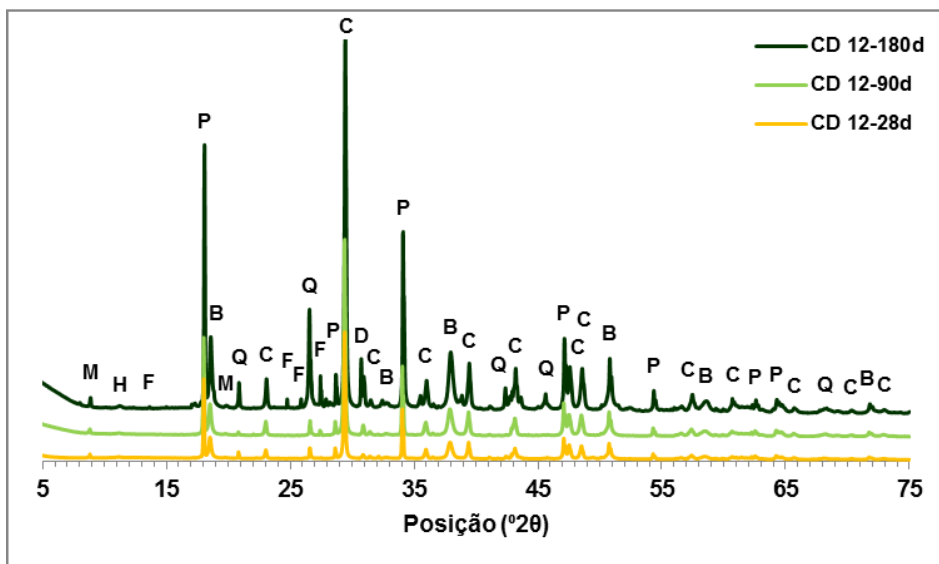


Figura 5.20 – Registos de DRX das frações finas da argamassa CD 1:2 ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite).

Os resultados da análise semi-quantitativa são apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14.

Tabela 5.13 – Composição mineralógica (DRX) das argamassas CC e razão calcite/portlandite (FF - fração fina; FG - fração global; P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; A - aragonite).

Amostra	Fração	Fases identificadas (% em massa)						Razão C/P
		P	C	Q	F	M	A	
CC 1:2-28d	FF	66,2	25,4	0,6	1,1	6,1	0,7	0,4
	FG	1,5	1,1	81,5	15,5	0,5	-	0,8
CC 1:2-90d	FF	30,4	62,2	0,8	3,9	0,3	2,3	2,0
	FG	0,4	3,1	86,2	9,7	0,7	-	7,5
CC 1:2-180d	FF	27,0	64,4	2,3	2,8	0,4	3,1	2,4
	FG	0,5	3,9	80,6	13,9	1,1	-	7,2
CC 1:3-28d	FF	46,0	48,8	1,0	2,3	0,5	1,4	1,1
	FG	0,4	1,8	83,4	14,1	0,4	-	4,4
CC 1:3-90d	FF	29,7	58,5	3,5	3,7	1,6	3,1	2,0
	FG	0,3	2,3	88,1	8,7	0,7	-	9,3
CC 1:3-180d	FF	24,2	61,6	3,9	6,8	0,4	3,1	2,5
	FG	0,3	3,8	84,5	10,3	1,2	-	12,1

Tabela 5.14 – Composição mineralógica (DRX) das argamassas CD e razões calcite/portlandite, portlandite/brucite e dolomite/brucite (FF - fração fina; FG - fração global; P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite).

Amostra	Fração	Fases identificadas (% em massa)								Razão C/P	Razão P/B	Razão D/B
		P	C	B	D	Q	F	M	H			
CD 1:2-28d	FF	24,8	41,3	13,4	2,1	14,9	2,1	1,2	0,4	1,7	1,8	0,2
	FG	0,4	2,9	0,4	0,5	87,5	8,2	0,2	-	7,2	1,0	1,2
CD 1:2-90d	FF	22,4	44,5	13,7	3,6	4,6	0,7	10,1	0,4	2,0	1,6	0,3
	FG	0,7	3,1	0,6	0,7	83,8	10,9	0,2	-	4,8	1,1	1,1
CD 1:2-180d	FF	23,3	37,6	12,2	4,8	16,7	4,0	1,1	0,4	1,6	1,9	0,4
	FG	0,5	2,7	0,4	0,5	89,0	6,2	0,7	-	5,3	1,3	1,3
CD 1:3-28d	FF	28,4	46,9	14,0	2,0	4,7	3,3	0,3	0,5	1,7	2,0	0,1
	FG	0,4	2,2	0,3	0,4	88,9	7,3	0,5	-	5,1	1,3	1,2
CD 1:3-90d	FF	27,1	43,1	15,4	3,9	4,7	4,8	0,6	0,4	1,6	1,8	0,3
	FG	0,4	2,5	0,3	0,5	85,8	9,5	1,0	-	6,5	1,4	1,8
CD 1:3-180d	FF	27,6	41,2	12,1	4,1	10,0	4,2	0,5	0,4	1,5	2,3	0,3
	FG	0,4	2,9	0,5	1,1	87,6	7,1	0,5	-	7,2	0,7	2,0

A análise das frações globais que constituem as argamassas CC confirmou que o quartzo (SiO_2) é o mineral mais abundante, juntamente com algum feldspato potássico (possivelmente KAlSi_3O_8). Existem também quantidades vestigiais de moscovite [$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$], portlandite [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e calcite (CaCO_3).

Enquanto a presença de quartzo, feldspato potássico e moscovite se deve ao agregado, a portlandite e a calcite são as duas fases minerais que predominam nas frações finas, enriquecidas em ligante, estando por isso associadas à cal. As frações finas das argamassas CC contêm também vestígios das restantes fases cristalinas identificadas nas frações globais, acrescentando-se ainda a presença de aragonite (CaCO_3), em quantidades vestigiais. De acordo com Silva (2015), a presença deste carbonato de cálcio resulta da recristalização da calcite, depois de ter sido dissolvida.

As argamassas CD apresentam frações globais predominantemente constituídas por quartzo (SiO_2) e feldspato potássico (possivelmente KAlSi_3O_8). Em quantidades vestigiais surgem a moscovite, também associada ao agregado, para além da portlandite, calcite, brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] e dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], provenientes da cal. As frações finas são maioritariamente constituídas por portlandite, calcite, brucite e quartzo, estando também presentes a dolomite, feldspato potássico, moscovite e hidrotalcite [$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$].

Comparando as argamassas CC e CD, observou-se que a principal diferença entre elas diz respeito à presença de aragonite nas primeiras argamassas e de brucite, dolomite e hidrotalcite nestas últimas. Estes resultados estão de acordo com a análise por DRX previamente realizada nas cais. A análise da fração fina de cada uma das argamassas, enriquecida em ligante, permitiu reduzir como esperado a abundância do quartzo. Apesar disso, embora em minoria, alguns dos constituintes da fração global, como o feldspato potássico e a moscovite continuam a estar presentes nesta fração.

Para melhor avaliar a influência do processo de carbonatação na evolução mineralógica da fração fina, foram calculadas as razões calcite/portlandite em ambos os tipos de argamassas e as de portlandite/brucite e dolomite/brucite, no caso das argamassas CD. No que diz respeito à razão calcite/portlandite, foi possível observar uma evolução positiva nas frações finas das argamassas CC, que se manifesta pela diminuição da quantidade de portlandite e do aumento do teor em carbonatos, neste caso da calcite (Figura 5.21). O seu aumento ao longo do tempo é ligeiramente mais elevado para o traço volumétrico com menor teor em ligante (traço volumétrico 1:3), o que parece indicar que a presença do agregado favorece a carbonatação. Em contrapartida, nas argamassas CD os valores da razão calcite/portlandite sugerem a ocorrência de um período de estagnação no processo de carbonatação, o que significa que grande parte do processo decorreu até aos 28 dias.

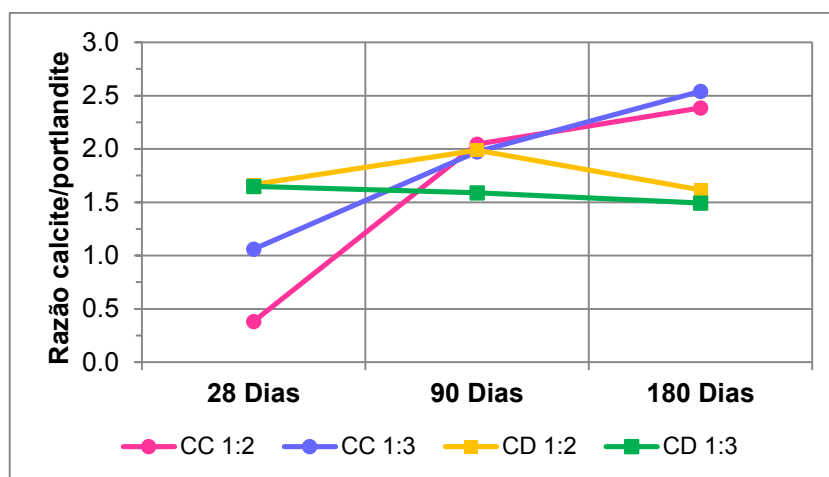


Figura 5.21 – Evolução da razão calcite/portlandite (DRX) na fração fina das argamassas CC e CD, ao longo do tempo.

No que diz respeito às frações finas das argamassas CD, a razão portlandite/brucite não registou diferenças significativas, o que também confirma a estagnação do processo de carbonatação. Contudo, as pequenas oscilações ocorridas podem dever-se apenas ao erro associado ao cálculo, uma vez que os valores registados são bastante baixos, fazendo com que mesmo as pequenas variações pareçam mais significativas (Figura 5.22).

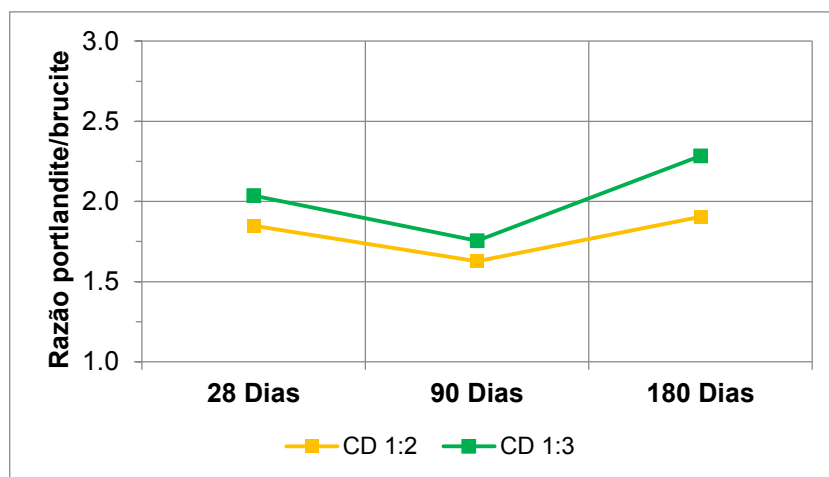


Figura 5.22 – Evolução da razão portlandite/brucite (DRX) na fração fina das argamassas CD, ao longo do tempo.

Ainda nas frações finas das argamassas CD, a razão dolomite/brucite registou uma evolução positiva ao longo do tempo, independentemente do traço considerado, o que sugere um aumento do teor em dolomite ao longo do tempo, uma vez que o teor em brucite permanece igual, conforme se verificou anteriormente (Figura 5.23).

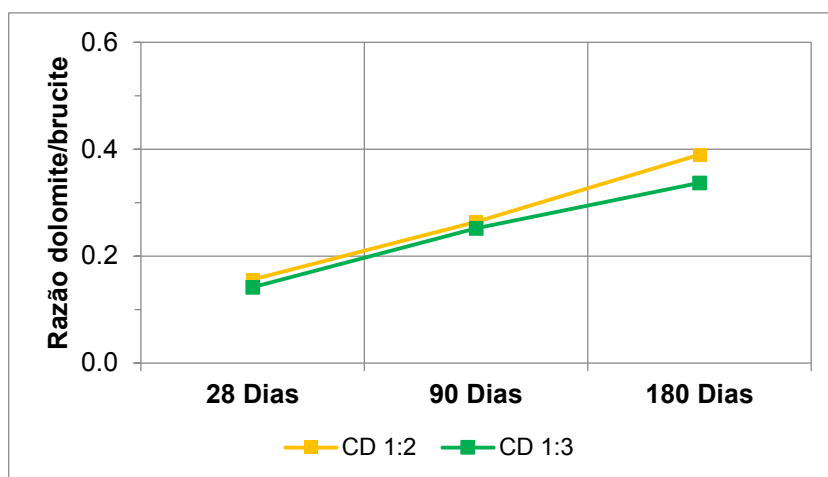


Figura 5.23 – Evolução da razão dolomite/brucite (DRX) na fração fina das argamassas CD, ao longo do tempo.

Em suma, estes resultados indicaram que o processo de carbonatação ainda não cessou nas argamassas de cal CC e resulta unicamente da transformação da portlandite em calcite. No caso das argamassas CD, o processo de carbonatação aparenta estar numa fase tardia (estacionária), caracterizada pela não carbonatação da brucite e, conseqüentemente, pela não formação de magnesite e carbonatos hidratados de magnésio. No entanto, apesar de a cal inicialmente já conter vestígios de dolomite, verificou-se um aumento no seu valor ao longo do tempo, o que sugere que poderá haver uma contribuição deste mineral no processo de carbonatação das argamassas CD. Para além disto, não se registaram diferenças significativas entre argamassas de traço volumétrico diferente.

Alguns dos resultados obtidos encontram-se fundamentados em estudos anteriormente publicados. Relativamente à carbonatação da brucite, Lanas *et al.* (2006) referem que o seu teor tem tendência a diminuir, embora de forma bastante lenta, o que explica a inexistência de magnesite e carbonatos de magnésio hidratados. Outros autores (Arizzi e Cultrone, 2012) indicam que a brucite não sofre qualquer transformação nas condições de cura utilizadas neste estudo e como consequência disso, a carbonatação deveria ser inferior nas argamassas CD.

É importante salientar que, apesar dos dados aqui apresentados serem válidos, a sua interpretação não é inequívoca, uma vez que as argamassas têm na sua constituição o agregado, o que de alguma forma mascara os resultados. Deste modo, torna-se ainda mais importante a realização das pastas de cal, de forma a eliminar a presença do agregado.

5.3.9. Análise termogravimétrica

Nas Figuras 5.24 e 5.25 são apresentados os registos de TG das argamassas CC e CD. Optou-se por não se apresentar aqui a informação relativa à DTG, de modo a não sobrecarregar os gráficos com informação, o que dificultaria a sua compreensão. Assim sendo, os resultados relativos às curvas de TG/DTG são apresentados individualmente, por cada tipo de argamassa, no Anexo V-B,C,D,E.

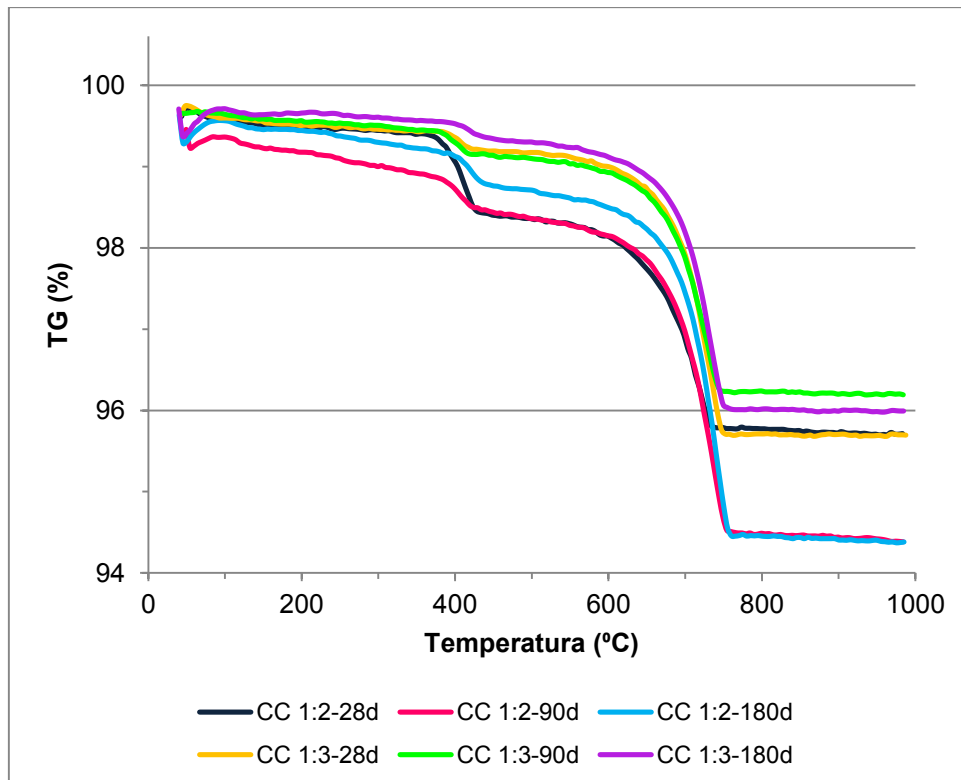


Figura 5.24 – Curvas de TG das argamassas CC com os traços volumétricos 1:2 e 1:3, ao longo do tempo.

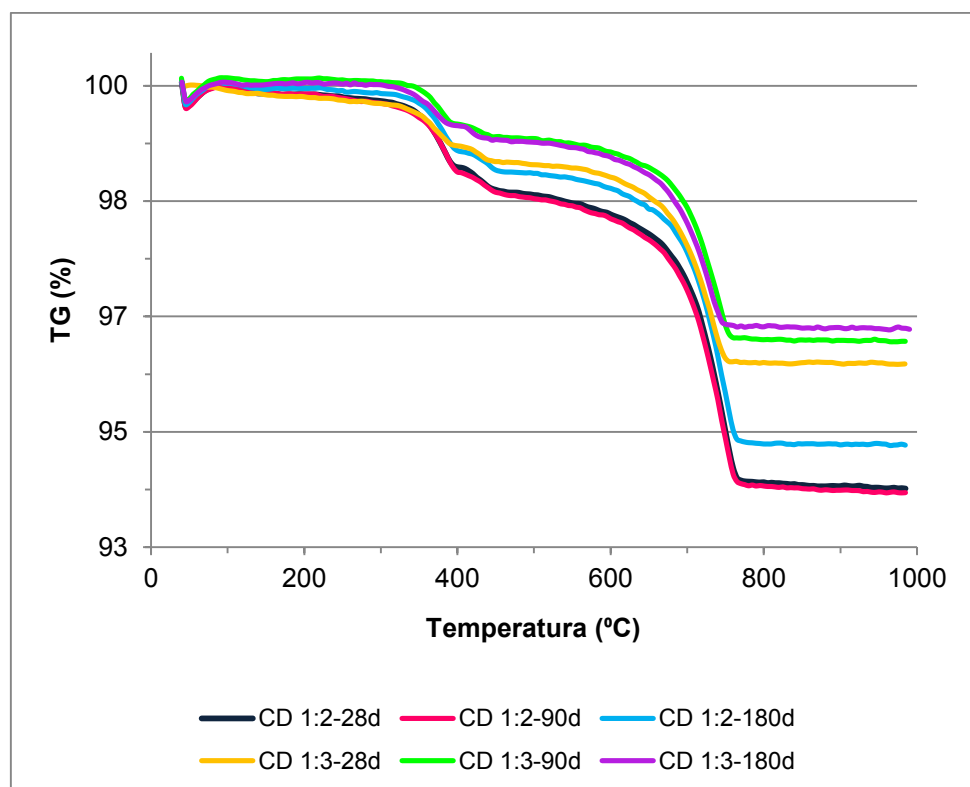


Figura 5.25 – Curvas de TG das argamassas CD com os traços volumétricos 1:2 e 1:3, ao longo do tempo.

De forma análoga à que foi efetuada para as cais, utilizaram-se as curvas DTG para melhor definir o início e fim dos diferentes intervalos de temperatura em que se registaram as perdas de massa (Tabelas 5.15 e 5.16), e que com base nos resultados da análise por DRX foram atribuídas a diferentes tipos de reações:

- Desidratação de água adsorvida - 40 °C até cerca de 280/320 °C;
- Desidroxilação ou desidratação da brucite (hidróxido de magnésio) - 280 °C até cerca de 400 °C;
- Desidroxilação ou desidratação da portlandite (hidróxido de cálcio) - 320/400 °C até cerca de 450/500 °C;
- Descarboxilação ou decomposição dos carbonatos (essencialmente carbonato de cálcio) - 450/500 °C até cerca de 900 °C.

As reações de desidroxilação da portlandite e de decomposição térmica dos carbonatos estão associadas a ambos os tipos de argamassa, enquanto a reação de desidroxilação da brucite só se manifestou no caso das argamassas CD, uma vez que só está presente neste último tipo de argamassas.

As curvas de TG também permitiram observar que a perda de massa mais acentuada corresponde à reação endotérmica de decomposição dos carbonatos.

Tabela 5.15 – Perdas de massa e constituintes das argamassas CC (ATG). Apresenta-se também a razão calcite/portlandite.

Argamassa	Perdas de massa (%)			Constituintes (%)			Razão C/P
	40 → 320 °C	320 → 450 °C	450 → 900 °C	Água	Portlandite	Calcite	
CC 1:2-28d	0,20	1,03	2,66	0,20	4,24	6,05	1,4
CC 1:2-90d	0,40	0,54	4,00	0,40	2,22	9,10	4,1
CC 1:2-180d	0,27	0,52	4,35	0,27	2,14	9,89	4,6
CC 1:3-28d	0,20	0,25	3,48	0,20	1,03	7,91	7,7
CC 1:3-90d	0,18	0,34	2,93	0,18	1,40	6,66	4,8
CC 1:3-180d	0,09	0,24	3,35	0,09	0,99	7,62	4,7

Tabela 5.16 – Perdas de massa e constituintes das argamassas CD (ATG). Apresentam-se também as razões calcite/portlandite e portlandite/brucite.

Argamassa	Perdas de massa (%)				Constituintes (%)				Razão C/P	Razão P/B
	40 → 280 °C	280 → 400 °C	400 → 500 °C	500 → 900 °C	Água	Brucite	Portlandite	Calcite		
CD 1:2-28d	0,18	1,04	0,42	4,42	0,18	3,37	1,73	10,05	5,8	0,5
CD 1:2-90d	0,20	1,09	0,39	4,42	0,20	3,53	1,60	10,05	6,3	0,5
CD 1:2-180d	0,14	0,90	0,32	4,12	0,14	2,91	1,32	9,37	7,1	0,5
CD 1:3-28d	0,23	0,67	0,29	3,02	0,23	2,17	1,19	6,87	5,8	0,5
CD 1:3-90d	0,04	0,66	0,22	3,06	0,04	2,14	0,90	6,96	7,7	0,4
CD 1:3-180d	0,05	0,60	0,26	2,81	0,05	1,94	1,07	6,39	6,0	0,6

Ao longo do tempo, na argamassa CC 1:2 foi possível testemunhar um aumento do teor em calcite e uma diminuição do teor em portlandite, que se manifesta através de um incremento no valor da razão calcite/portlandite (Figura 5.26). Na argamassa CC 1:3, a quantidade de calcite mantém-se estável demonstrando que a carbonatação foi efetuada até aos 28 dias. No que diz respeito à argamassa CD 1:2, verificou-se um aumento da razão calcite/portlandite ao longo tempo, enquanto na argamassa CD 1:3 já foi atingido o patamar de estabilização.

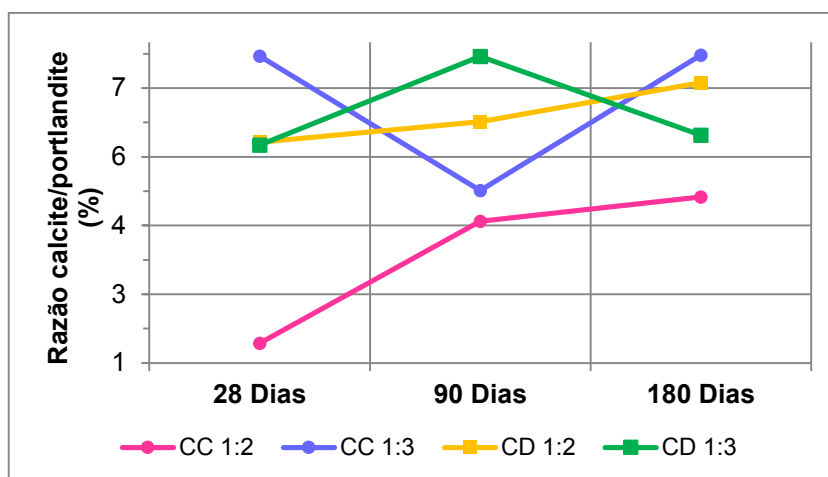


Figura 5.26 – Evolução do valor da razão calcite/portlandite (ATG) das argamassas CC e CD, ao longo do tempo.

Em suma, os resultados obtidos revelaram uma evolução positiva, no que diz respeito ao processo de carbonatação das argamassas CC e CD com maior teor em ligante (traço volumétrico 1:2), embora nas argamassas CC o aumento da razão calcite/portlandite seja mais significativo. Adicionalmente, pode dizer-se que as argamassas CC 1:3 e CD 1:3 atingiram o patamar de estabilização, em termos de carbonatação, o que indica que grande parte deste processo ocorreu até aos 28 dias.

Os resultados relativos à razão portlandite/brucite nas argamassas CD confirmaram que a argamassa com menor teor em ligante já atingiu a fase de estabilização, ao contrário da argamassa com maior teor em ligante (traço volumétrico 1:2), cujo processo de carbonatação ainda não cessou, visto que foi possível observar uma ligeira diminuição no valor daquela razão (Figura 5.27).

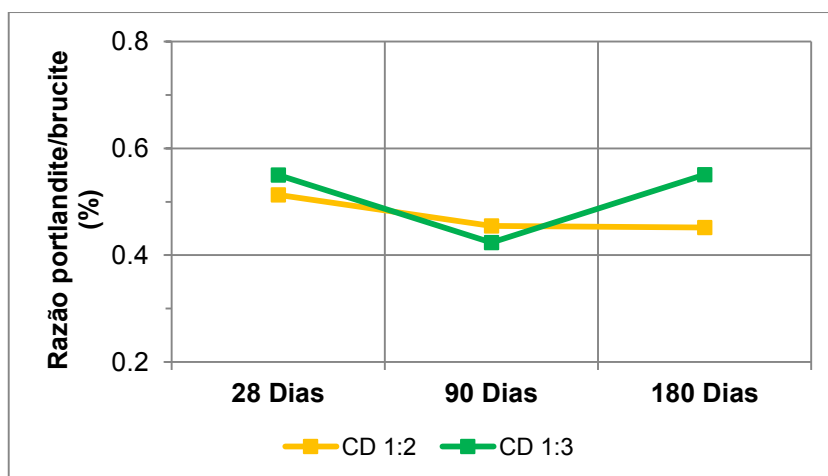


Figura 5.27 – Evolução do valor da razão portlandite/brucite (ATG) das argamassas CD, ao longo do tempo.

Comparando os resultados obtidos, pode constatar-se que as argamassas CC e CD com o traço volumétrico 1:2 apresentaram uma evolução positiva em termos de carbonatação, ao contrário das que têm menor teor em ligante, que já atingiram o patamar de estabilização.

Os resultados obtidos por DRX e por ATG revelaram-se semelhantes no caso das argamassas CC 1:2 e CD 1:3. As únicas diferenças encontradas estão relacionadas com a argamassa CC 1:3, que na DRX apresentava um crescimento contínuo na razão calcite/portlandite e com a argamassa CD 1:2, que na DRX parecia ter-se mantido estável em termos de carbonatação através da calcite, verificando-se o oposto na ATG.

De um modo geral, a presença de um maior teor em ligante, representado pelo traço volumétrico 1:2, parece dificultar o processo de carbonatação. Esta conclusão está de acordo com os resultados de Moorehead (1986), segundo o qual as argamassas que contêm maior teor em ligante carbonatam a taxas mais reduzidas, como resultado da maior quantidade de hidróxido disponível num determinado volume de argamassa, de modo a que, para uma dada concentração ou pressão de dióxido de carbono, o tempo necessário para que ocorra a carbonatação completa, aumenta diretamente com a proporção de hidróxido presente.

Uma vez que os resultados da análise por DRX evidenciaram a presença de dolomite na cal e argamassas CD, seria de esperar que os resultados da ATG também a registassem. Contudo, no presente estudo, não foi possível observar o duplo efeito da decomposição térmica da dolomite, representado pela presença de dois picos endotérmicos (780-800 °C, 840-950 °C), conforme foi referido por Földvári (2011). Depois de se excluir a hipótese de se ter escolhido de forma inadequada a taxa de aquecimento, verificou-se que as atmosferas mais utilizadas na ATG, para o estudo daquela reação, eram o argon e o dióxido de carbono, que inviabilizou neste caso a sua determinação quantitativa por TG (Haul e Heystek, 1952; Bandi e Krapf, 1976). Em estudos semelhantes tem-se recorrido também à análise química para determinação do teor de magnésio, e dessa forma estimar o teor em dolomite (Adriano, 2005).

5.3.10. Microscopia eletrônica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia

Através desta técnica de análise foi possível comparar a microestrutura das várias formulações de argamassa, de modo a registrar eventuais modificações resultantes do processo carbonatação ao longo do tempo. Para cumprir esse objetivo, foram obtidas microfotografias, mapeamentos químicos e realizadas análises elementares, pontuais e de área, da superfície e do interior das amostras de argamassa.

Comparar a microestrutura das amostras de argamassa não foi uma tarefa fácil, uma vez que, inadvertidamente, se pode escolher uma zona que não seja tão representativa da sua microestrutura. Adicionalmente, devido à irregularidade de algumas zonas, não foi possível obter microfotografias de elevada ampliação e nitidez, onde fosse possível distinguir os diferentes constituintes do ligante, inequivocamente, através da sua morfologia.

Na superfície das argamassas CC, e em ambos os traços, foi possível observar a precipitação de um sal, provavelmente um sulfato rico em sódio, enxofre e potássio (Figura 5.28). Atendendo à sua composição química, é possível que se trate de aftitalite [$K_3Na(SO_4)_2$], sal que costuma aparecer em rebocos. Este sal é visível aos 28, 90 e 180 dias.

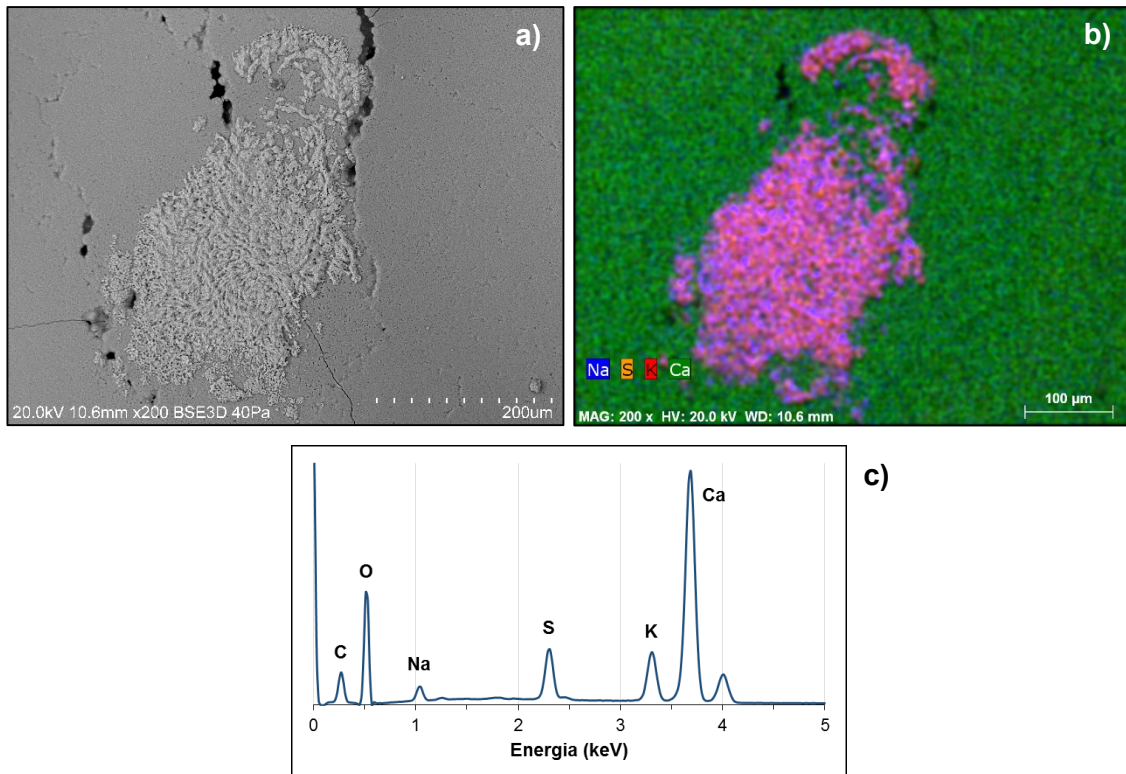


Figura 5.28 – Imagem ao MEV (modo BSE) da argamassa CC (traço 1:3), aos 180 dias, em que é visível a presença de um sal à superfície: a) MEV; b) Mapa elemental da distribuição dos elementos sódio, enxofre, potássio e cálcio; c) Espectro EDS do sal.

Independentemente do traço escolhido e da idade, é visível na superfície de ambas as argamassas a presença de microfissuras que resultam do fenómeno de retração. Apesar de ser uma conclusão não confirmada através de outros ensaios, as argamassas CD aparentam apresentar menos microfissuras do que as argamassas CC (Figura 5.29). De acordo com Arizzi e Cultrone (2012), a retração plástica é caracterizada pela redução de volume devido à evaporação de água na argamassa e depende da quantidade de água em excesso presente na mistura mas, acima de tudo, está relacionada com a capacidade de retenção de água que a cal apresenta.

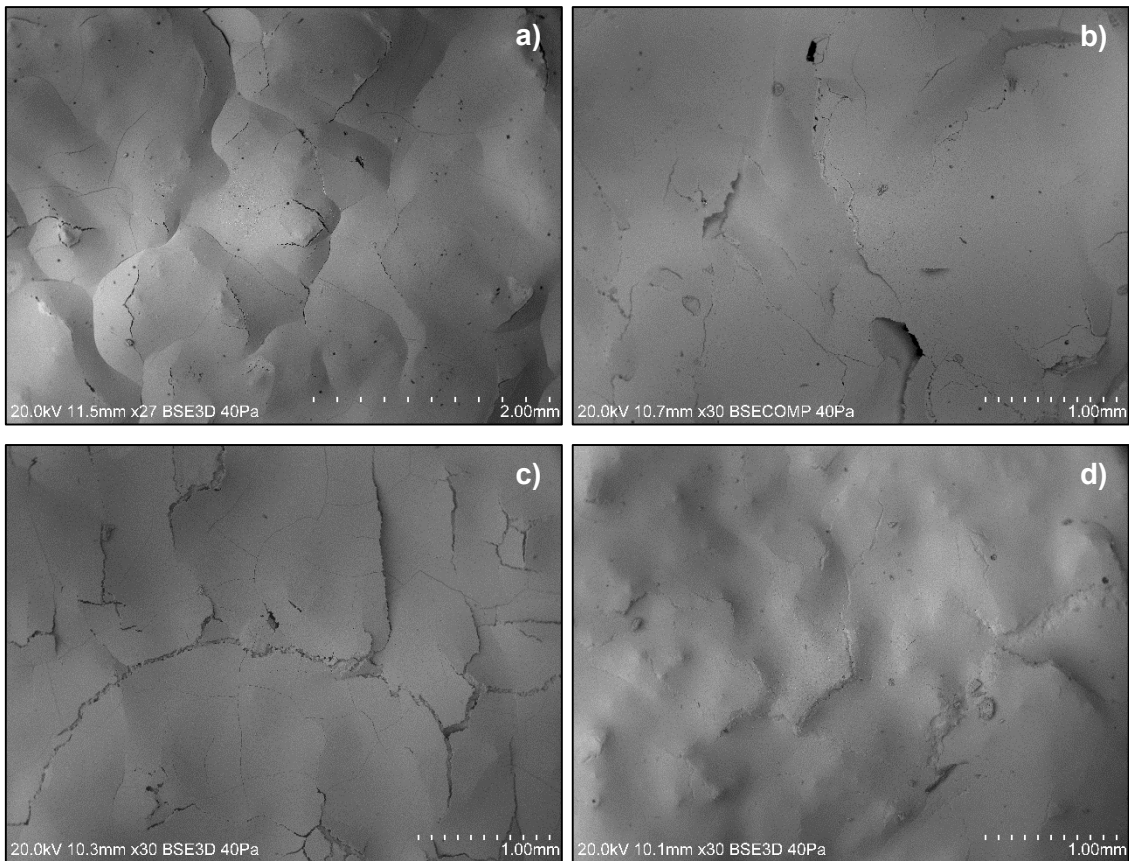


Figura 5.29 – Imagens ao MEV (modo BSE) da superfície das argamassas, aos 90 dias: a) CC 1:2; b) CD 1:2; c) CC 1:3; d) CD 1:3.

Com o aumento do tempo de cura, foi possível observar que as fissuras e alguns poros de maiores dimensões foram sendo progressivamente fechados, através da formação de novos cristais, resultantes do processo de carbonatação. Contudo, a morfologia que esses cristais apresentam nas argamassas CC e CD, revelou ser diferente (Figura 5.30). Nas argamassas CC, os novos cristais surgem com uma dimensão muito reduzida ($\approx 2 \mu\text{m}$), com forma alongada e em aglomerados, formando estruturas esféricas de cristais. No caso das argamassas CD, foi possível identificar dois tipos de cristais, uns que preenchem o centro das microfissuras, menos alongados e com uma dimensão superior aos que estão nas argamassas CC ($\approx 5 \mu\text{m}$), e outros de maiores dimensões ($\approx 20 \mu\text{m}$), que parecem ter um hábito acicular. Estes últimos apenas foram observados nas argamassas CD com 180 dias de cura e localizam-se ao longo de todo o perímetro das microfissuras.

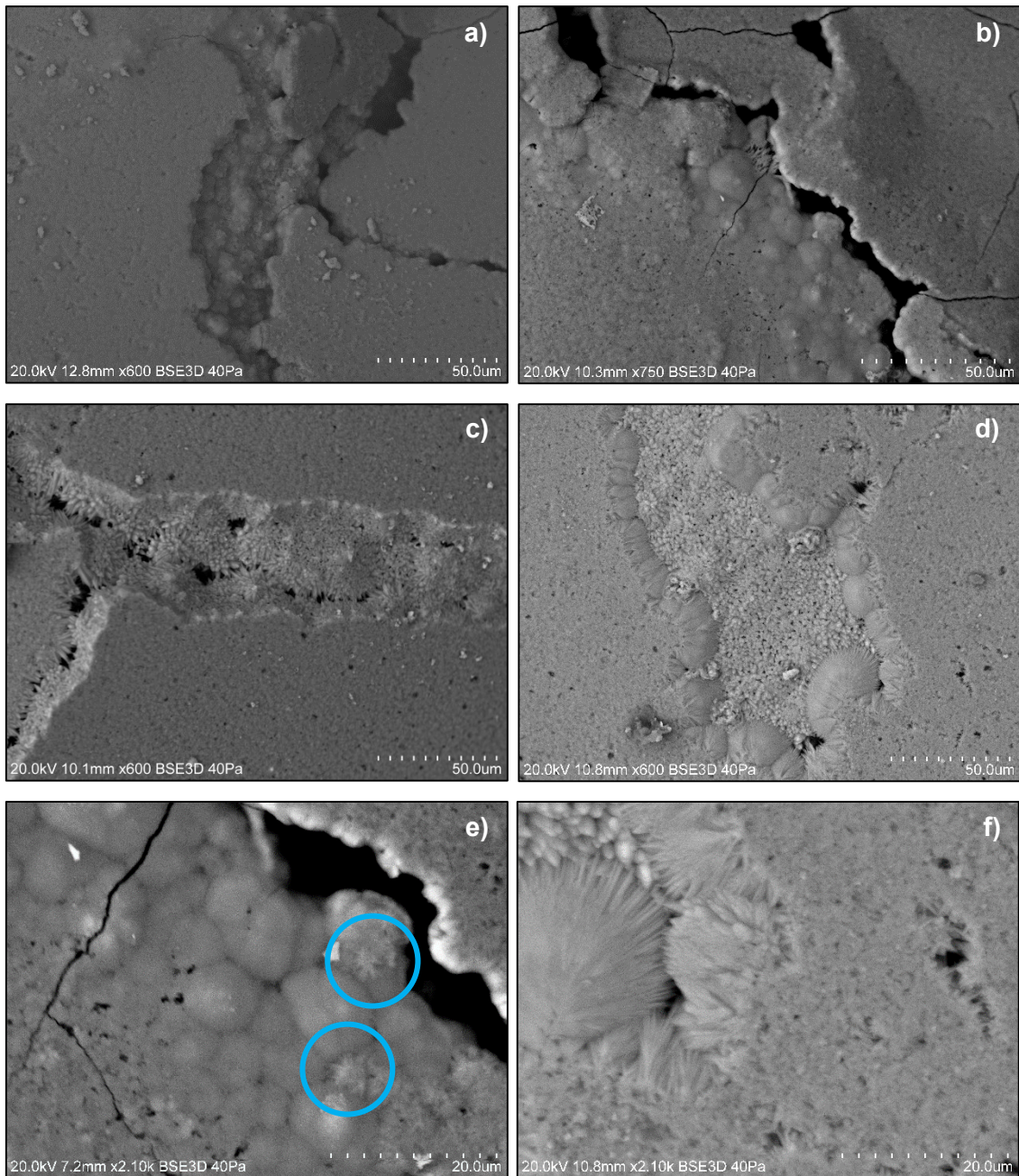


Figura 5.30 – Imagens ao MEV (BSE) da evolução da microestrutura da superfície das argamassas ao longo do tempo: a) CC 1:2-28d; b) CC 1:2-180d; c) CD 1:2-28d; d) CD 1:2-180d; e) Pormenor dos cristais na argamassa CC 1:2-180d, com indicação dos cristais alongados (círculos a azul); f) Pormenor dos cristais na argamassa CD 1:2-180d.

A composição química elementar efetuada na superfície das argamassas CC revelou a presença de carbono, oxigénio e cálcio (provavelmente carbonato de cálcio), juntamente com algum enxofre e vestígios de sódio e potássio. Mais uma vez, a presença do elemento enxofre poderá estar associada à precipitação de sais.

Por outro lado, nas argamassas CD predominam os elementos magnésio, cálcio, oxigênio e carbono, sendo a zona carbonatada cálcica facilmente distinguível, uma vez que na zona de fecho das fissuras o cálcio é o único elemento químico presente (Figura 5.31). O magnésio parece estar associado ao preenchimento de pequenos poros da amostra.

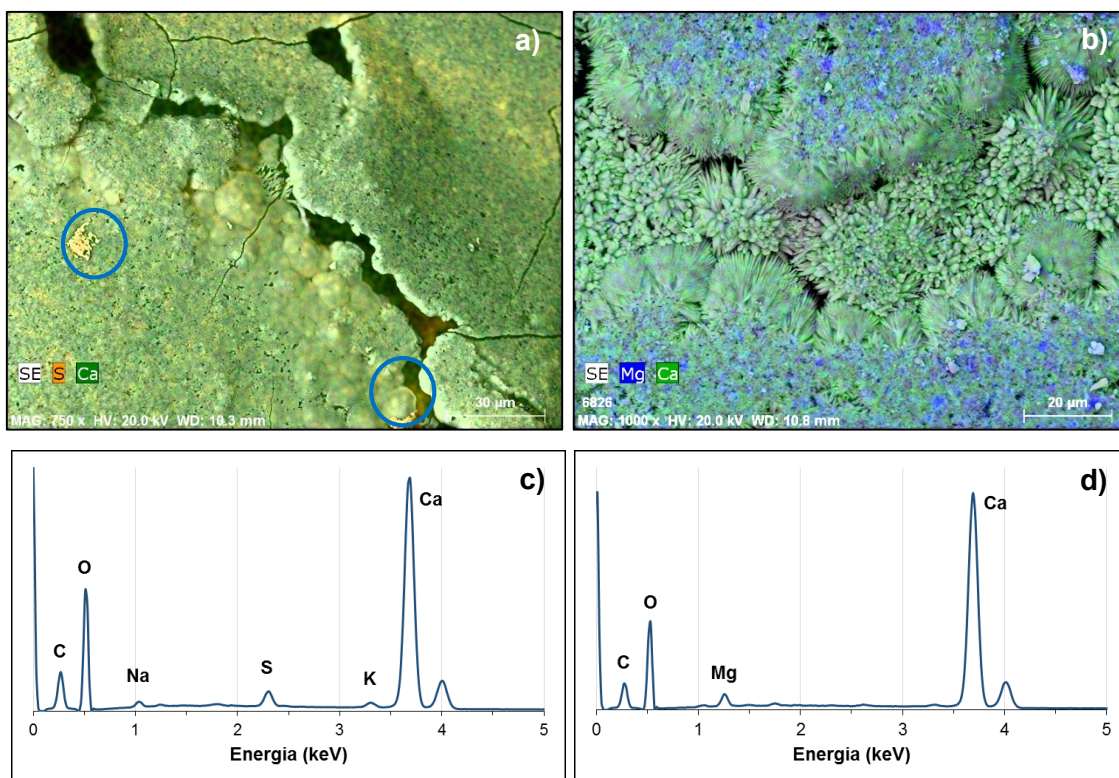


Figura 5.31 – Imagens ao MEV mostrando a sobreposição de mapas de raios-X na superfície das argamassas com 180 dias: a) CC 1:2 - mapa da sobreposição dos elementos enxofre (laranja) e cálcio (verde), com indicação da presença de um sal (círculos a azul); b) CD 1:2 - mapa da sobreposição dos elementos magnésio (azul) e cálcio (verde); c) Espectro EDS da argamassa CC 1:2; d) Espectro EDS da argamassa CD 1:2.

De uma forma geral, o processo de carbonatação parece originar uma complexa “rede” de cristais na superfície das argamassas, que se adensa ao longo do tempo e vai modificando a sua microestrutura. De acordo com a análise por DRX realizada, os novos cristais formados correspondem essencialmente à calcite.

Na Figura 5.32 são apresentadas algumas microfotografias ao MEV na zona interior das argamassas, que evidenciam a evolução da morfologia ocorrida entre os 28 e os 180 dias.

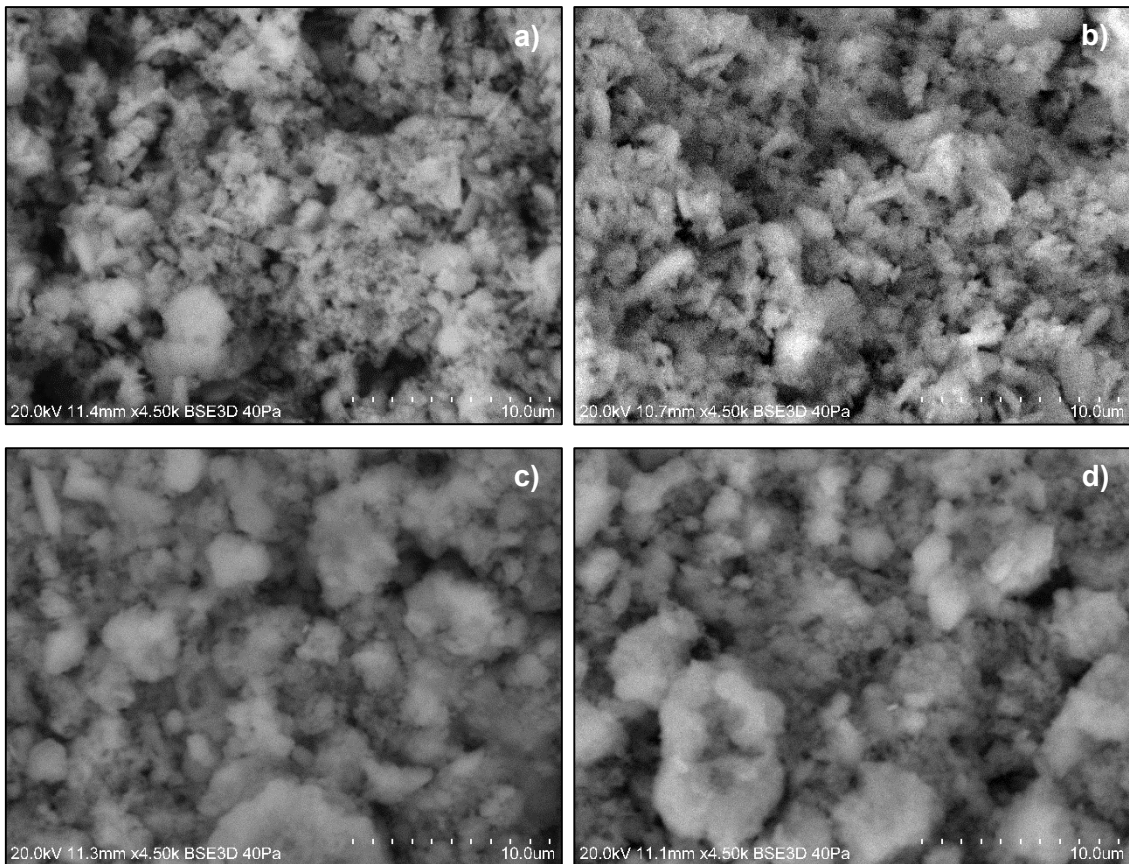


Figura 5.32 – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura do interior das argamassas com o traço 1:2, ao longo do tempo: a) CC-28d; b) CC-180d; c) CD-28d; d) CD-180d.

Em todas as formulações de argamassa foi possível identificar alguns cristais de portlandite, a maioria do tipo lamelar, por vezes difíceis de identificar devido ao seu posicionamento. Estes cristais aparentam ter uma dimensão inferior nas argamassas CC. Foi também possível identificar alguns cristais prismáticos, provavelmente associados à aragonite. No interior das argamassas foi mais difícil identificar os cristais de carbonato de cálcio do que à superfície, quer pela presença do agregado, que lhes retira alguma visibilidade, quer pela sua própria morfologia e reduzida dimensão.

Em termos de composição elementar, a principal diferença encontrada em relação à zona interior das argamassas, está relacionada com o teor em magnésio presente, que se mostrou ser superior nas argamassas CD, conforme seria de esperar. Esse valor mais elevado de magnésio pode ser explicado pela presença de brucite, que ocorre nas argamassas CD sob a forma de cristais de reduzidas dimensões (Figura 5.33). Sublinha-se que nas argamassas CD, os elementos químicos cálcio e magnésio coexistem em algumas áreas, mas sobretudo ocorrem em fases separadas.

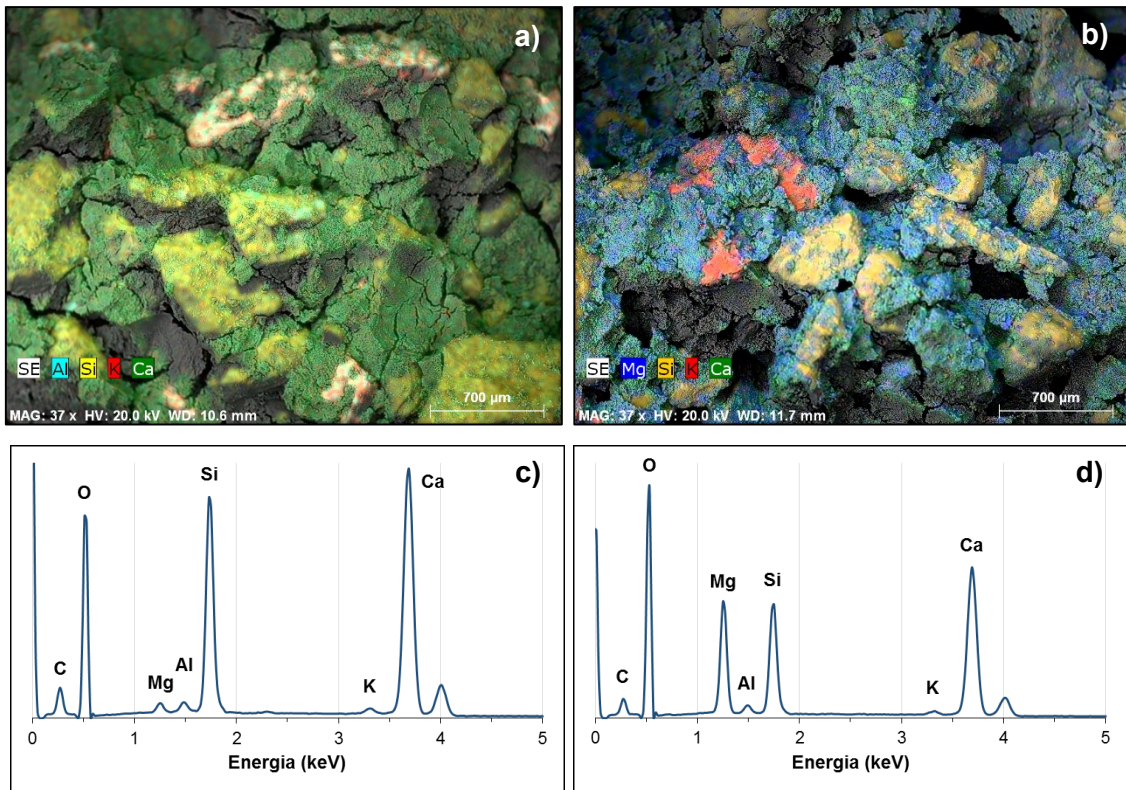


Figura 5.33 – Imagens ao MEV mostrando a sobreposição de mapas de raios-X nas argamassas com 180 dias: a) CC 1:2 - mapa da sobreposição dos elementos alumínio (azul), silício (amarelo), potássio (vermelho) e cálcio (verde); b) CD 1:22 - mapa da sobreposição dos elementos magnésio (azul), silício (amarelo), potássio (vermelho) e cálcio (verde); c) Espetro EDS da argamassa CC 1:2; d) Espetro EDS da argamassa CD 1:2.

Comparando a microestrutura de argamassas com diferentes teores em ligante (traços volumétricos 1:2 e 1:3), apenas foi possível observar a maior compacidade das que apresentam maior teor em ligante, uma vez que a maior quantidade de agregado favorece a ocorrência de poros de maiores dimensões (Figura 5.34).

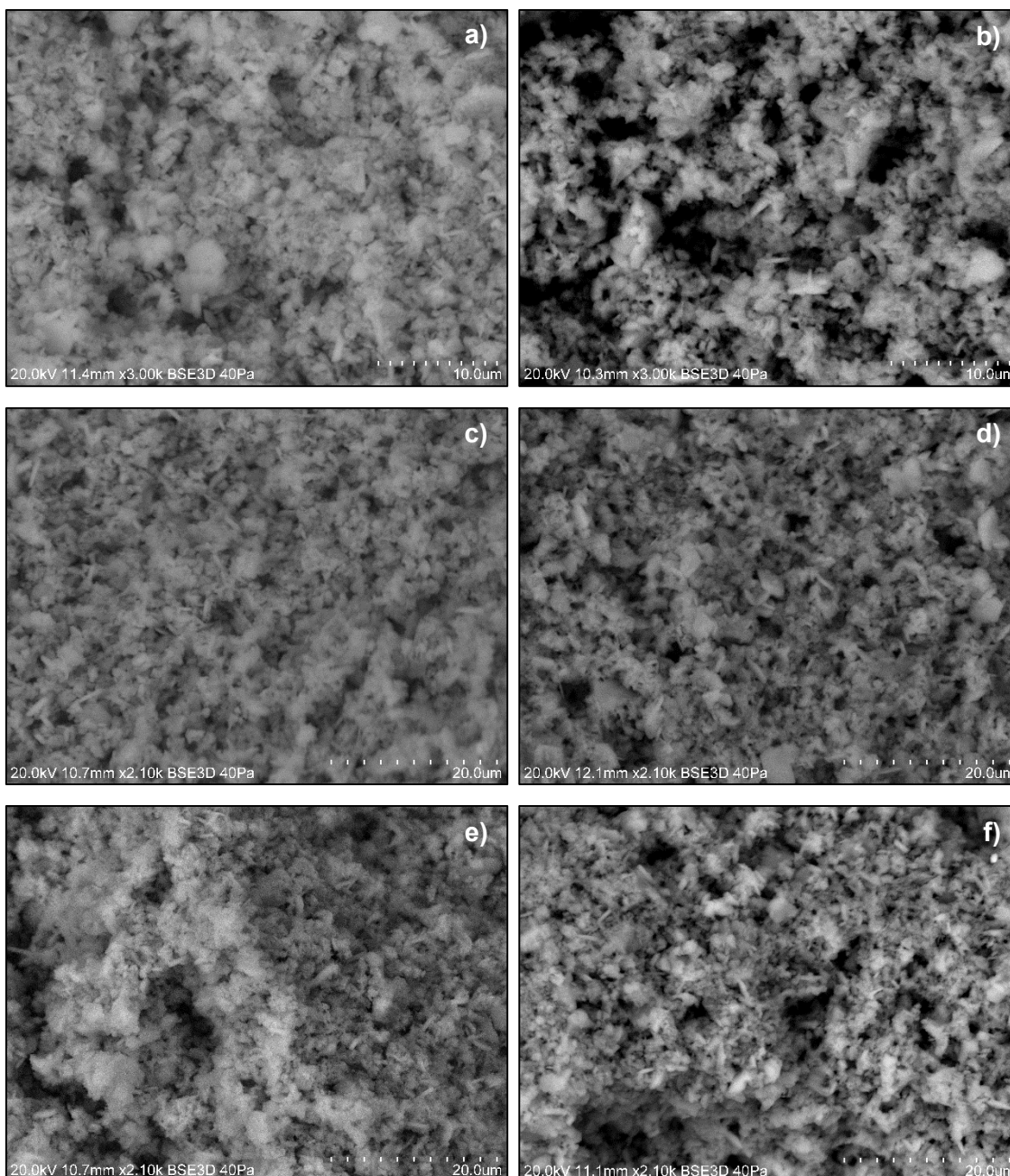


Figura 5.34 – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura do interior das argamassas (traços volumétricos 1:2 e 1:3), ao longo do tempo: a) CC 1:2-28d; b) CC 1:3-28d; c) CC 1:2- 90d; d) CC 1:3-90d; e) CC 1:2-180d; f) CC 1:3-180d.

A análise ao MEV-EDS evidencia ter ocorrido uma modificação na microestrutura das argamassas, principalmente na zona da superfície, em resultado do processo de carbonatação. No interior das argamassas essa alteração foi mais difícil de detetar, apesar de aos 180 dias parecer existir menor quantidade de poros de maiores dimensões, provavelmente devido à expansão microcristalina ou amorfa do carbonato de cálcio.

Estes resultados estão de acordo com o estudo de Moorehead (1986), o qual refere que o carbonato precipitado é maioritariamente microcristalino ou amorfo, devido à rápida evaporação da água na reação. Segundo o mesmo autor, no início do processo de carbonatação, observando uma superfície de fratura é possível reparar nas esferas de agregado e cristais de hábito lamelar, correspondentes aos hidróxidos. Depois da carbonatação, as mesmas superfícies de fratura mostram a formação de carbonatos nos poros de maiores dimensões, preenchendo cada vez mais os vazios em torno dos grãos de agregado.

Para a análise elementar (por EDS) das argamassas foram escolhidas quatro áreas diferentes com a mesma dimensão, tanto na zona superficial, como na zona interior das amostras, correspondendo os resultados finais apresentados à média desses valores (Tabela 5.17). Foi sempre utilizada uma ampliação de 500x, em todas as determinações efetuadas. É importante referir que no caso das argamassas CC relativas aos 28 dias, a análise foi realizada posteriormente à data de ensaio, algo que poderá acarretar alguns erros associados ao avançar do processo de carbonatação.

Tabela 5.17 – Composição elementar (EDS), relativa aos principais elementos presentes nas argamassas (valor médio da percentagem atômica elementar \pm desvio-padrão).

Argamassa		Carbono		Oxigénio		Cálcio		Magnésio	
		28 Dias	180 Dias	28 Dias	180 Dias	28 Dias	180 Dias	28 Dias	180 Dias
CC 1:2	Sup.	15,1 \pm 0,6	13,7 \pm 0,8	64,4 \pm 0,7	64,2 \pm 0,7	18,6 \pm 1,5	20,7 \pm 1,3	0,2 \pm 0,0	0,2 \pm 0,1
	Interior	10,4 \pm 1,0	13,8 \pm 2,3	66,3 \pm 1,6	66,5 \pm 1,5	21,3 \pm 2,7	18,2 \pm 3,6	0,8 \pm 0,1	0,7 \pm 0,2
CC 1:3	Sup.	17,0 \pm 1,3	15,9 \pm 2,7	62,7 \pm 1,7	63,8 \pm 1,9	19,3 \pm 2,9	19,1 \pm 2,9	0,1 \pm 0,1	0,1 \pm 0,0
	Interior	17,2 \pm 2,9	17,9 \pm 0,6	64,9 \pm 2,0	64,0 \pm 0,5	15,9 \pm 2,0	17,0 \pm 1,1	0,8 \pm 0,1	0,8 \pm 0,1
CD 1:2	Sup.	14,7 \pm 2,5	14,3 \pm 0,7	63,4 \pm 1,7	66,8 \pm 0,9	19,5 \pm 4,6	15,7 \pm 0,6	1,8 \pm 0,3	2,6 \pm 0,4
	Interior	7,6 \pm 1,2	7,8 \pm 0,4	69,2 \pm 1,0	71,3 \pm 0,1	12,5 \pm 1,2	9,6 \pm 1,2	9,2 \pm 0,4	8,0 \pm 1,2
CD 1:3	Sup.	15,2 \pm 2,9	9,4 \pm 0,0	64,4 \pm 2,1	68,2 \pm 0,1	16,8 \pm 1,2	20,2 \pm 0,4	2,8 \pm 0,4	1,6 \pm 0,1
	Interior	6,2 \pm 1,4	7,8 \pm 1,3	69,5 \pm 0,6	71,7 \pm 0,7	13,4 \pm 1,9	8,4 \pm 0,4	8,9 \pm 0,4	7,6 \pm 1,5

Uma vez que se pretende estudar o processo de carbonatação, serão analisados apenas os dados relativos às percentagens atômicas de carbono. De uma forma geral, os resultados obtidos revelaram que aos 28 dias, a superfície das argamassas é a zona que se apresenta mais carbonatada. Contudo, no caso das argamassas CC 1:2 e da CC 1:3 aos 180 dias, o nível de carbonatação no interior parece equivalente ao da superfície. Sublinha-se que os níveis de carbonatação no interior são superiores nas argamassas CC, relativamente às CD, qualquer que seja o traço considerado.

Deste modo, fica demonstrada a maior eficiência do processo de carbonatação nas argamassas CC e a disponibilidade para reagir nas argamassas CD, apesar dos poros serem maiores nestas últimas, demonstrando a diferença na cinética das reações que envolvem a portlandite e a brucite. A diminuição da quantidade de carbono na superfície das argamassas CC, dos 28 para os 180 dias, pode dever-se ao facto de parte da superfície da amostra estar ocupada por sais.

5.4. Caracterização das pastas de cal

5.4.1. Difractometria de raios-X

Dado o elevado número de análises realizadas, serão apenas exibidos alguns dos difratogramas obtidos, juntamente com a identificação das fases cristalinas (Figuras 5.35 e 5.36). Alguns dos restantes difratogramas serão apresentados no Anexo IV-J,K. À semelhança do que foi feito para as argamassas, para que os picos de menor intensidade fossem visíveis, optou-se por truncar os picos de maior intensidade.

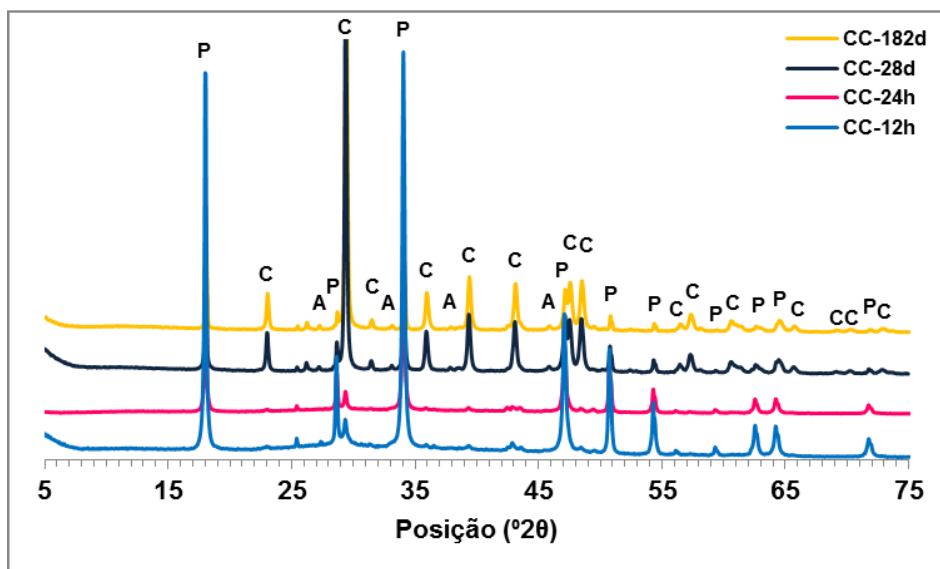


Figura 5.35 – Registos de DRX da pasta de cal CC, ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; A - aragonite).

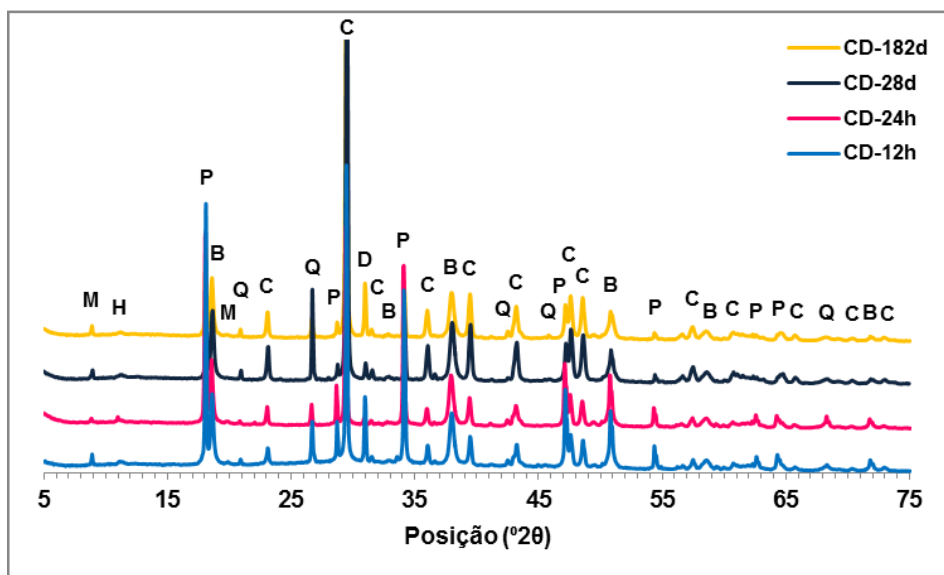


Figura 5.36 – Registos de DRX da pasta de cal CD, ao longo do tempo (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).

Após conclusão da análise qualitativa por DRX, foi realizada a análise semi-quantitativa. Os resultados obtidos apresentam-se nas Tabelas 5.18 e 5.19.

Tabela 5.18 – Composição mineralógica (DRX) das pastas de cal CC e razão calcite/portlandite (P - portlandite; C - calcite; A - aragonite).

Amostra	Fases identificadas (% massa)			Razão C/P
	P	C	A	
CC-12h	96,2	3,8	-	0,04
CC-24h	92,6	6,9	0,5	0,07
CC-48h	88,6	10,2	1,2	0,12
CC-72h	91,8	7,1	1,1	0,08
CC-7d	80,0	17,9	2,1	0,22
CC-14d	56,5	40,1	3,4	0,71
CC-21d	18,8	77,0	4,2	4,09
CC-28d	20,2	75,2	4,6	3,72
CC-42d	15,6	80,2	4,2	5,13
CC-56d	13,6	82,1	4,3	6,04
CC-70d	15,7	81,0	3,3	5,16
CC-84d	15,4	80,8	3,9	5,26
CC-98d	14,5	81,0	4,4	5,57
CC-112d	13,3	81,9	4,8	6,15
CC-126d	18,2	77,5	4,4	4,27
CC-140d	12,6	81,4	6,0	6,44
CC-154d	12,7	82,4	4,9	6,49
CC-168d	17,3	79,8	3,0	4,62
CC-182d	14,9	80,3	4,8	5,38

Tabela 5.19 – Composição mineralógica (DRX) das pastas de cal CD e razões calcite/portlandite, portlandite/brucite e dolomite/brucite (P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite).

Amostra	Fases identificadas (% massa)							Razão C/P	Razão P/B	Razão D/B
	P	C	B	D	Q	M	H			
CD-12h	35,5	29,1	15,4	13,9	4,4	1,3	0,6	0,82	2,30	0,90
CD-24h	38,1	38,0	17,7	1,4	3,5	1,3	-	1,00	2,16	0,08
CD-48h	44,3	27,3	17,7	3,5	4,3	2,4	0,7	0,62	2,50	0,20
CD-72h	33,8	36,1	17,5	3,9	7,3	1,5	-	1,07	1,94	0,22
CD-7d	23,9	44,0	15,9	6,6	8,6	0,4	0,6	1,84	1,50	0,41
CD-14d	18,6	45,6	15,1	15,2	4,3	0,7	0,5	2,45	1,23	1,01
CD-21d	14,4	54,7	15,2	7,8	6,0	1,8	0,2	3,81	0,95	0,51
CD-28d	11,4	59,9	15,9	3,1	7,7	1,4	0,6	5,23	0,72	0,20
CD-42d	11,8	58,5	16,3	6,5	5,2	1,4	0,5	4,98	0,72	0,40
CD-56d	13,7	58,1	16,2	7,2	3,4	1,0	0,4	4,25	0,84	0,44
CD-70d	11,0	62,8	15,3	4,5	5,6	0,4	0,5	5,72	0,72	0,29
CD-84d	11,0	58,5	15,4	7,7	5,7	1,3	0,4	5,31	0,72	0,50
CD-98d	12,9	55,0	17,4	7,7	6,0	0,8	0,4	4,27	0,74	0,44
CD-112d	11,3	54,2	14,7	5,5	13,4	0,5	0,5	4,80	0,77	0,37
CD-126d	10,9	55,7	14,4	7,3	11,1	0,4	0,3	5,11	0,76	0,51
CD-140d	12,0	55,0	14,2	6,5	11,1	0,9	0,4	4,59	0,85	0,45
CD-154d	11,1	60,3	16,7	5,7	5,5	0,2	0,5	5,42	0,67	0,34
CD-168d	12,5	51,9	15,1	14,9	4,1	1,1	0,4	4,16	0,83	0,99
CD-182d	12,6	52,3	14,5	12,4	7,2	0,7	0,4	4,16	0,87	0,86

As pastas de cal CC mostraram ser majoritariamente constituídas por portlandite, calcite e a partir das 24h, aragonite. Devido ao processo de carbonatação, foi possível observar uma diminuição no teor de portlandite e um enriquecimento em calcite, ao longo do tempo. Aos 182 dias, verificou-se que aproximadamente 15% de portlandite permaneceu sem carbonatar. As pastas de cal CD são majoritariamente constituídas por portlandite, calcite, brucite, dolomite e quartzo. Apresentam também uma quantidade vestigial de moscovite e hidrotalcite. Foi possível observar que aproximadamente 13% de portlandite permaneceu livre na amostra.

A análise das pastas de cal permitiu eliminar a influência da presença do agregado no processo de carbonatação, tornando mais fácil a interpretação dos resultados. Para melhor avaliar a influência deste processo na evolução mineralógica das pastas de cal, à semelhança do que foi feito para as argamassas, foram calculadas as razões calcite/portlandite em ambos os tipos de pastas e as de portlandite/brucite e dolomite/brucite, nas pastas de cal CD.

A evolução da razão calcite/portlandite permitiu observar algumas diferenças na cinética do processo de carbonatação. Inicialmente, as pastas de cal CC apresentaram um valor bastante baixo daquela razão, que resultou do elevado teor em portlandite e do baixo teor em calcite (Figura 5.37). Após os 7 dias iniciais de aparente estagnação, o valor da razão calcite/portlandite cresce abruptamente, como se pode observar através do declive bastante acentuado da reta, até atingir o patamar de estabilização por volta dos 56 dias. Por outro lado, as pastas de cal CD apresentam uma razão inicial de calcite/portlandite mais elevada, fruto do estado mais avançado de carbonatação da cal (maior quantidade de calcite) e da menor quantidade inicial de portlandite. Decorridas 48h, dá-se um crescimento considerável naquela razão, até atingir o valor máximo antes da fase de estabilização, por volta dos 28 dias.

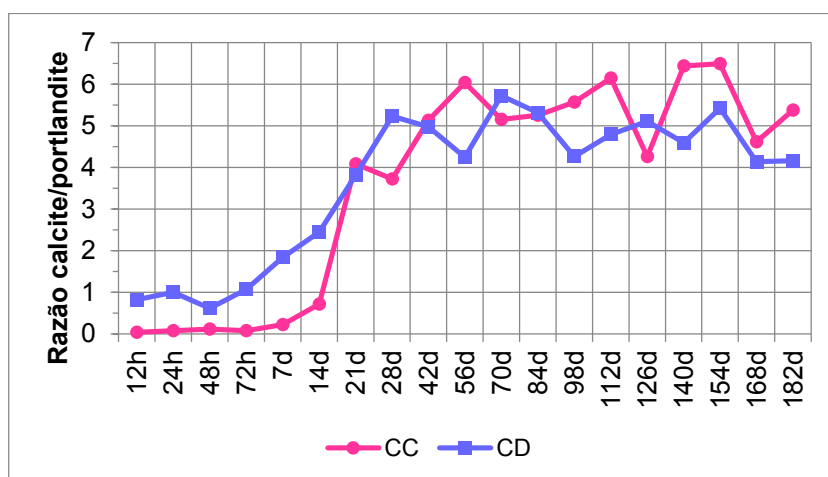


Figura 5.37 – Evolução da razão calcite/portlandite (DRX) nas pastas de cal CC e CD, ao longo do tempo.

De um modo geral, os resultados sugerem que grande parte do processo de carbonatação ocorrido nas pastas de cal acontece até pouco mais de um mês, altura em que a carbonatação pode continuar a decorrer mas de forma bastante mais lenta. As pastas de cal CC parecem atingir essa fase de estabilização por volta dos 56 dias, enquanto as pastas de cal CD parecem demorar um pouco menos, até cerca de 28 dias. Também foi possível verificar que as pastas de cal CC e CD estabilizam praticamente no mesmo valor de razão calcite/portlandite, o que parece indicar que há um fator comum, que condiciona o processo de carbonatação.

Uma vez que o teor em brucite se mantém constante, a avaliação da razão portlandite/brucite permitiu confirmar que a quantidade de portlandite vai diminuindo ao longo do processo de carbonatação, até atingir o patamar de estabilização por volta dos 28 dias (Figura 5.38). Quanto à razão dolomite/brucite, não foi possível identificar um comportamento linear, o que significa que ela se comporta da mesma forma que um agregado que esteja presente na cal.

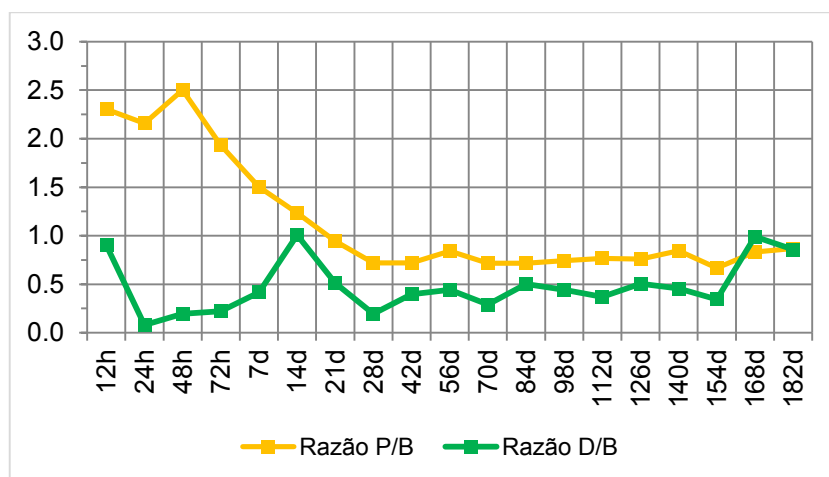


Figura 5.38 – Evolução das razões portlandite/brucite (P/B) e dolomite/brucite (D/B) nas pastas de cal CD (DRX), ao longo do tempo.

Uma vez que a água que está na estrutura porosa das pastas de cal serve de veículo à entrada do dióxido de carbono durante o processo de carbonatação, é possível que esta possa ser removida das pastas antes que todos os hidróxidos sejam convertidos em carbonatos Moorehead (1986). Esta pode ser a razão de aos 180 dias, as argamassas e as pastas de cal apresentarem ainda uma determinada quantidade de hidróxidos livres, apesar de o processo de carbonatação parecer ter atingido o patamar de estabilização.

5.4.2. Análise termogravimétrica

Dada a elevada quantidade de curvas de TG efetuadas para as pastas de cal CC e CD, tomou-se a decisão de apresentar apenas as curvas mais relevantes nas figuras 5.39 e 5.40. Os resultados relativos às restantes curvas de TG e às curvas de DTG, são apresentados no Anexo V-F,G,H,I.

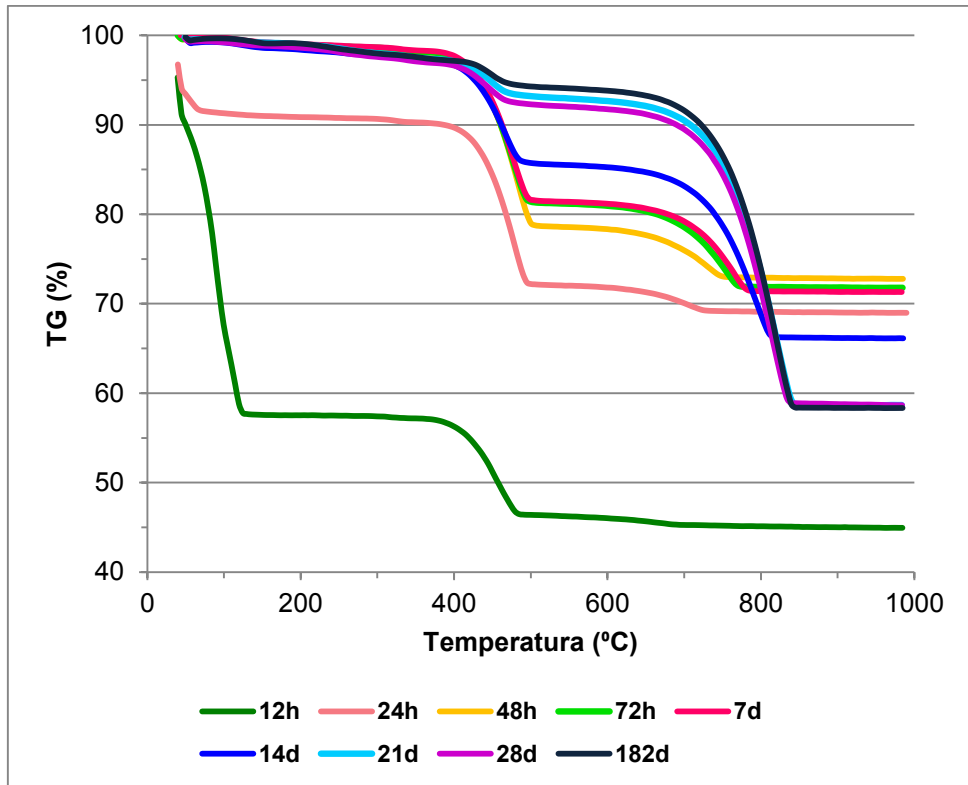


Figura 5.39 – Curvas TG das pastas de cal CC.

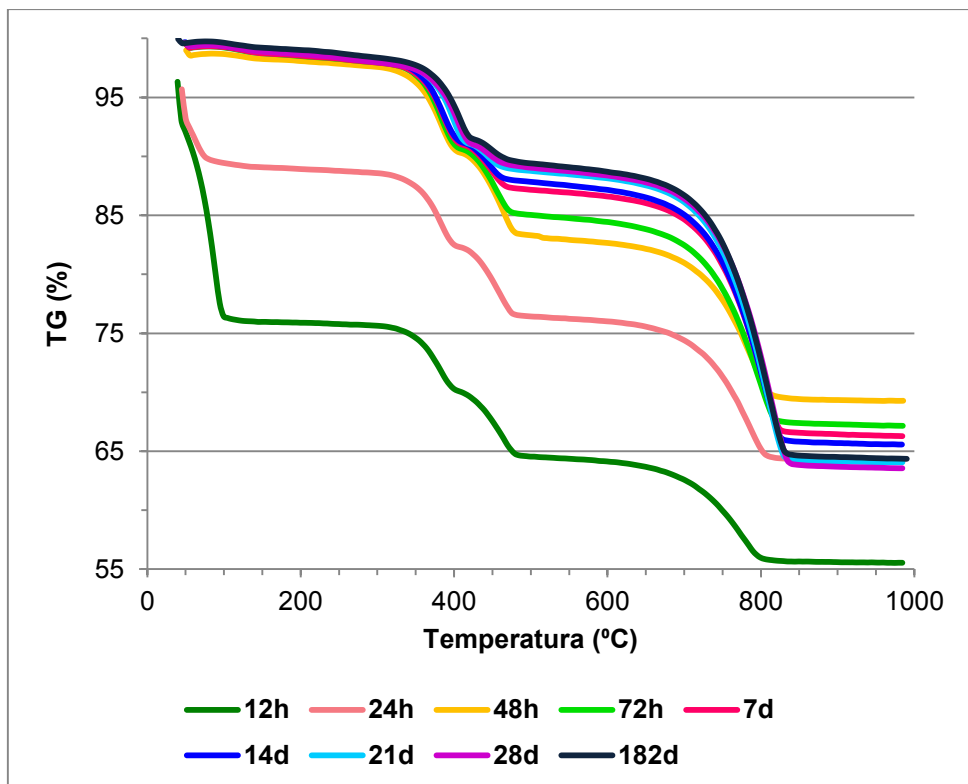


Figura 5.40 – Curvas TG das pastas de cal CD.

Conforme seria de esperar, os resultados obtidos para as pastas de cal não diferem significativamente dos obtidos para as argamassas. As pequenas diferenças observadas dizem respeito às gamas de temperatura em que ocorreram as reações químicas anteriormente identificadas.

Depois do decréscimo da perda de massa inicial devido à secagem das pastas, as curvas TG registam a evolução do processo de carbonatação ao longo do tempo. Desta forma, a perda de massa característica da reação de desidratação dos hidróxidos vai sendo sucessivamente menor, enquanto sucede o oposto à perda de massa relativa à reação de decomposição da calcite. Nas Tabelas 5.20 e 5.21 são apresentados os intervalos de temperatura que definem o início e o fim das reações químicas identificadas e que permitiram o cálculo das perdas de massa a partir das curvas TG e dos teores dos compostos químicos envolvidos nessas reações.

Tabela 5.20 – Perdas de massa e constituintes das pastas de cal CC obtidos por TG.

Pasta de cal	Perdas de massa (%)			Constituintes (%)			Razão C/P
	40 → 360/400 °C	360/400 → 525 °C	525 → 900 °C	Água	Portlandite	Calcite	
CC-12h	36,71	10,82	1,32	36,71	44,50	3,00	0,07
CC-24h	5,66	18,16	3,06	5,66	74,69	6,96	0,09
CC-48h	1,81	19,38	5,82	1,81	79,71	13,24	0,17
CC-72h	1,78	16,89	9,44	1,78	69,47	21,47	0,31
CC-7d	1,71	16,84	10,13	1,71	69,26	23,04	0,33
CC-14d	2,12	11,64	19,41	2,12	47,87	44,14	0,92
CC-21d	2,37	4,32	34,39	2,37	17,77	78,21	4,40
CC-28d	2,59	4,79	33,36	2,59	19,70	75,87	3,85
CC-42d	2,54	3,62	35,33	2,54	14,89	80,35	5,40
CC-56d	1,28	2,46	35,39	1,28	10,12	80,48	7,96
CC-70d	2,62	3,06	35,17	2,62	12,59	79,98	6,36
CC-84d	2,68	3,25	35,17	2,68	13,37	79,98	5,98
CC-98d	2,65	2,85	35,62	2,65	11,72	81,01	6,91
CC-112d	2,36	2,61	35,56	2,36	10,73	80,87	7,53
CC-126d	2,74	3,38	34,77	2,74	13,90	79,07	5,69
CC-140d	2,71	2,81	35,77	2,71	11,56	81,35	7,04
CC-154d	2,39	2,76	36,47	2,39	11,35	82,94	7,31
CC-168d	2,46	3,35	34,96	2,46	13,78	79,51	5,77
CC-182d	2,49	2,98	35,81	2,49	12,26	81,44	6,64

Tabela 5.21 – Perdas de massa e constituintes das pastas de cal CD obtidos por TG.

Pasta de cal	Perdas de massa (%)				Constituintes (%)				Razão C/P	Razão P/B
	40 → 300 °C	300 → 420 °C	420 → 525 °C	525 → 900 °C	Água	Brucite	Portlandite	Calcite		
CD-12h	19,62	5,56	5,62	8,86	19,62	18,00	23,11	20,15	0,9	1,28
CD-24h	6,53	6,35	5,97	12,08	6,53	20,56	24,55	27,47	1,1	1,19
CD-48h	1,17	7,30	7,24	13,70	1,17	23,63	29,78	31,16	1,0	1,26
CD-72h	1,45	7,34	5,74	17,60	1,45	23,76	23,61	40,03	1,7	0,99
CD-7d	1,50	7,00	3,90	20,61	1,50	22,66	16,04	46,87	2,9	0,71
CD-14d	1,47	7,01	3,42	21,99	1,47	22,69	14,07	50,01	3,6	0,62
CD-21d	1,46	7,05	2,45	24,46	1,46	22,82	10,08	55,63	5,5	0,44
CD-28d	1,57	7,02	2,08	25,20	1,57	22,73	8,55	57,31	6,7	0,38
CD-42d	1,60	6,97	2,22	24,46	1,60	22,56	9,13	55,63	6,1	0,40
CD-56d	1,67	6,93	2,30	24,07	1,67	22,43	9,46	54,74	5,8	0,42
CD-70d	1,69	7,06	2,10	25,17	1,69	22,85	8,64	57,24	6,6	0,38
CD-84d	1,54	6,95	1,95	25,03	1,54	22,50	8,02	56,92	7,1	0,36
CD-98d	1,83	6,97	2,22	25,21	1,83	22,56	9,13	57,33	6,3	0,40
CD-112d	1,35	6,75	1,97	24,65	1,35	21,85	8,10	56,06	6,9	0,37
CD-126d	1,66	6,92	2,05	24,95	1,66	22,40	8,43	56,74	6,7	0,38
CD-140d	1,52	6,85	2,01	24,87	1,52	22,18	8,27	56,56	6,8	0,37
CD-154d	1,21	6,88	2,01	25,07	1,21	22,27	8,27	57,01	6,9	0,37
CD-168d	1,60	6,98	2,10	24,89	1,60	22,60	8,64	56,61	6,6	0,38
CD-182d	1,53	6,96	2,17	24,73	1,53	22,53	8,92	56,24	6,3	0,40

Nas pastas de cal CC, até às 48h, foi registado um aumento do teor em portlandite. Ao longo do tempo, conforme ocorreu também nas argamassas, foi possível testemunhar o aumento do teor em calcite e a diminuição do de portlandite, o que se traduz num incremento da razão calcite/portlandite. Aos 182 dias, aproximadamente 12% de portlandite permanecia descarbonata. Nas pastas de cal CD também foi registado um aumento do teor em portlandite até às 48h, o mesmo acontecendo com a brucite. Apesar da quantidade de brucite não se alterar ao longo do tempo, a diminuição do teor em portlandite, acompanhada pelo aumento do teor em calcite, resulta numa evolução positiva da razão calcite/portlandite. Aos 182 dias, aproximadamente 9% de portlandite permanece por carbonatar neste tipo de pasta.

O aumento de portlandite e brucite registado inicialmente nas pastas de cal CC e CD deve-se ao excesso de água inicial que as amostras apresentam e que vai influenciar o cálculo dos outros teores.

Comparando a evolução da razão calcite/portlandite nos dois tipos de pastas de cal, foi possível identificar as semelhanças com os resultados obtidos na análise por DRX (Figura 5.41). Deste modo, não só foi visível às primeiras idades, um avanço daquela razão nas pastas de cal CD (mais carbonatadas inicialmente), como também se manteve a idade em que ocorre a estabilização do processo de carbonatação, correspondendo a 56 dias no caso das pastas de cal CC e a 28 dias, no caso das pastas de cal.

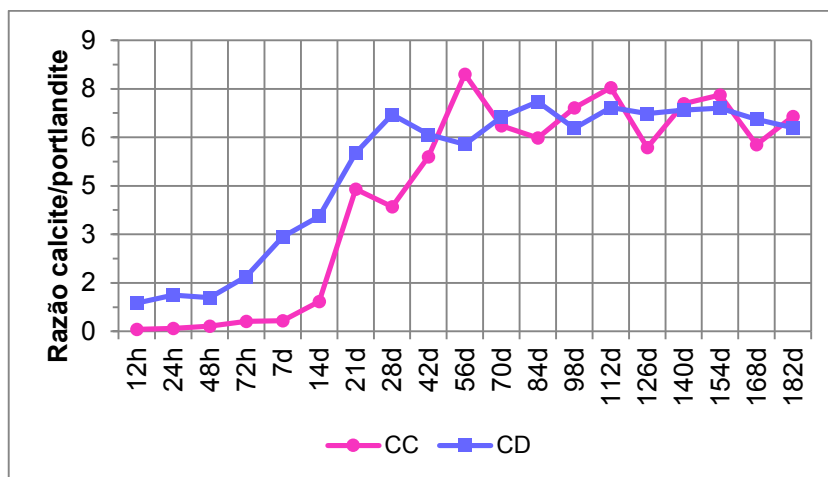


Figura 5.41 – Evolução da razão calcite/portlandite (ATG) nas pastas de cal CC e CD, ao longo do tempo.

Nas pastas de cal CD, observando a evolução da razão portlandite/brucite pode concluir-se que, não sendo alterado o teor em brucite ao longo dos 182 dias, ocorre um decréscimo daquela razão devido à diminuição do teor em portlandite, até que o processo seja finalizado (Figura 5.42).

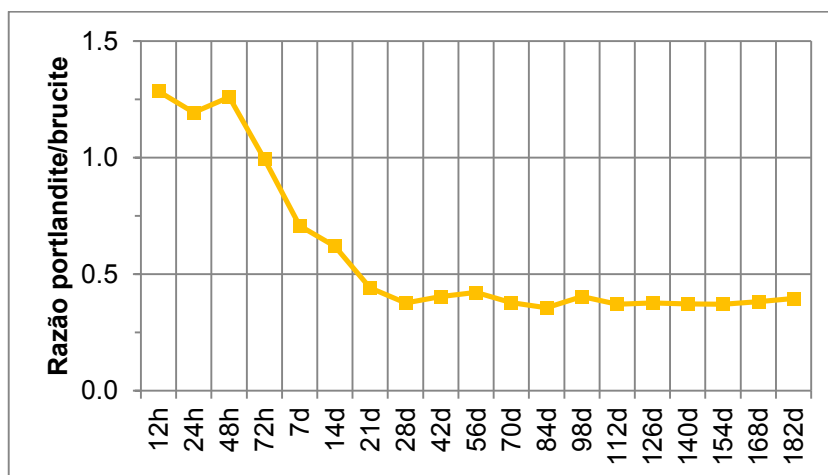


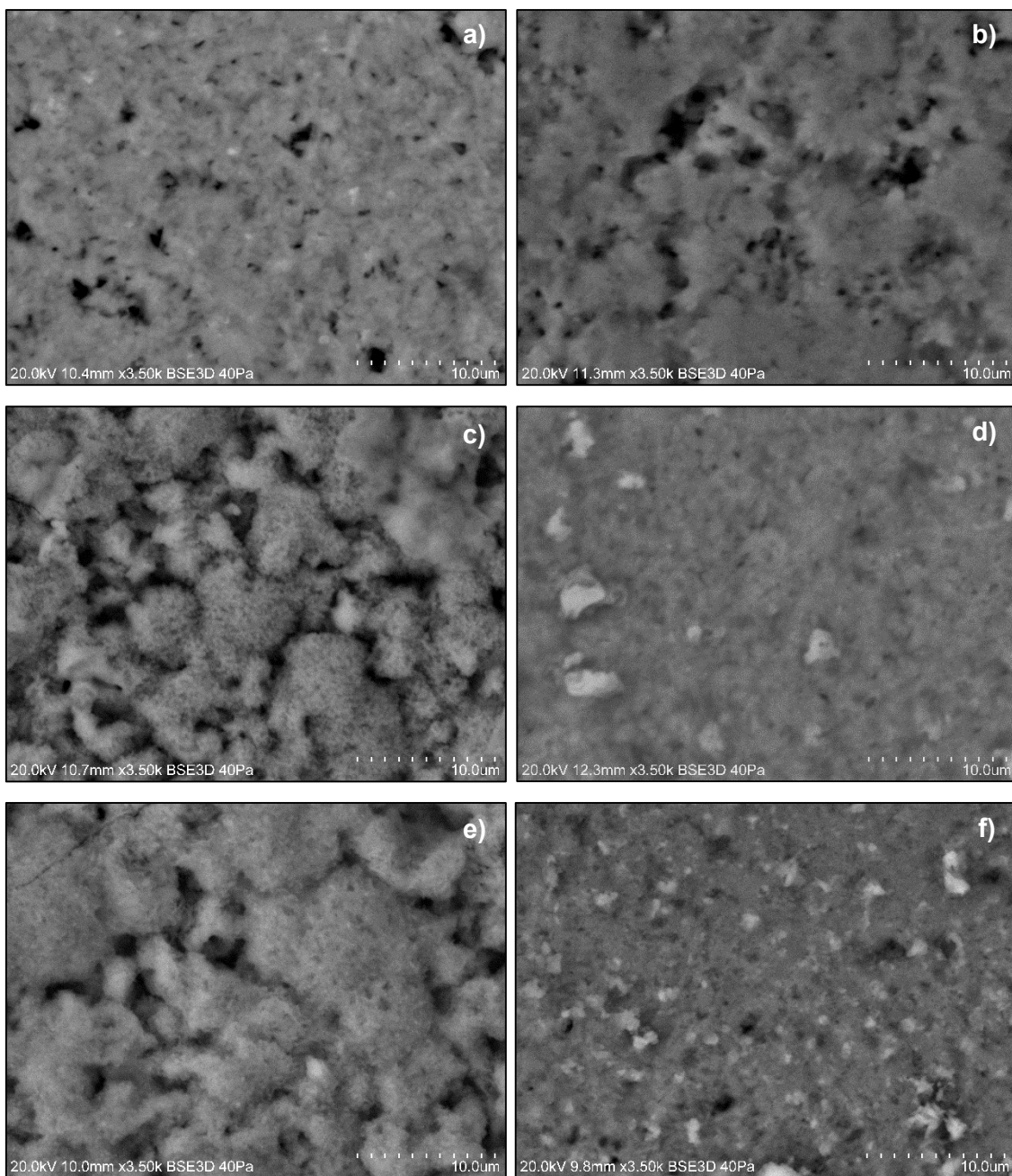
Figura 5.42 – Evolução da razão portlandite/brucite (ATG) nas pastas de cal CD, ao longo do tempo.

Os resultados apresentados relativos à análise por DRX e por ATG não evidenciaram diferenças significativas, apesar de a ATG ter a vantagem de considerar as fases amorfas na análise quantitativa. De um modo geral, foi possível confirmar que a carbonatação nas argamassas e pastas de cal CC e CD resulta da transformação da portlandite em calcite, não se registrando quaisquer alterações ao nível do teor em brucite, razão pela qual não foram identificados outras fases carbonatadas. No que diz respeito ao papel da dolomite nas argamassas e pastas de cal CD, seria necessário quantificar a sua presença através da análise por ATG, de modo a confirmar o aumento que foi observado através dos resultados da análise por DRX.

5.4.3. Microscopia eletrônica de varrimento, com microanálise de raios-X por dispersão de energia

A maior regularidade da superfície e a baixa espessura dos provetes de pasta de cal possibilitou uma observação mais eficaz das diferenças microestruturais, decorrentes do processo de carbonatação. À semelhança do que foi feito para as argamassas, na impossibilidade de se apresentarem todos os resultados obtidos, selecionaram-se apenas alguns exemplos representativos da evolução da microestrutura das pastas de cal.

As principais diferenças ocorridas à superfície nas pastas de cal CC e CD começaram a evidenciar-se mais a partir das 24 horas. Foi possível constatar que as pastas de cal CD parecem ter uma estrutura muito mais compacta e homogênea do que as pastas de cal CC. Para além disso, à semelhança do que foi observado nas argamassas CC, também os cristais existentes à superfície das pastas de cal CC parecem aglomerar-se, formando núcleos arredondados de cristais de dimensão reduzida (Figura 5.43).



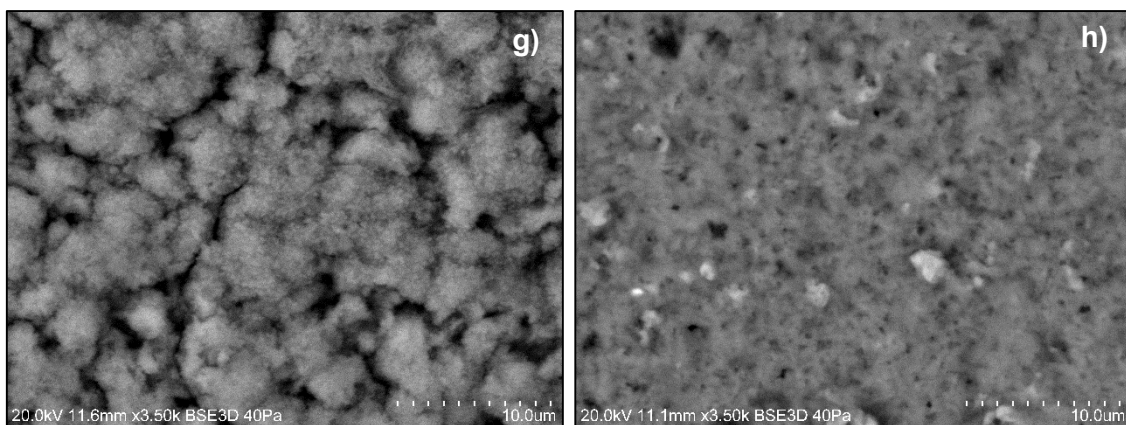


Figura 5.43 – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura na superfície das pastas de cal ao longo do tempo: a) CC-12h; b) CD-12h; c) CC-7d; d) CD-7d; e) CC-57d; f) CD-57d; g) CC-182d; f) CD-182d.

Aos 182 dias, com uma ampliação elevada, é possível observar na superfície das pastas de cal CC a presença de aglomerados de pequenos cristais. Em contrapartida, nas pastas de cal CD, utilizando a mesma ampliação não foi possível individualizar os seus cristais (Figura 5.44).

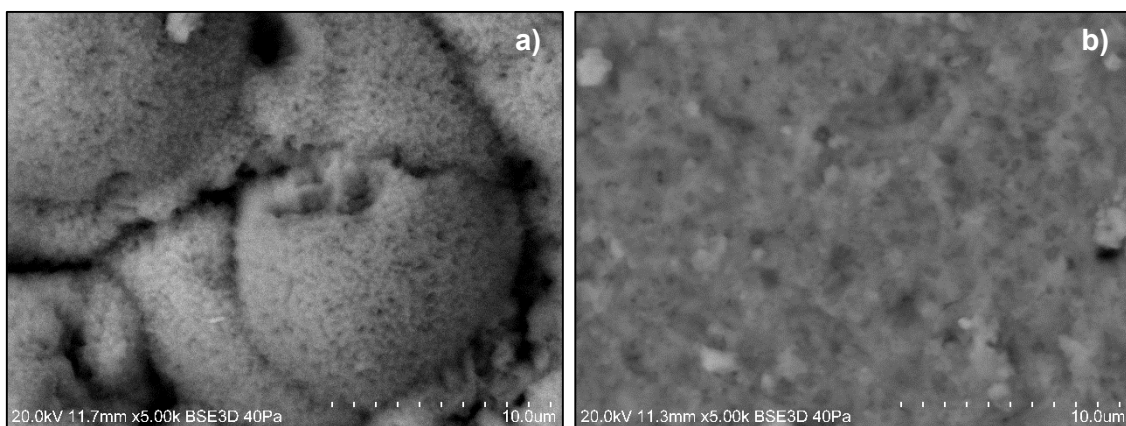


Figura 5.44 – Imagens ao MEV (modo BSE) dos cristais presentes na superfície das pastas de cal, aos 182 dias: a) CC; b) CD.

A observação do interior dos provetes de pasta de cal permitiu evidenciar melhor a morfologia dos cristais presentes. Em seguida, são apresentados alguns exemplos de microfotografias tiradas em algumas idades (Figura 5.45).

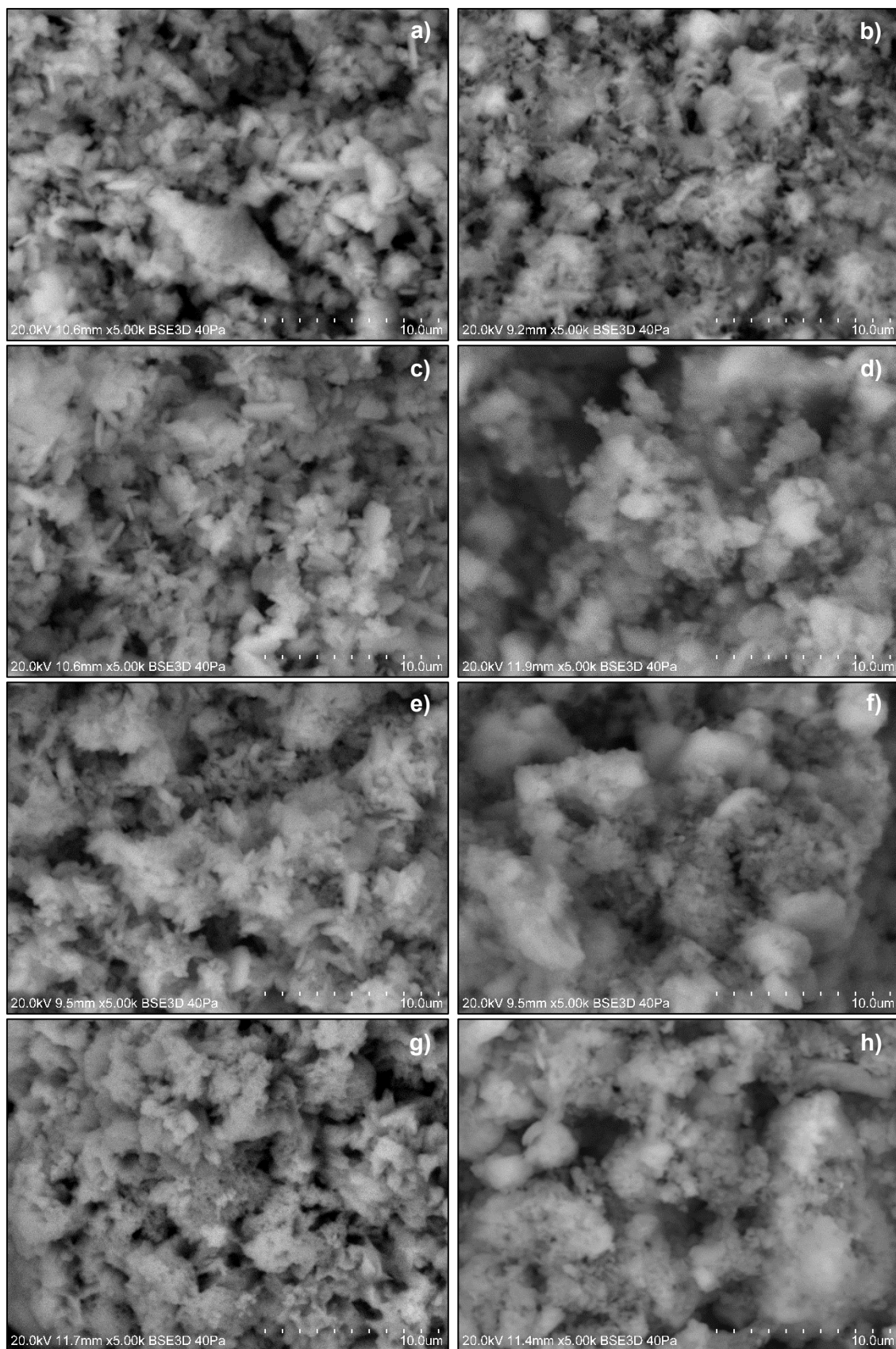


Figura 5.45 – Imagens ao MEV (modo BSE) da evolução da microestrutura no interior das pastas de cal ao longo do tempo: a) CC-12h; b) CD-12h; c) CC-7d; d) CD-7d; e) CC-57d; f) CD-57d; g) CC-182d; h) CD-182d.

As pastas de cal às primeiras idades mostram uma elevada quantidade de cristais de portlandite orientados aleatoriamente, em alguns casos com seções hexagonais, tanto nas pastas CC, como nas pastas CD. Foi possível encontrar algumas semelhanças entre o presente estudo e o de Arizzi *et al.* (2012). Estes autores estudaram as diferenças nas propriedades reológicas entre suspensões de cal calcítica e cal dolomítica e concluíram que as partículas de cal calcítica têm tendência a aglomerar-se, uma vez que as forças de capilaridade superam as da repulsão electrostática ocorridas durante a secagem, dando origem a aglomerados com 4-6 μm , maioritariamente constituídos por nanocristais de portlandite. Também referem que as partículas de cal dolomítica originam aglomerados monodispersos e arredondados, com 1-2 μm de dimensão e os maiores com mais de 10 μm . As observações realizadas pelos mesmos autores, recorrendo à técnica de microscopia eletrónica de transmissão de alta resolução, permitiram-lhes inferir que a cal dolomítica é constituída por cristais de hábito lamelar de portlandite e brucite que diferem no comprimento e espessura.

De acordo com Arandigoyen *et al.* (2006), a microestrutura da cal modifica-se ao longo do processo de carbonatação, uma vez que os cristais de calcite exibem uma estrutura e um volume molar diferente. Estas modificações podem ocorrer devido à junção de cristais, formando uma malha que contribui para o aumento da resistência.

Na Tabela 5.22 é apresentada a evolução da composição química elementar obtida por EDS nas pastas de cal.

Tabela 5.22 – Composição elementar, relativa aos principais elementos presentes nas pastas de cal (valor médio da percentagem atómica elementar \pm desvio-padrão).

Pasta de cal	Carbono		Oxigénio		Cálcio		Magnésio		
	28 Dias	180 Dias	28 Dias	180 Dias	28 Dias	180 Dias	28 Dias	180 Dias	
CC	Sup.	8,3 \pm 4,3	15,4 \pm 1,0	71,4 \pm 2,6	65,2 \pm 0,3	19,4 \pm 1,6	18,3 \pm 0,6	-	-
	Interior	16,5 \pm 1,8	17,7 \pm 0,7	62 \pm 2,2	63,4 \pm 0,4	20,6 \pm 4,1	18,6 \pm 1,0	0,7 \pm 0,0	0,1 \pm 0,1
CD	Sup.	6,2 \pm 1,7	14 \pm 0,6	72,7 \pm 0,7	63 \pm 0,8	16,6 \pm 1,2	19,2 \pm 1,5	3,5 \pm 0,2	3,4 \pm 0,2
	Interior	5,2 \pm 2,6	9,6 \pm 2,1	73,1 \pm 1,6	68,2 \pm 1,6	11,2 \pm 0,7	12,3 \pm 1,3	9,4 \pm 0,4	8,9 \pm 0,5

Ao contrário do que se verificou aos 28 dias nas argamassas, as pastas de cal CC parecem estar mais carbonatadas no interior do que à superfície e, por outro lado, nas pastas CD não ocorreram diferenças significativas da superfície para o interior. Esta diferença poderá resultar da influência da razão água/cal, que foi superior nas pastas de cal CC, e também da própria morfologia dos cristais que constituem ambas as pastas.

Apesar de nas pastas de cal CD não ter sido possível identificar de forma inequívoca os cristais de brucite é provável que, à semelhança das argamassas CD, correspondam aos cristais de menores dimensões. Assim, é natural que a estrutura destas pastas de cal seja muito mais compacta do que a das pastas de cal CC, o que poderá dificultar o processo de carbonatação.

À semelhança do que ocorreu nas argamassas, também aqui a carbonatação é mais eficiente nas pastas CC do que nas CD. Decorridos 182 dias, todas as formulações apresentaram uma evolução positiva no que diz respeito à carbonatação. Comparando os valores de carbono nesta idade, é possível constatar que a superfície e o interior das pastas de cal CC parecem ter-se aproximado, enquanto a superfície das pastas de cal CD se apresenta mais carbonatada do que o seu interior.

Em suma, conforme seria de esperar, existe uma progressão da carbonatação da superfície para o interior das argamassas/pastas de cal, que se manifesta pelo fecho das microfissuras e poros de maiores dimensões. De acordo com (Silva *et al.*, 2006), na carbonatação da cal a quantidade de portlandite que é convertida em carbonato não é o principal fator que controla a resistência do ligante mas sim a própria morfologia dos carbonatos. Deste modo, estruturas cristalinas bem desenvolvidas favorecem um melhor desempenho por parte do ligante.

6. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

6.1. Conclusões gerais

O presente trabalho, reúne os resultados obtidos através de uma extensa campanha experimental, de um ano de duração, cujo objetivo principal foi o de avaliar o comportamento de dois tipos de ligantes e estudar a sua influência no desempenho mecânico, físico, mineralógico e microestrutural de argamassas produzidas com dois traços. Para cumprir esse objetivo, foram escolhidas duas cal hidratadas (em pó), uma de origem calcítica e outra de origem dolomítica. O estudo envolveu, não só a preparação de quatro formulações de argamassa, como também a preparação de pastas de cal, de forma a melhor estudar as diferenças entre os dois ligantes escolhidos, no que diz respeito ao processo de carbonatação, dada a influência deste, no comportamento das argamassas de cal aérea.

Ao contrário dos agregados e da cal calcítica escolhidos, para a realização deste trabalho, cuja procura e aquisição foram de fácil execução, a obtenção em Portugal da cal dolomítica revelou-se de extrema dificuldade. Por essa razão, o início da campanha experimental teve um adiamento, iniciando-se apenas em Abril de 2014. Embora a cal dolomítica selecionada estivesse parcialmente carbonatada, decidiu-se usá-la para não se adiar ainda mais o início da campanha experimental.

Durante o período de pesquisa por cal dolomítica, foi possível tomar conhecimento de que em Portugal já não existem produtores artesanais deste tipo de cal. A este respeito, a explicação dada pelos antigos produtores esteve sempre relacionada com dois fatores, a sua idade avançada, que lhes dificulta a realização daquele tipo de tarefas, e a fraca solicitação, que os impossibilita de vender o seu produto e não permite obter o rendimento necessário à sua subsistência.

As argamassas descritas, ao longo deste trabalho, apresentaram resultados interessantes, principalmente no que diz respeito à sua interação com a água e às resistências à flexão e à compressão, que encontram a sua principal explicação na análise da sua microestrutura e estrutura porosa.

As argamassas de cal dolomítica revelaram uma resistência mecânica à flexão e à compressão francamente superior à das argamassas de cal calcítica e também apresentaram valores mais elevados de módulo de elasticidade, ao longo do tempo. Estes resultados sugerem que as argamassas de cal dolomítica são dotadas de uma menor capacidade para acompanhar as deformações. No que diz respeito ao comportamento face à água, as argamassas de cal calcítica apresentaram uma maior absorção capilar do que as argamassas de cal dolomítica, absorvendo maior quantidade de água e mais rapidamente do que estas últimas. Desta forma, são as argamassas dolomíticas as que apresentam o comportamento desejado, absorvendo menos água e mais lentamente do que as argamassas de cal calcítica e secando mais rapidamente do que estas últimas. De uma forma geral, verificou-se um melhor desempenho em termos mecânicos e físicos por parte das argamassas de cal dolomítica, comparativamente às argamassas de cal calcítica.

Os resultados obtidos através de DRX e ATG permitiram identificar as fases cristalinas presentes nas argamassas e pastas de cal e determinar razões de calcite/portlandite e portlandite/brucite. O conhecimento destas razões ao longo do tempo permitiu concluir que a evolução do processo de carbonatação nas argamassas e pastas de cal estudadas resultou apenas da transformação da portlandite em calcite. Nas argamassas e pastas de cal dolomítica não foi possível identificar nenhum outro produto de carbonatação, o que indica que este processo apenas se deu através da portlandite e, por essa razão o teor em brucite manteve-se igual. Comparando as razões calcite/portlandite obtidas nas pastas de cal, foi possível observar que enquanto as de cal calcítica demoram cerca de 56 dias a atingir o patamar de estabilização no processo de carbonatação, as de cal dolomítica levam cerca de 28 dias. Uma vez que continua a existir uma determinada quantidade de portlandite livre nas argamassas e pastas de cal ao fim de 180 dias, é possível que o processo de carbonatação tenha atingido aquela fase por não existir água suficiente na estrutura porosa destes materiais, necessária à ocorrência da carbonatação.

A adição de fluorite às argamassas e de halite às pastas de cal, com vista à quantificação das fases amorfas, revelou-se inadequada, visto que terão ocorrido fenómenos de solubilização ou reação da fluorite com os outros compostos.

As observações ao MEV-EDS permitiram avaliar as diferenças microestruturais ocorridas à superfície e no interior das argamassas e pastas de cal, decorrentes do processo de carbonatação. Foi possível verificar que as argamassas e pastas de cal dolomítica apresentam uma estrutura mais compacta devido à maior variedade dimensional dos seus cristais. Através da análise química elementar, confirmou-se que o processo de carbonatação se mostra mais evoluído à superfície, nas primeiras idades, progredindo depois para o interior. No caso das argamassas e pastas de cal calcítica, essa evolução e progressão do processo de carbonatação revelou ser mais eficaz do que no caso das argamassas e pastas de cal dolomítica.

As análises das pastas foram mais conclusivas do que as de argamassas, uma vez que foi eliminada a presença do agregado e por isso torna-se mais fácil observar as alterações microestruturais ocorridas ao longo do tempo. Para além disso, a reduzida dimensão dos provetes favorece o desenvolvimento do processo de carbonatação, contribuindo para a maior visibilidade das alterações que dele resultam. Desta forma, julga-se ser vantajoso combinar os estudos de argamassas de cal com os de pastas com o mesmo ligante.

De uma forma geral, considera-se que os objetivos propostos foram atingidos, contribuindo-se para um maior conhecimento a respeito das diferenças entre as argamassas de cal calcítica e de cal dolomítica. No entanto, é importante manifestar o descontentamento, no que diz respeito ao grau de carbonatação inicial da cal dolomítica, que seguramente terá condicionado os resultados, de uma forma impossível de quantificar. Deste modo, julga-se importante dar continuidade a este trabalho, focando outros aspetos, alargando ainda mais o conhecimento sobre as argamassas analisadas e, sobretudo, assegurando a disponibilidade de ligantes dolomíticos de melhor qualidade.

6.2. Desenvolvimentos futuros

Durante a realização deste trabalho, muitos foram os fatores que não foram considerados, mas que certamente originaram variações, no que diz respeito às características estudadas.

Teria sido interessante acompanhar as alterações, no que diz respeito à estrutura porosa de argamassas/pastas de cal calcítica e dolomítica, ao longo do tempo, através da técnica de porosimetria de mercúrio.

A suscetibilidade à fendilhação das argamassas influencia a sua capacidade de proteção à água, afetando também a durabilidade e o aspeto estético do próprio revestimento. Assim, teria sido interessante avaliar o desempenho das argamassas, em termos de durabilidade, através de períodos de ensaio bastante mais longos. Simultaneamente, seria importante realizar ensaios complementares, de modo a estudar o fenómeno de retração e retenção de água.

Poderia também recorrer-se ao processo de cura através de uma câmara de CO₂, com humidade controlada, de modo a favorecer uma mais rápida carbonatação e estudar a sua influência no comportamento das argamassas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano, P. A. (2005). *Caracterização de argamassas antigas*. Tese de Licenciatura em Química, Universidade de Évora.
- Alvarez, J. A. S. (2007). *Alvenarias e argamassas anteriores ao Império Romano*. 2º Congresso Nacional de Argamassas de Construção, APFAC, Lisboa.
- Arandigoyen, M., Bicer-Simsir, B., Alvarez, J. I., e Lange, D. A. (2006). Variation of microstructures with carbonation in lime and blended pastes, *Applied Surface Science*, 252(20), pp. 7562-7571.
- Arizzi, A., e Cultrone, G. (2012). The difference in behaviour between calcitic and dolomitic lime mortars set under dry conditions: The relationship between textural and physical-mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, 42(6), pp. 818-826.
- Arizzi, A., Hendrickx, R., Cultrone, G., e Van Balen, K. (2012). Differences in the rheological properties of calcitic and dolomitic lime slurries: influence of particle characteristics and practical implications in lime-based mortar manufacturing. *Materiales de Construcción*, 62(306), pp. 231–250.
- Bandi, W. R., Krapf, G. (1976). The effect of CO₂ pressure and alkali salt on the mechanism of decomposition of dolomite. *Thermochimica*, 14, pp. 221-243.
- Cahier 2669-4 (1993). *Certification CSTB des enduits monocouches d'imperméabilisation*. Centre Scientifique et Technique du Batiment, Cahiers du CSTB, 341. Paris, França.
- Carneiro, A. M. P., e Cincotto, M. A. (1999). Dosagem de argamassas através de curvas granulométricas. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. Boletim Técnico nº 237, Brasil.

- CEN (1998) EN 1015-2. Methods of test for mortar for masonry – Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars. *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (1998) EN 1015-6. Methods of test for mortars for masonry – Part 6: Determination of bulk density of fresh mortar. *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (1999) EN 1015-3. Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (1999) EN 1015-11:1999. Methods of test for mortars for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (1999) EN 1936:1999. Natural stone test method – determination of real density and apparent density, and of total and open porosity. *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (2002) EN 1015-18:2002. Methods of test for mortar for masonry – Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar. *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (2003) EN 998-1. Specification for mortar for masonry – Part 1: Rendering and plastering mortar. *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- CEN (2004) EN 14146:2004. Natural stone test methods: Determination of the dynamic modulus of elasticity (by measuring the fundamental resonance frequency). *Comité Européen de Normalisation*, Bruxelas, Bélgica.
- Chever, L., Pavía S., e Howard, R. (2010). Physical properties of magnesian lime mortars. *Materials and Structures*, 43, pp. 283-296. DOI:10.1617/s11527-009-9488-9
- Coelho, A. Z. G., Torgal, F. P., e Jalali, S. (2009). *A cal na Construção*. Tecminho, Guimarães.

- Degryse, P., Elsen, J., e Waelkens, M. (2002). Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation. *Cement and Concrete Research*, 32(9), pp. 1457-1463.
- Dedavid, B., A., Gomes, C., I., e Machado, G. (2007). *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras*. EDIPUCRS. Porto Alegre, Brasil.
- Dheilly, R. M., Bouguerra, A., Beaudoin, B., Tudo, J., e Queneudec, M. (1999). Hydromagnesite development in magnesian lime mortars. *Materials Science and Engineering*, A268, pp. 127-131.
- Duarte, C. (2007). Argamassas, ano 10000. Argamassas para a reabilitação, Humidade em construções antigas. *Revista Pedra & Cal*. GECORPA, Lisboa. 35, p 2.
- Dullien F. A. L, El-Sayed, M.S., e Batra, V. K. (1977). Rate of capillary rise in porous media with nonuniform pores. *Journal of Colloid and Interface Science*, 60, pp. 497–506.
- Dullien, F. A. L. (1979). *Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press, Londres, Reino Unido.
- Elert, K., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E. S., Hansen, E. e Cazallo, O. (2002). Lime mortars for the conservation of historic buildings. *Studies in Conservation*, 47, pp. 62–75.
- Földvári, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Geological Institute of Hungary, Budapeste, Hungria.
- Freitas, V. P., Torres, M. I., e Guimarães, A. S. (2008). *Humidade Ascensional*. FEUP edições, Porto. 116p.
- Grilo, J., Faria, P., Veiga, R., Santos-Silva, A., Silva, V., e Velosa, A. (2014). New Natural Hydraulic Lime mortars – Physical and microstructural properties in different curing conditions. *Construction and Building Materials*, 54, pp. 378-384.

- Hartshorn, H. (2012). *Dolomitic Lime Mortars: carbonation complications and susceptibility to acidic sulfates*. Tese de Mestrado em Preservação da História, Universidade de Columbia, Estados Unidos. 193 pp.
- Haul, R. A. W. e Heystek, H. (1952). Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. *American Mineralogist*, 37, pp. 166-179.
- Hughes, J., e Válek J. (2003). *Mortars in historical buildings. A review of the conservation, technical and scientific literature*. Technical Conservation, Research and Education Division – Historic Scotland. Edinburgh, Scotland.
- Juvekar, V. A., e Sharma, M. M. (1973). Absorption of CO₂ in a Suspension of Lime. *Chemical Engineering Science*, 28, pp. 825-837.
- Kingery, W. D., Vandiver, P. B., e Prickett, M. (1988). The beginnings of pyrotechnology, Part II: Production and use of lime and gypsum plaster in the pre-pottery neolithic Near East. *Journal of Field Archaeology*, 15, pp. 219-244.
- Klein, C., e Dutrow, B. (2012). *Manual de Ciências dos Minerais*. 23ª Edição, Bookman. Porto Alegre, Brasil. 706p.
- Kniess, C. T., Lima, J. C. e Prates, P. B. (2012). *The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method. Sintering - Methods and Products*. Intech, Rijeka, Croácia. 316p.
- Lanas, J., e Alvarez, J. I. (2003). Masonry repair lime-based mortars: factors affecting the mechanical behaviour. *Cement and Concrete Research*, 33(11), pp. 1867-1876.
- Lanas, J., Pérez Bernal, J. L., Bello, M. A., e Alvarez Galindo, J. I. (2004). Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 34(12), pp. 2191-2201.
- Lanas, J., Pérez Bernal, J. L., Bello, M. A., Alvarez, J. I. (2006). Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 951-960.

- Maravelaki-Kalaitzaki, P., Bakolas, A., e Moropoulou, A. (2003). Physico-chemical study of Cretan ancient mortars. *Cement and Concrete Research*, 33, pp. 651-661.
- Margalha, M. G., Veiga, M. R., e Brito, J. (2006). Algumas vantagens do uso da cal em pasta em revestimentos. In Patorreb. *2º Encontro de Patologia e Reabilitação de Edifícios*, Porto.
- Margalha, G., Veiga, R. e Brito, J. (2007). *Influência das areias na qualidade de argamassas de cal aérea*. 2º Congresso Nacional de argamassas de construção, APFAC, Lisboa.
- Margalha, M. G. (2011). *Argamassas*. Documento de apoio às aulas de Conservação e Recuperação do Património. Universidade de Évora.
- Meng, B. (1994). Calculation of moisture transport coefficients on the basis of relevant pore structure parameters. *Materials and Structures*, 27(3), pp. 125-134.
- Moorehead, D. R. (1986). Cementation by the carbonation of hydrated lime. *Cement Concrete Research*, 16, pp. 700-708.
- NP (1999) EN 933-2. *Ensaio para determinação das características geométricas dos agregados – Parte 2: Determinação da distribuição granulométrica, peneiros de ensaio, dimensão nominal das aberturas*. Instituto Português da Qualidade. Caparica.
- NP (2000) EN 933-1. *Ensaio das propriedades geométricas dos agregados – Parte 1: Análise granulométrica, método de peneiração*. Instituto Português da Qualidade. Caparica.
- NP (2011) EN 459-1. *Cal de construção – Parte 1: Definições, especificações e critérios de conformidade*. Instituto Português da Qualidade. Caparica.
- Padilha, A. F. (2000). *Materiais de engenharia*. Hemus Editora, Curitiba, Brasil.
- Pavía, S., Fitzgerald, B., e Howard, R. (2005). Evaluation of Properties of Magnesian Lime Mortar. *Structural Studies, Repair and Maintenance of Heritage Architecture IX*, WIT Press, 83, pp. 375-384.

- Pimenta, P. C. (2014). *Argamassas de Cal Aérea e Terra Caulínica*. Tese Mestrado em Engenharia Civil. Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 215p.
- Rago, F. e Cincotto, M. A. (1999). *Influência do tipo de cal hidratada na reologia das pastas*. Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo. Boletim Técnico nº 233.
- Rato, V. N. P. M. (2006). *Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 316p.
- Ribeiro, L. C., e Lopes, R. P. (2007). *As argamassas na antiguidade Greco-Romana: usos, definições e traduções*. 2º Congresso Português de argamassa de construção, APFAC, Lisboa.
- RILEM (1980). *Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods*. Test nº. II.5 – Evaporation Curve. Materials and Structures. 75, pp. 175–253.
- Rodrigues, P. F. (2003). Estudo comparativo de diferentes argamassas tradicionais de cal aérea e areia. In FEUP, 2003. PATORREB 2003 – 1º Encontro Nacional sobre *Patologia e Reabilitação de edifícios*. Porto. 81-87.
- Rodrigues, M. P. (2004). *Argamassas de revestimento para alvenarias antigas. Contribuição para o estudo da influência dos ligantes*. Tese Doutoramento em Engenharia Civil. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. 523p.
- Seeley, N. J. (2000). Magnesian and Dolomitic Lime Mortars in Building Conservation. *Journal of Architectural Conservation*, 6(2), pp. 21-29.
- Silva, P., Bucea, L., Moorehead, D., e Sirivatnanon V. (2006). Calcium carbonate binders: kinetics, strength and microstructure. *Cement and Concrete Composites*, 28, pp. 613-620.
- Silva, A. S. (2015). A química e a caracterização de argamassas antigas. *Química. Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 137, pp. 37.

- Sousa, V., Pereira, F. D., e Brito, J. (2005). Rebocos Tradicionais: Principais Causas de Degradação. *Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho*. 23, pp. 5-18.
- Sousa Coutinho, A. (1988). *Fabrico e propriedades do betão*. LNEC, Vol. I. Lisboa.
- Thomson, M. (2005). *Why is types hydrated lime special?* International Building Lime Symposium, Florida, Estados Unidos.
- Van Balen, K. e Van Gemert, D. (1994). Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures*, 27(7), pp. 393-398.
- Veiga, M. R. e Faria, P. (1990). *Revestimentos de ligantes minerais e mistos com base em cimento, cal e resina sintética*. In Lisboa: LNEC, Curso de Especialização sobre Revestimentos de Paredes – 1º Módulo. LNEC Portugal, Novembro 1990. Pp. 40-173.
- Veiga, M. R. (2003). *Argamassas para revestimento de paredes de edifícios antigos. Características e campo de aplicação de algumas formulações correntes*. Actas do 3º ENCORE, Encontro sobre Conservação e Reabilitação de Edifícios. LNEC. Lisboa.
- Veiga, M. R., Fragata, A., Velosa, A. L., Magalhães, A. C., e Margalha, G. (2010). Lime-based mortars: Viability for use as substitution renders in historical buildings. *International Journal of Architectural Heritage*, 4, pp. 177-195.
- Washburn, E. W. (1921). Note on a Method Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 7(4), pp. 115-116.
- Webb, P. A. (2001). *An Introduction to the Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis on Reduction and Presentation of Experimental Data*. Micromeritics Instrument®, Norcross, Estados Unidos. 23p.
- Zacharopoulou, G. (1998). The renaissance of lime based mortar technology. An appraisal of a bibliographical study. *Compatible Materials for the protection of European Cultural Heritage*, 55. Atenas, Grécia.

8. ANEXOS

Anexo I – Fichas técnicas dos materiais utilizados

A - Declaração de desempenho da areia grosseira (APAS 12)

B - Ficha técnica da areia grosseira (APAS 12)

C - Declaração de desempenho da areia média (APAS 20)

D - Ficha técnica da areia média (APAS 20)

E - Declaração de desempenho da areia fina (APAS 30)

F - Ficha técnica da areia fina (APAS 30)

G - Ficha técnica da cal calcítica

H - Declaração de conformidade da cal dolomítica

I - Ficha técnica da cal dolomítica

A - Declaração de desempenho da areia grosseira (APAS 12)**DECLARAÇÃO DE DESEMPENHO**

Nº 6/2013

1. Código de identificação único do produto-tipo: **Agregado 0/2**
2. Número do tipo, do lote ou da série, ou quaisquer outros elementos que permitam a identificação do produto de construção, nos termos do nº 4 do artigo 11º: **Refª APAS 12 (registo na guia de remessa)**
3. Utilização ou utilizações previstas do produto de construção, de acordo com a especificação técnica harmonizada aplicável, tal como previsto pelo fabricante: **NP EN 13139:2005; NP EN 13139:2005/AC:2010 (agregado para argamassas).**
4. Nome, designação comercial ou marca comercial registada e endereço de contacto do fabricante, nos termos do nº 5 do artigo 11º:
Areipor - Areias Portuguesas, Lda. Rua da Alameda, Ap 755 - 2671-601 Bucelas
E-mail: geral@areipor.mail.pt Telefone: 21 968 80 10 Fax: 21 968 80 19
5. Sistema ou sistemas de avaliação e verificação da regularidade do desempenho do produto de construção tal como previsto no anexo V:
Sistema de avaliação 2+
6. No caso de uma declaração de desempenho relativa a um produto de construção abrangido por uma norma harmonizada:
E.I.C. - Empresa Internacional de Certificação, organismo notificado, nº 1515, realizou a inspeção inicial e o acompanhamento, apreciação e aprovação contínuos do controlo da produção em fábrica, no âmbito do sistema 2+, e emitiu o certificado de conformidade do controlo da produção em fábrica, nº 1515-CPD-0205 de 30 de maio de 2013 e válido desde que não se alterem significativamente as condições definidas nas normas harmonizadas ou as condições de fabrico e do controlo de produção em fábrica.
7. Desempenho declarado

Características	Desempenho	Norma harmonizada
Dimensão Nominal - Tamanho das partículas	0/2	NP EN 13139:2005 NP EN 13139:2005/AC:2010
Descrição petrográfica	Areia quartzosa com dureza elevada. Elemento rolado de forma alongada, textura granoblástica, poligonal e heterogranular constituída por Quartzo, Zircão e Turmalina.	
Teor de finos	Categoria 1	
Massa Volúmica*	$\rho_a = 2,69$; $\rho_{rd} = 2,67$; $\rho_{ssd} = 2,68$	
Absorção de água*	0,3%	
Teor de cloretos	< 0,01%	
Teor de enxofre total	< 0,1%	
Teor de húmus	Mais claro que padrão	

Notas: Resultados que não constam, não foram realizados ou não solicitados.
A origem dos valores dos ensaios químicos são da responsabilidade do produtor da matéria-prima.
* Propriedades determinadas em agregado com a mesma origem (agregado 0/2 "APAS 20")

8. O desempenho do produto identificado nos pontos 1 e 2 é conforme com o desempenho declarado no ponto 7.
A presente declaração de desempenho é emitida sob a exclusiva responsabilidade do fabricante identificado no ponto 4.
Assinado por e em nome do fabricante por:

Vítor Mordido, Responsável pelo Sistema de Controlo em Fábrica


 (assinatura)

Bucelas, 17 fevereiro 2014

B – Ficha técnica da areia grosseira (APAS 12)

PRODUTO - AREIA

N/REF^a APAS 12

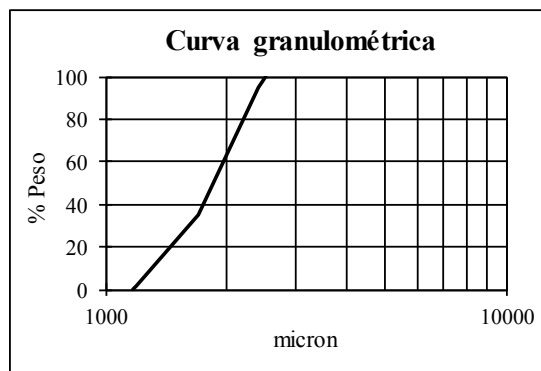
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Perda ao rubro	0.25 %
Densidade aparente	1.52 g/cm ³
Densidade real	2.61 g/cm ³
Dureza	6 mohs
pH	7
Diâmetro médio	1870 micron

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Sílica	96.0 ± 3%
Alumina	1.50 ± 0,5%
Óxido de ferro	0.10 ± 0,05%
Óxido de potássio	0.10 ± 0,05%
Óxido de sódio	0.02 ± 0,005%
Óxido de cálcio	0.01 ± 0,005%
Óxido de magnésio	0.01 ± 0,005%

MICRON	% PESO
2400	5.0 ± 3%
1700	60.0 ± 10%
1200	33.0 ± 10%
< 1200	2.0 ± 1%



EMPRESA CERTIFICADA

eic**ISO 9001**certificação
acreditada
IFAC

O TÉCNICO RESPONSÁVEL

VITOR MORDIDO

ENG^o QUÍMICO

C - Declaração de desempenho da areia média (APAS 20)

1515-CPD-0205



13

DECLARAÇÃO DE DESEMPENHO

Nº 10/2013

1. Código de identificação único do produto-tipo: **Agregado 0/2**
2. Número do tipo, do lote ou da série, ou quaisquer outros elementos que permitam a identificação do produto de construção, nos termos do nº 4 do artigo 11º: **Refª APAS 20 (registo na guia de remessa)**
3. Utilização ou utilizações previstas do produto de construção, de acordo com a especificação técnica harmonizada aplicável, tal como previsto pelo fabricante: **NP EN 13139:2005; NP EN 13139:2005/AC:2010 (agregado para argamassas).**
4. Nome, designação comercial ou marca comercial registada e endereço de contacto do fabricante, nos termos do nº 5 do artigo 11º: **Areipor - Areias Portuguesas, Lda. Rua da Alameda, Ap 755 - 2671-601 Bucelas**
E-mail: geral@areipor.mail.pt Telefone: 21 968 80 10 Fax: 21 968 80 19
5. Sistema ou sistemas de avaliação e verificação da regularidade do desempenho do produto de construção tal como previsto no anexo V: **Sistema de avaliação 2+**
6. No caso de uma declaração de desempenho relativa a um produto de construção abrangido por uma norma harmonizada:
E.I.C. - Empresa Internacional de Certificação, organismo notificado, nº 1515, realizou a inspeção inicial e o acompanhamento, apreciação e aprovação contínuos do controlo da produção em fábrica, no âmbito do sistema 2+, e emitiu o certificado de conformidade do controlo da produção em fábrica, nº 1515-CPD-0205 de 30 de maio de 2013 e válido desde que não se alterem significativamente as condições definidas nas normas harmonizadas ou as condições de fabrico e do controlo de produção em fábrica.
7. Desempenho declarado

Características	Desempenho	Norma harmonizada
Dimensão Nominal - Tamanho das partículas	0/2	NP EN 13139:2005 NP EN 13139:2005/AC:2010
Descrição petrográfica	Areia quartzosa com dureza elevada. Elemento rolado de forma alongada, textura granoblástica, poligonal e heterogranular constituída por Quartzo, Zircão e Turmalina.	
Teor de finos	Categoria 1	
Massa Volúmica	$\rho_a = 2,69$; $\rho_{rd} = 2,67$; $\rho_{ssd} = 2,68$	
Absorção de água	0,3%	
Teor de cloretos	< 0,01%	
Teor de enxofre total	< 0,1%	
Teor de húmus	Mais claro que padrão	

Notas: Resultados que não constam, não foram realizados ou não solicitados.
A origem dos valores dos ensaios químicos são da responsabilidade do produtor da matéria-prima.

8. O desempenho do produto identificado nos pontos 1 e 2 é conforme com o desempenho declarado no ponto 7.
- A presente declaração de desempenho é emitida sob a exclusiva responsabilidade do fabricante identificado no ponto 4.
Assinado por e em nome do fabricante por:

Vitor Mordido, Responsável pelo Sistema de Controlo em Fábrica

(assinatura)

Bucelas, 17 fevereiro 2014

D - Ficha técnica da areia média (APAS 20)

PRODUTO - AREIA

N/REF^a APAS 20

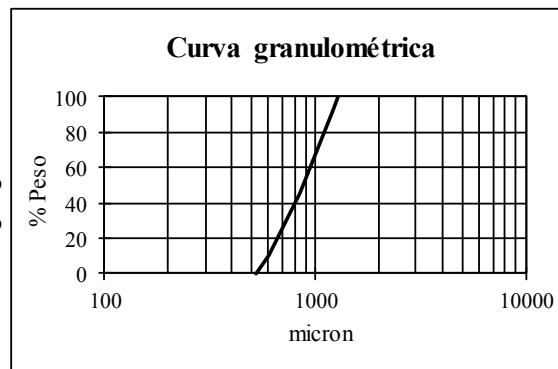
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Perda ao rubro	0.25 %
Densidade aparente	1.52 g/cm ³
Densidade real	2.61 g/cm ³
Dureza	6 mohs
pH	7
Diâmetro médio	880 micron

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Sílica	96.0 ± 3%
Alumina	1.50 ± 0,5%
Óxido de ferro	0.10 ± 0,05%
Óxido de potássio	0.10 ± 0,05%
Óxido de sódio	0.02 ± 0,005%
Óxido de cálcio	0.01 ± 0,005%
Óxido de magnésio	0.01 ± 0,005%

MICRON	% PESO
1200	8.0 ± 5%
850	47.0 ± 10%
600	35.0 ± 10%
< 600	10.0 ± 5%



O TÉCNICO RESPONSÁVEL

VITOR MORDIDO
ENG.º QUÍMICO

E - Declaração de desempenho da areia fina (APAS 30)

1515-CPD-0205



13

DECLARAÇÃO DE DESEMPENHO

Nº 5/2013

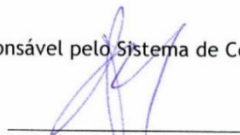
- Código de identificação único do produto-tipo: **Agregado 0/1**
- Número do tipo, do lote ou da série, ou quaisquer outros elementos que permitam a identificação do produto de construção, nos termos do nº 4 do artigo 11º: **Refª APAS 30 (registo na guia de remessa)**
- Utilização ou utilizações previstas do produto de construção, de acordo com a especificação técnica harmonizada aplicável, tal como previsto pelo fabricante: **NP EN 13139:2005; NP EN 13139:2005/AC:2010 (agregado para argamassas).**
- Nome, designação comercial ou marca comercial registada e endereço de contacto do fabricante, nos termos do nº 5 do artigo 11º: **Areipor - Areias Portuguesas, Lda. Rua da Alameda, Ap 755 - 2671-601 Bucelas**
E-mail: geral@areipor.mail.pt Telefone: 21 968 80 10 Fax: 21 968 80 19
- Sistema ou sistemas de avaliação e verificação da regularidade do desempenho do produto de construção tal como previsto no anexo V: **Sistema de avaliação 2+**
- No caso de uma declaração de desempenho relativa a um produto de construção abrangido por uma norma harmonizada:
E.I.C. - Empresa Internacional de Certificação, organismo notificado, nº 1515, realizou a inspeção inicial e o acompanhamento, apreciação e aprovação contínuos do controlo da produção em fábrica, no âmbito do sistema 2+, e emitiu o certificado de conformidade do controlo da produção em fábrica, nº 1515-CPD-0205 de 30 de maio de 2013 e válido desde que não se alterem significativamente as condições definidas nas normas harmonizadas ou as condições de fabrico e do controlo de produção em fábrica.
- Desempenho declarado

Características	Desempenho	Norma harmonizada
Dimensão Nominal - Tamanho das partículas	0/1	NP EN 13139:2005 NP EN 13139:2005/AC:2010
Descrição petrográfica	Areia quartzosa com dureza elevada. Elemento rolado de forma alongada, textura granoblástica, poligonal e heterogranular constituída por Quartzo, Zircão e Turmalina.	
Teor de finos	Categoria 1	
Massa Volúmica*	$\rho_a = 2,69$; $\rho_{rd} = 2,67$; $\rho_{ssd} = 2,68$	
Absorção de água*	0,3%	
Teor de cloretos	< 0,01%	
Teor de enxofre total	< 0,1%	
Teor de húmus	Mais claro que padrão	

Notas: Resultados que não constam, não foram realizados ou não solicitados.
A origem dos valores dos ensaios químicos são da responsabilidade do produtor da matéria-prima.
* Propriedades determinadas em agregado com a mesma origem (agregado 0/2 "APAS 20")

- O desempenho do produto identificado nos pontos 1 e 2 é conforme com o desempenho declarado no ponto 7.
A presente declaração de desempenho é emitida sob a exclusiva responsabilidade do fabricante identificado no ponto 4.
Assinado por e em nome do fabricante por:

Vítor Mordido, Responsável pelo Sistema de Controlo em Fábrica


 (assinatura)

Bucelas, 17 fevereiro 2014

F - Ficha técnica da areia fina (APAS 30)

PRODUTO - AREIA

N/REF^a APAS 30

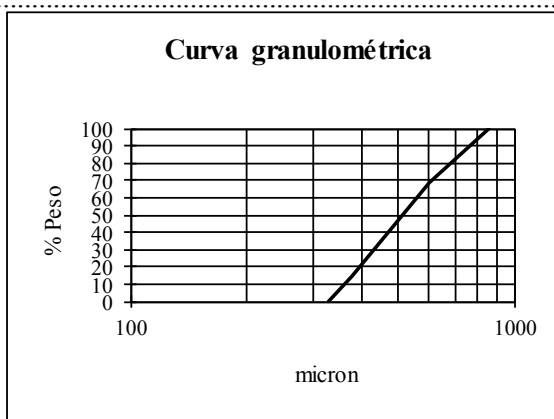
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Perda ao rubro	0.25 %
Densidade aparente	1.51 g/cm ³
Densidade real	2.61 g/cm ³
Dureza	5 mohs
pH	7
Diâmetro médio	520 micron

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Sílica	96.0 ± 3%
Alumina	1.50 ± 0,3%
Óxido de ferro	0.10 ± 0,03%
Óxido de potássio	0.10 ± 0,05%
Óxido de sódio	0.02 ± 0,005%
Óxido de cálcio	0.01 ± 0,005%
Óxido de magnésio	0.01 ± 0,005%

MICRON	% PESO
850	1.0 ± 1%
600	30.0 ± 10%
425	54.0 ± 10%
< 425	15.0 ± 5%



O TÉCNICO RESPONSÁVEL

VITOR MORDIDO
ENG^o QUÍMICO

G - Ficha técnica da cal calcítica



Granulometria:	
Retido a 125 microns	≤ 0%.
Teor em Água livre	≤ 1%.
Estabilidade (expansão)	≤ 0,2%.
Teor em Ca(OH)₂	≥ 93%.
Teor em MgO	≤ 3%.
Densidade aparente na ordem de 0,5.	

LUSICAL

F.P. 351 - CH 01 B - 06 / 2010



Lusical H100

DESCRIÇÃO

A Lusical H100 é uma cal de construção utilizada como ligante, individual ou incorporada nas misturas formuladas. É aplicada principalmente nos rebocos, e numa forma geral na construção civil.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS e QUÍMICAS

Determinadas pelos métodos Laboratório Grupo em conformidade com os modos operatórios normalizados

Nos produtos formulados,

- a granulometria da Lusical H100 otimiza a eficácia do produto acabado.
- sua brancura garante uma qualidade constante dos rebocos.
- seu forte teor em hidróxido de cálcio dá ao reboco a trabalhabilidade e sua permeabilidade ao ar

DOSAGEM e APLICAÇÃO

A Lusical H100 é entregue sob a forma pulverulenta. Sua dosagem é feita a partir do silo de armazenamento.

Ela é extraída do silo com a ajuda de equipamentos de descolmatação como fundos vibrantes, canhões de ar, ou desagregadores rotativos.

O produto é transportado por parafusos sem fim.

Os materiais de dosagem devem ter em conta as características físicas do produto - densidade, fluidez - respondendo às exigências de precisão requeridas.

CONDICIONAMENTO

Entregue em saco, big-bag e em cisterna, a Lusical H100 é armazenada em silos estanques.

DADOS de SEGURANÇA

Ficha de segurança: Hidróxido de Cálcio.



O produtor garante que todas as diligências são efectuadas para o respeito dos critérios definidos. No entanto, trata-se de produtos naturais que podem apresentar ligeiras variações nas características físico-químicas sem incidência notável sobre a qualidade do produto



01- 06-2010

Valverde—2025-201 Alcanede - Portugal
 Telefone (+351)243 409 040: - Fax (+351) 243 400 474—E-mail: info.lusical@lhoist.com

H - Declaração de conformidade da cal dolomítica



Ctra. Almendralejo ,s/n
Santa Marta de los Barros (Badajoz)


DECLARACIÓN DE CONFORMIDAD

De acuerdo con las disposiciones adoptadas en la Directiva de Productos de la Construcción, DPC, (89/106/CEE), declaramos bajo nuestra exclusiva responsabilidad que la CAL AÉREA DOLOMÍTICA TOTALEMENTE HIDRATADA, fabricada por CalciCal, EN 459-1 DL 80-S2, cumple con las disposiciones y características de aplicación estipuladas en la norma UNE-EN 459-1:2.002, así como con aquellas normas y procedimientos referenciados en la misma, fundamentalmente, con la evaluación de conformidad descrita en esta norma europea.


Los valores de las características relacionadas en esta declaración se encuentran recogidas en los documentos comerciales de información del mercado CE que acompaña a cada producto.

Cualquier modificación posterior o uso no especificado de este producto, invalida la presente declaración de conformidad.

Santa Marta de los Barros a 1 de junio de 2.012
Nombre de la empresa: Hermanos Cansado Trigo, C.B. – E- 06.622.120
Fecha y sello:

**FABRICA DE CAL VIVA Y APAGADA**
Ctra. Almendralejo, s/n.
Telf.: 924 690 193
Móvil: 637 082 91e - 678 263 887
06150 SANTA MARTA (Badajoz)

La certificación del control de producción implantado en CALCICAL ha sido realizada por:

Entidad Certificadora
**AIDICO**
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE LA CONSTRUCCIÓN

I - Ficha técnica da cal dolomítica




Fábrica: Ctra. Almendralejo, s/n
Oficina: C / Fdo. Pérez Marqués, 22
06150 - Santa Marta de los Barros
(Badajoz - España) - web: calcical.com

Ficha Técnica

Identificación

Cal Aérea Hidratada DL-80-S2
Nombre común: Cal Apagada
Denominación Normalizada: DL-80-S2
Estado Físico: Polvo fino
Fabricado en: Santa Marta de los Barros (Badajoz)

Constituyentes

Sustancia de dos componentes, CaO y Mg(OH)₂, procedentes de la materia prima caliza dolomítica.
Producto natural obtenido por la mezcla de caliza dolomítica y agua.

Propiedades genéricas

Aspecto: Polvo Beig
T^a de descomposición: 970°C

Empaque

Envases: Saco de Plástico
Capacidad: ± 20 Kg
Modalidad de Carga: Paletizada

Características Químicas UNE-EN 459-2:2002

% Óxido de Calcio (CaO)(exento de agua):	49.7
% Oxido de Magnesio (MgO)(exento de agua):	35.7
% CaO +%MgO (exento de agua):	85.4
% CO ₂ :	2.6
% PPC:	28.8

Propiedades Físicas UNE-EN 459-2:2002

Granulometría:

Retenido a 200 µ:	21.3%
Retenido a 90 µ:	27.3%

Estabilidad de volumen: No se observa la formación de pústulas y alvéolos, ni desintegración.

CAL AÉREA DOLOMÍTICA TOTALMENTE
HIDRATADA DL-80-S2

De acuerdo con las disposiciones acordadas en la Directiva de Productos de la Construcción, DPC (89/106/CEE), declaramos bajo nuestra exclusiva responsabilidad, que la Cal Aérea Dolomítica Hidratada fabricada por CALCICAL, EN 459-1 DL 80-S2, cumple con las disposiciones y características de aplicación estipuladas en la norma UNE-EN 459-1:2002, así como en aquellas normas y

Entidad Certificadora



INSTITUTO TECNOLÓGICO

Anexo II – Análise granulométrica das areias e respetiva mistura

Dimensão das partículas (mm)	Material retido (%)			
	Areia grosseira	Areia média	Areia fina	Mistura de areias
> 4	0,00	0,00	0,00	0,00
2,83 - 4	0,00	0,00	0,00	0,00
2 - 2,83	7,08	0,00	0,00	2,19
1,6 - 2	35,18	0,04	0,00	11,06
1 - 1,6	54,86	39,15	0,07	30,95
0,850 - 1	1,88	37,44	3,05	14,18
0,500 - 0,850	0,88	21,34	61,19	32,29
0,425 - 0,500	0,03	1,17	20,33	5,50
0,250 - 0,425	0,03	0,77	13,69	3,55
0,177-0,250	0,02	0,05	1,13	0,20
0,125 - 0,177	0,02	0,02	0,50	0,11
0,106 - 0,125	0,01	0,00	0,02	0,00
0,063 - 0,106	0,01	0,01	0,01	0,01
< 0,063	0,00	0,00	0,00	0,00

Anexo III – Curvas de absorção de água por capilaridade e de secagem

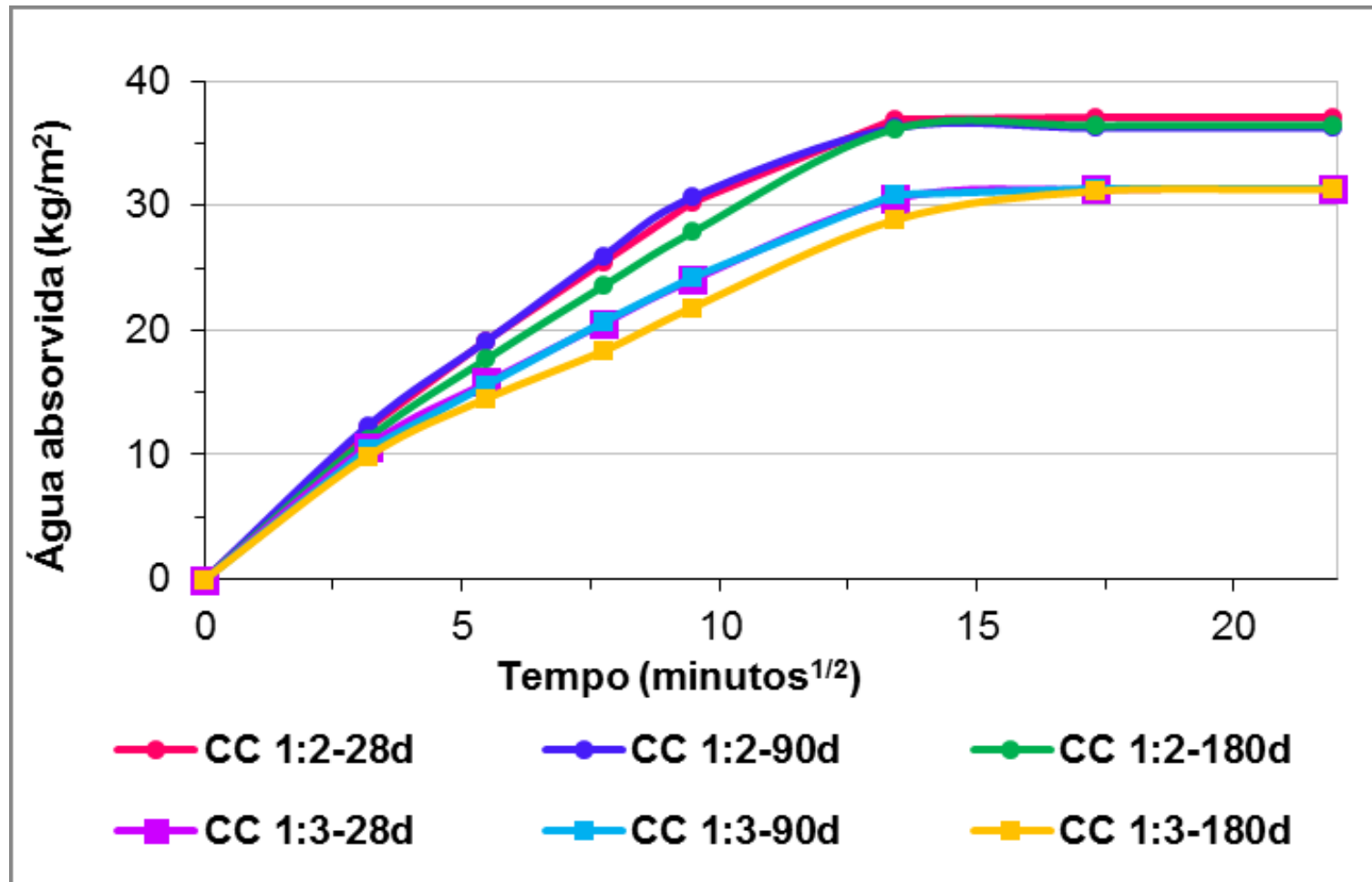
A – Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas CC, ao longo do tempo

B – Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas CD, ao longo do tempo

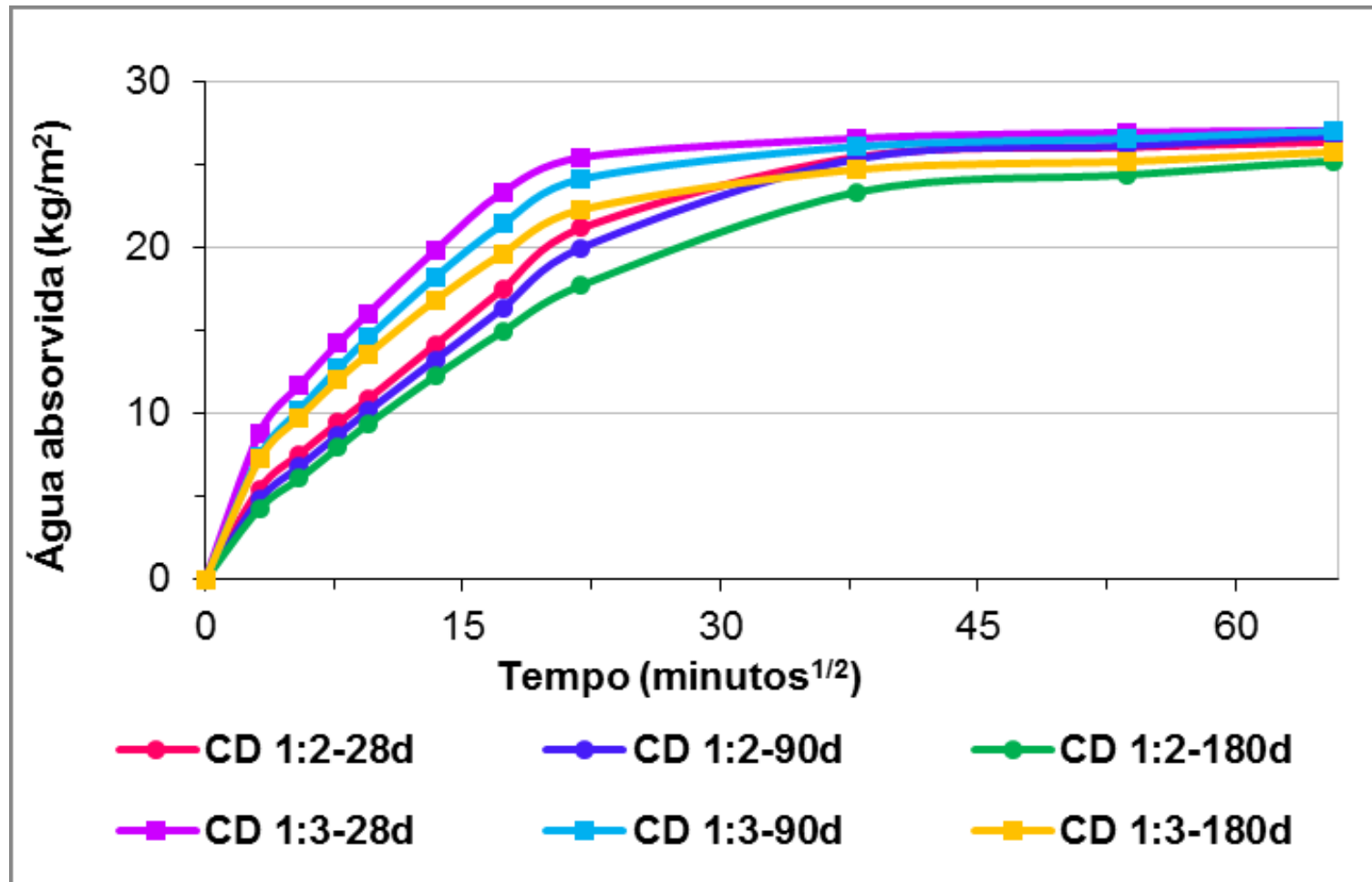
C – Curvas de secagem das argamassas CC, ao longo do tempo

D – Curvas de secagem das argamassas CD, ao longo do tempo

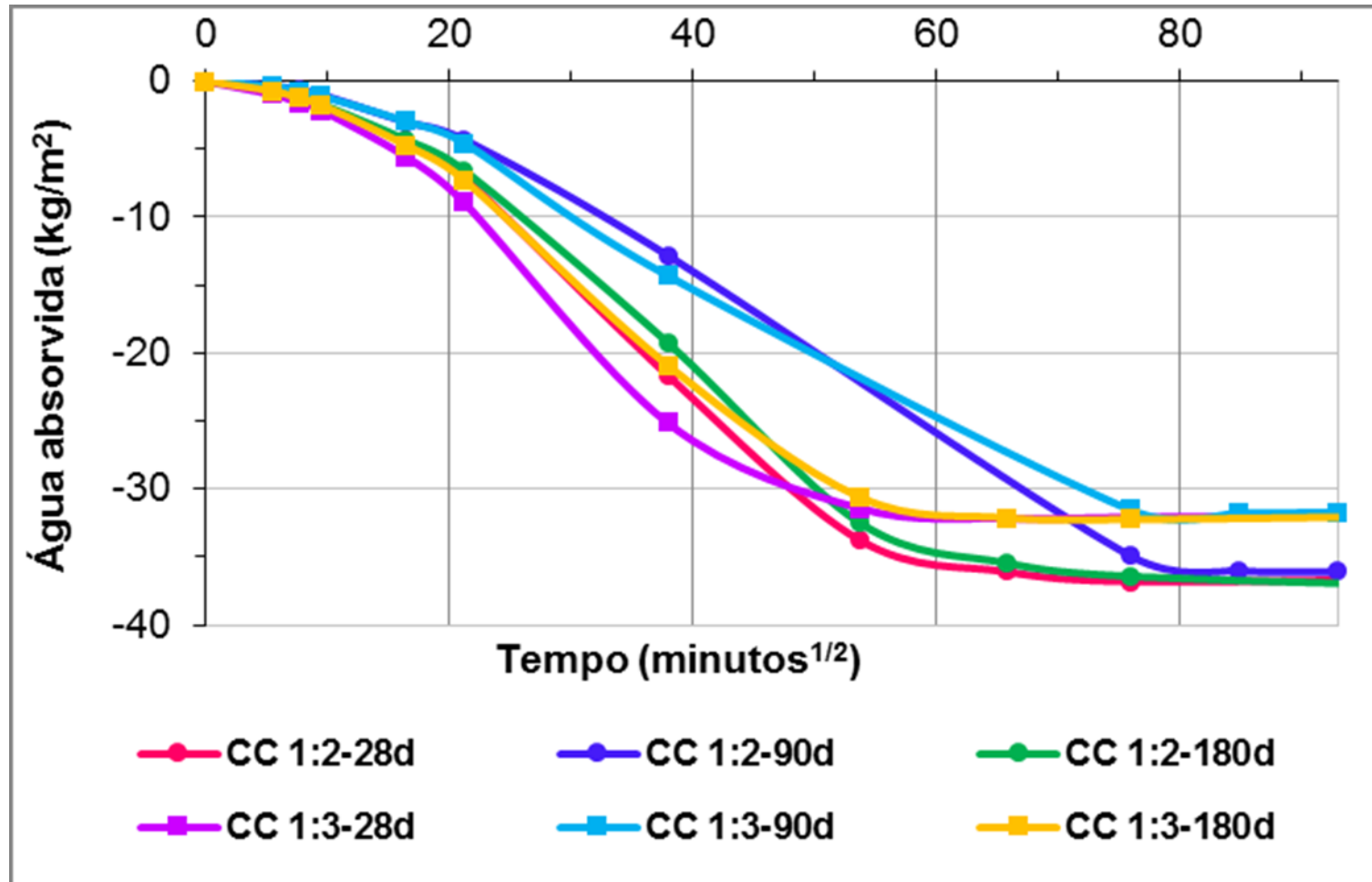
A – Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas CC, ao longo do tempo



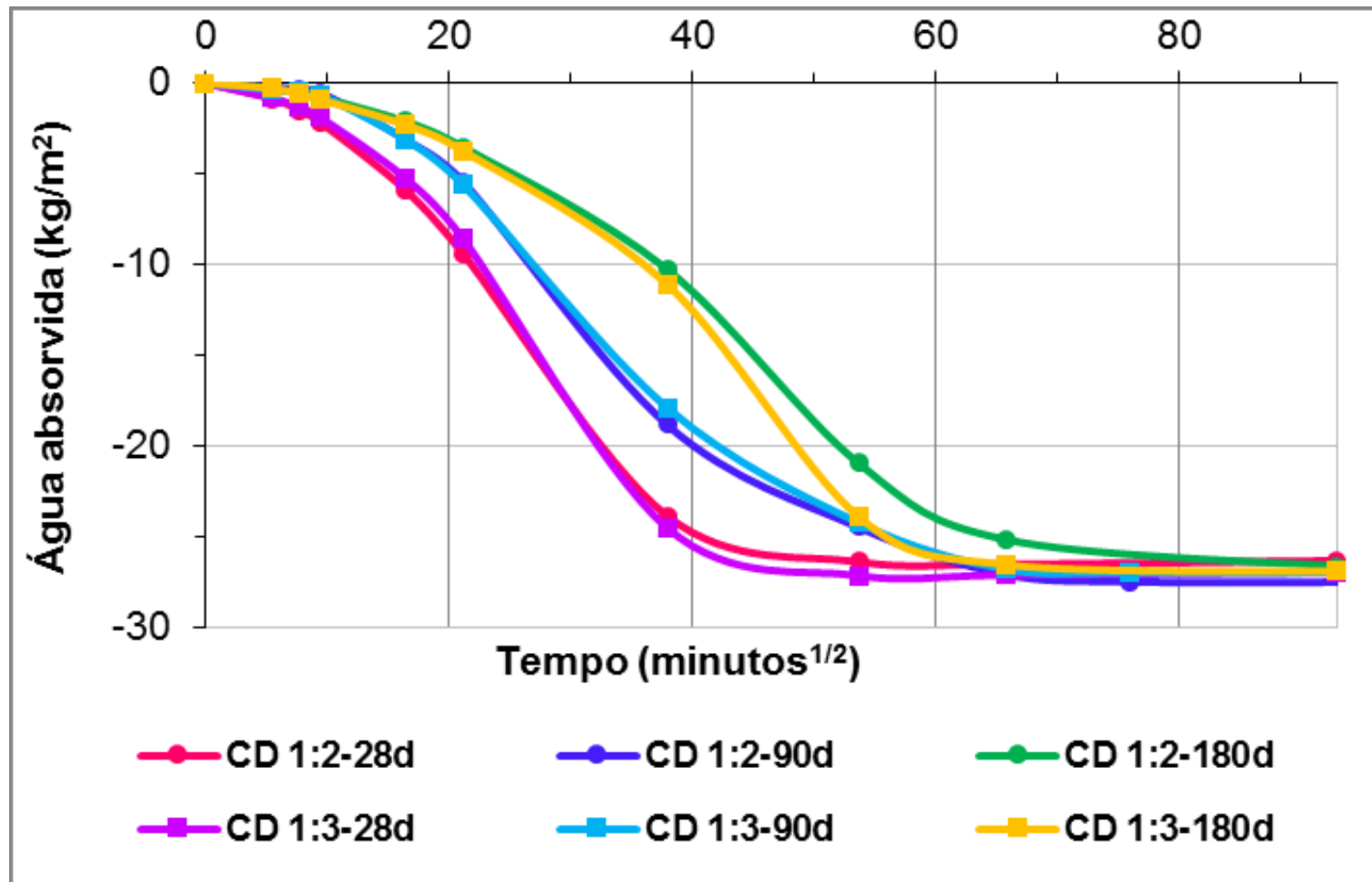
B – Curvas de absorção de água por capilaridade das argamassas CD, ao longo do tempo



C – Curvas de secagem das argamassas CC, ao longo do tempo



D – Curvas de secagem das argamassas CD, ao longo do tempo



Anexo IV – Registos de DRX

A - Difractogramas das cais

B - Evolução da fração global (FG) das argamassas CC 1:2, ao longo do tempo

C - Evolução da fração global (FG) das argamassas CC 1:3, ao longo do tempo

D - Evolução da fração fina (FF) das argamassas CC 1:2, ao longo do tempo

E - Evolução da fração fina (FF) das argamassas CC 1:3, ao longo do tempo

F - Evolução da fração global (FG) das argamassas CD 1:2, ao longo do tempo

G - Evolução da fração global (FG) das argamassas CD 1:3, ao longo do tempo

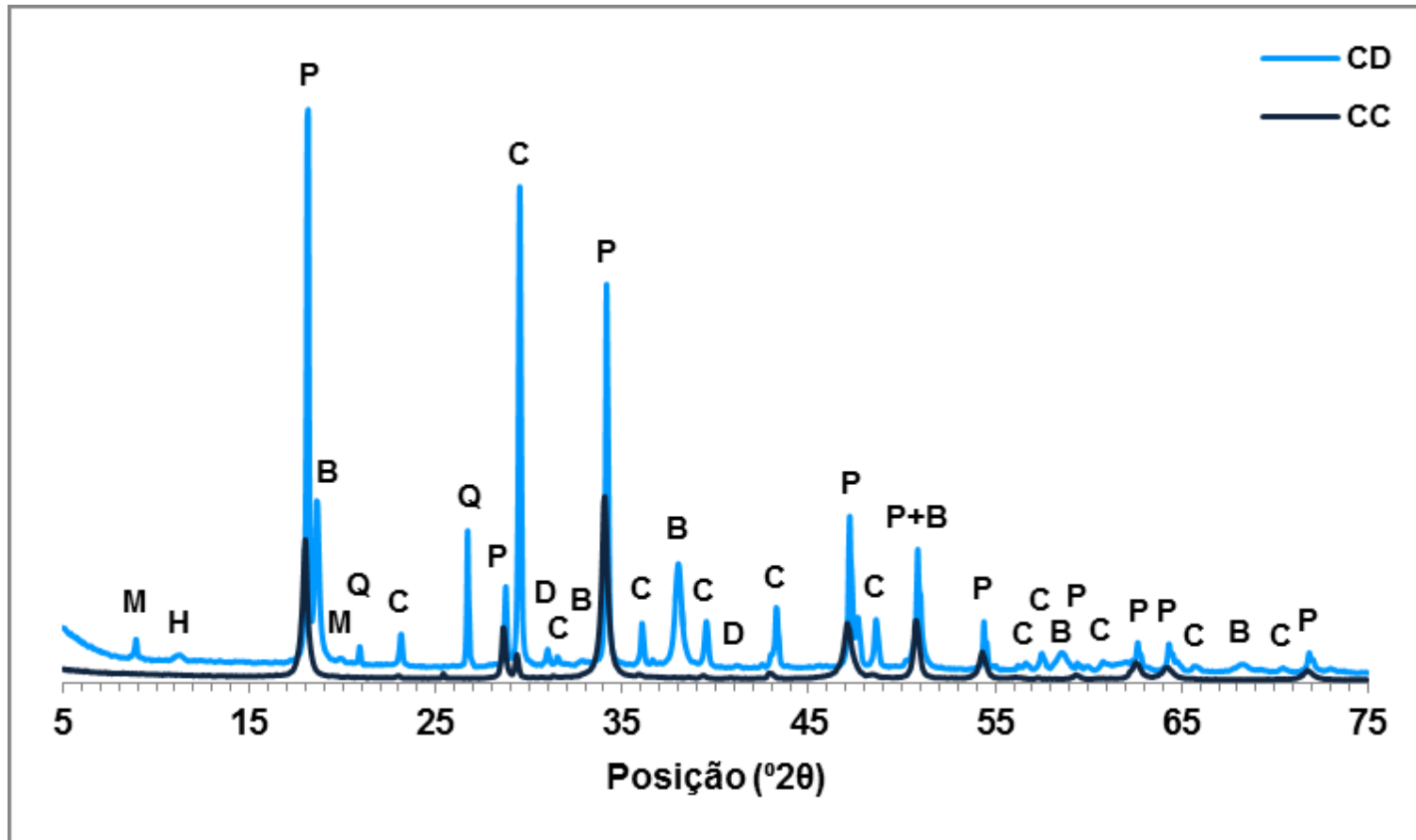
H - Evolução da fração fina (FF) das argamassas CD 1:2, ao longo do tempo

I - Evolução da fração fina (FF) das argamassas CD 1:3, ao longo do tempo

J - Evolução das pastas de cal CC, ao longo do tempo

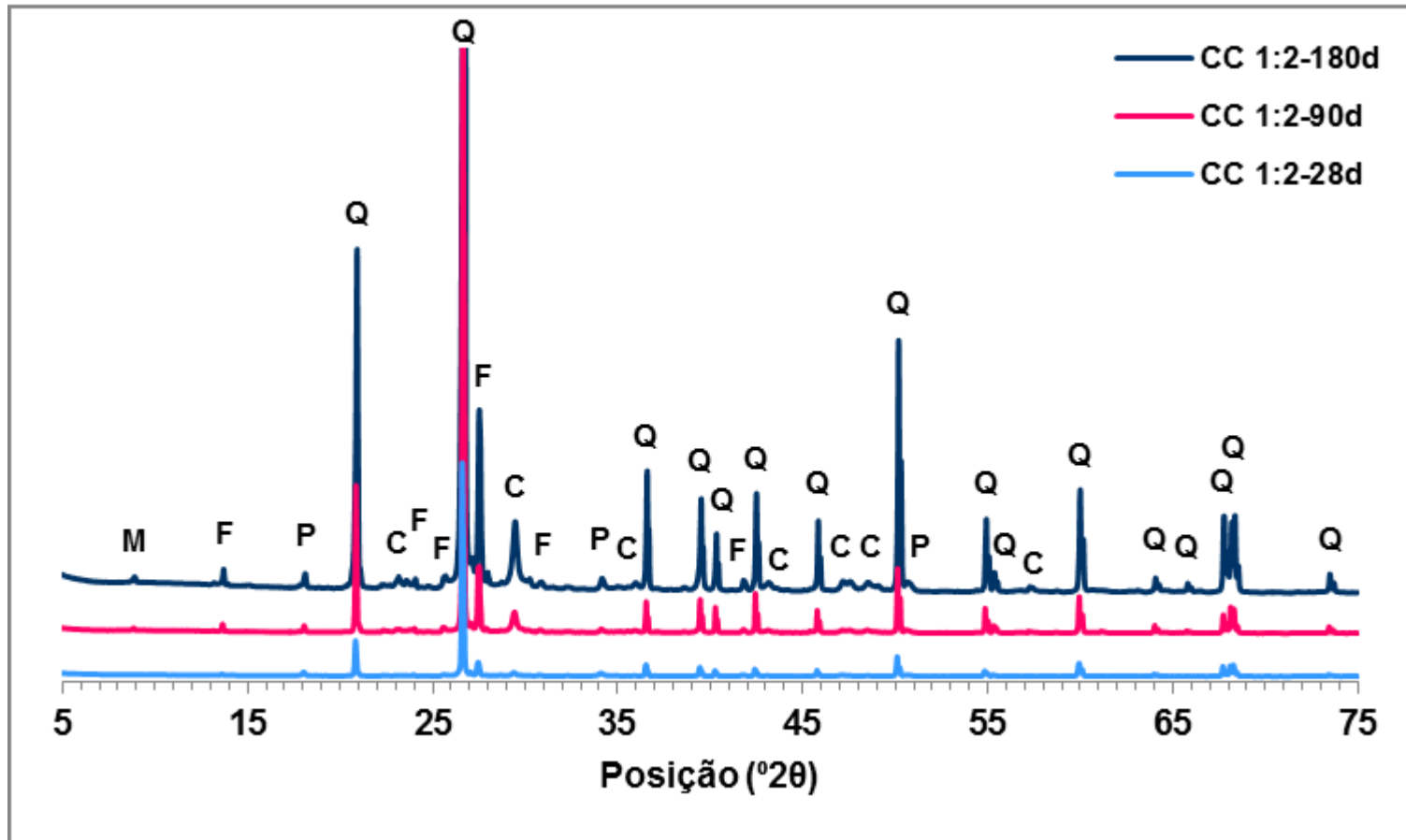
K - Evolução das pastas de cal CD, ao longo do tempo

A – Difractogramas das cais



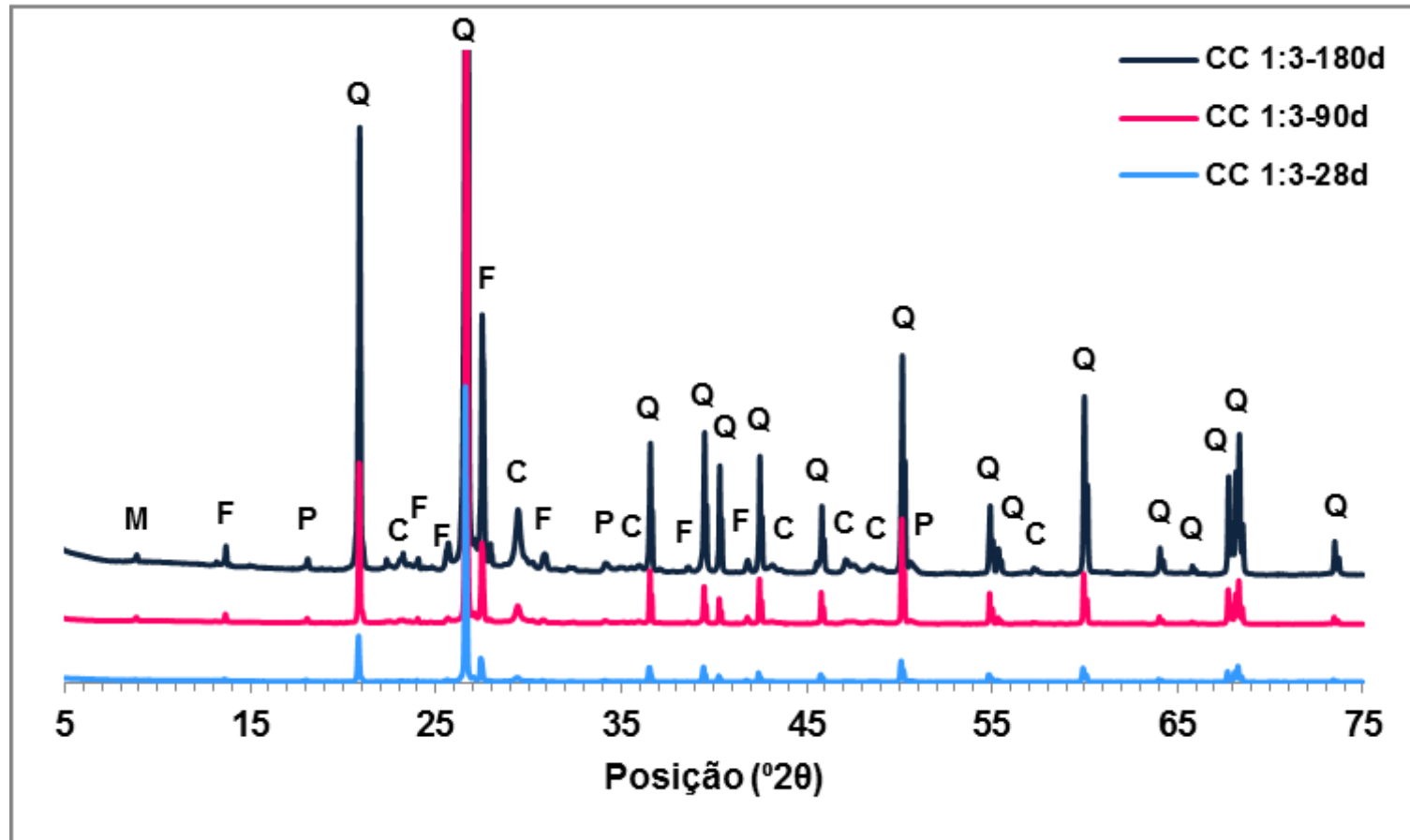
(P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; M - moscovite; H - hidrotalcite)

B – Evolução da fração global (FG) das argamassas CC 1:2, ao longo do tempo



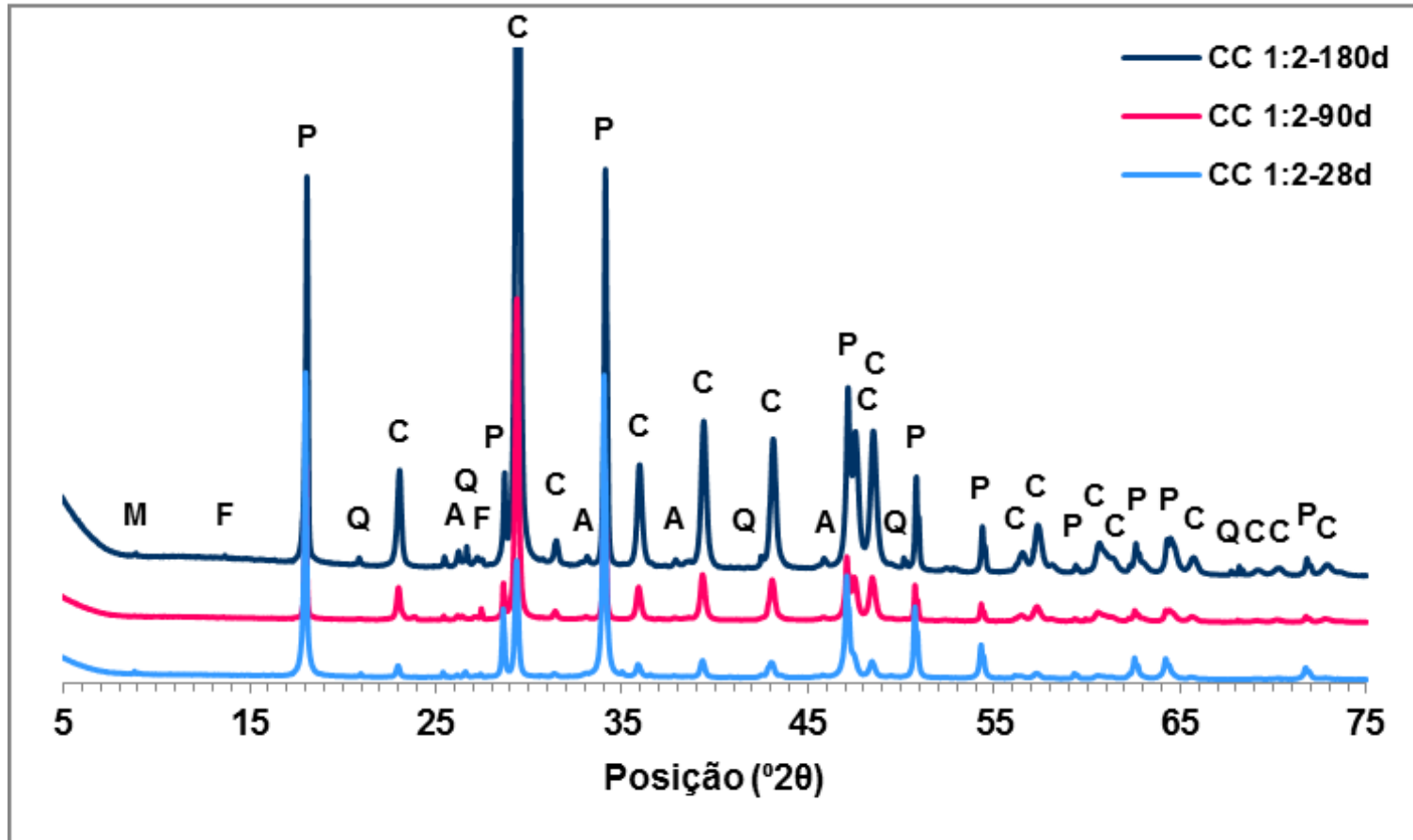
(P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite)

C – Evolução da fração global (FG) das argamassas CC 1:3, ao longo do tempo



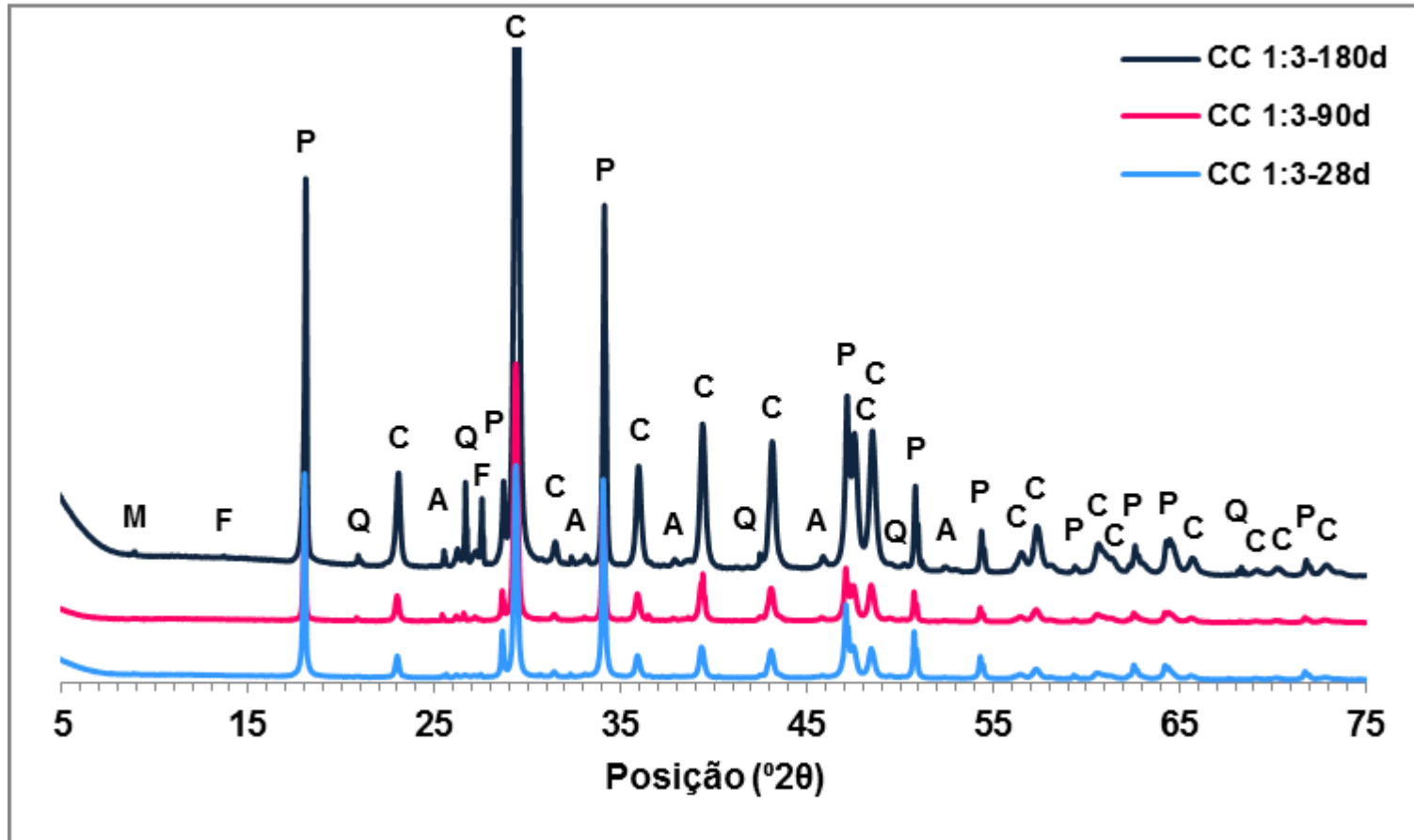
(P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite)

D – Evolução da fração fina (FF) das argamassas CC 1:2, ao longo do tempo



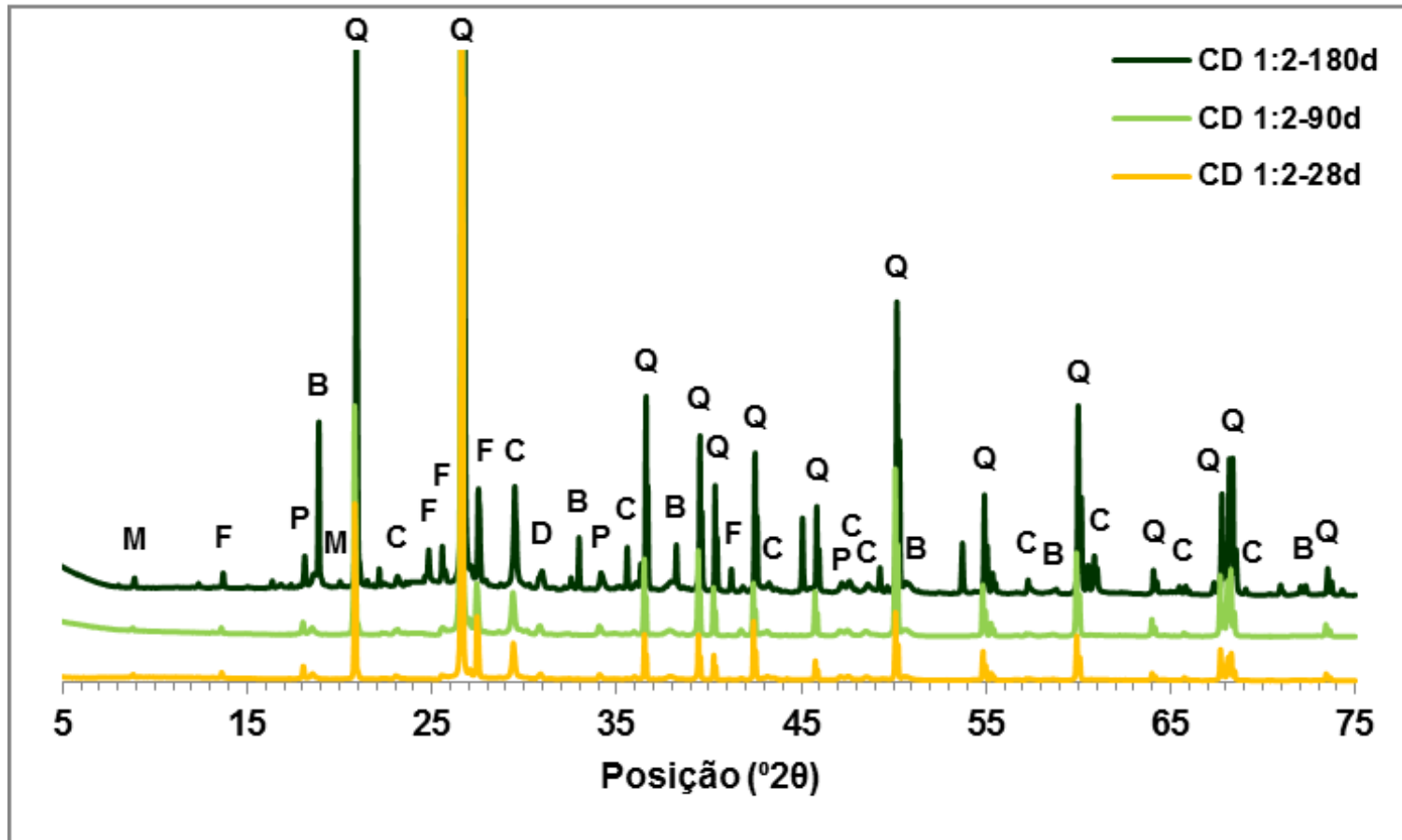
(P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; A - aragonite)

E – Evolução da fração fina (FF) das argamassas CC 1:3, ao longo do tempo



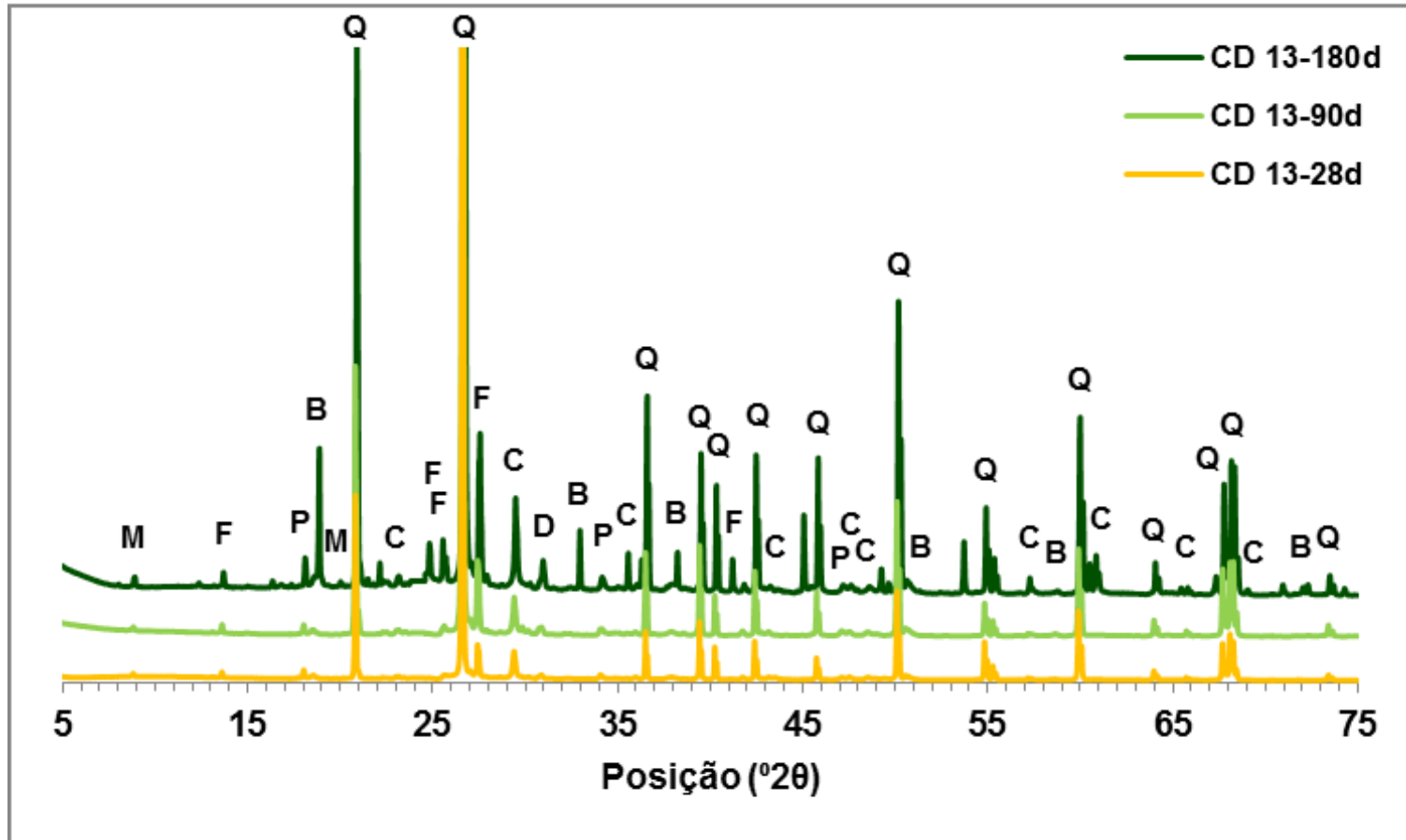
(P - portlandite; C - calcite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; A - aragonite)

F – Evolução da fração global (FG) das argamassas CD 1:2, ao longo do tempo



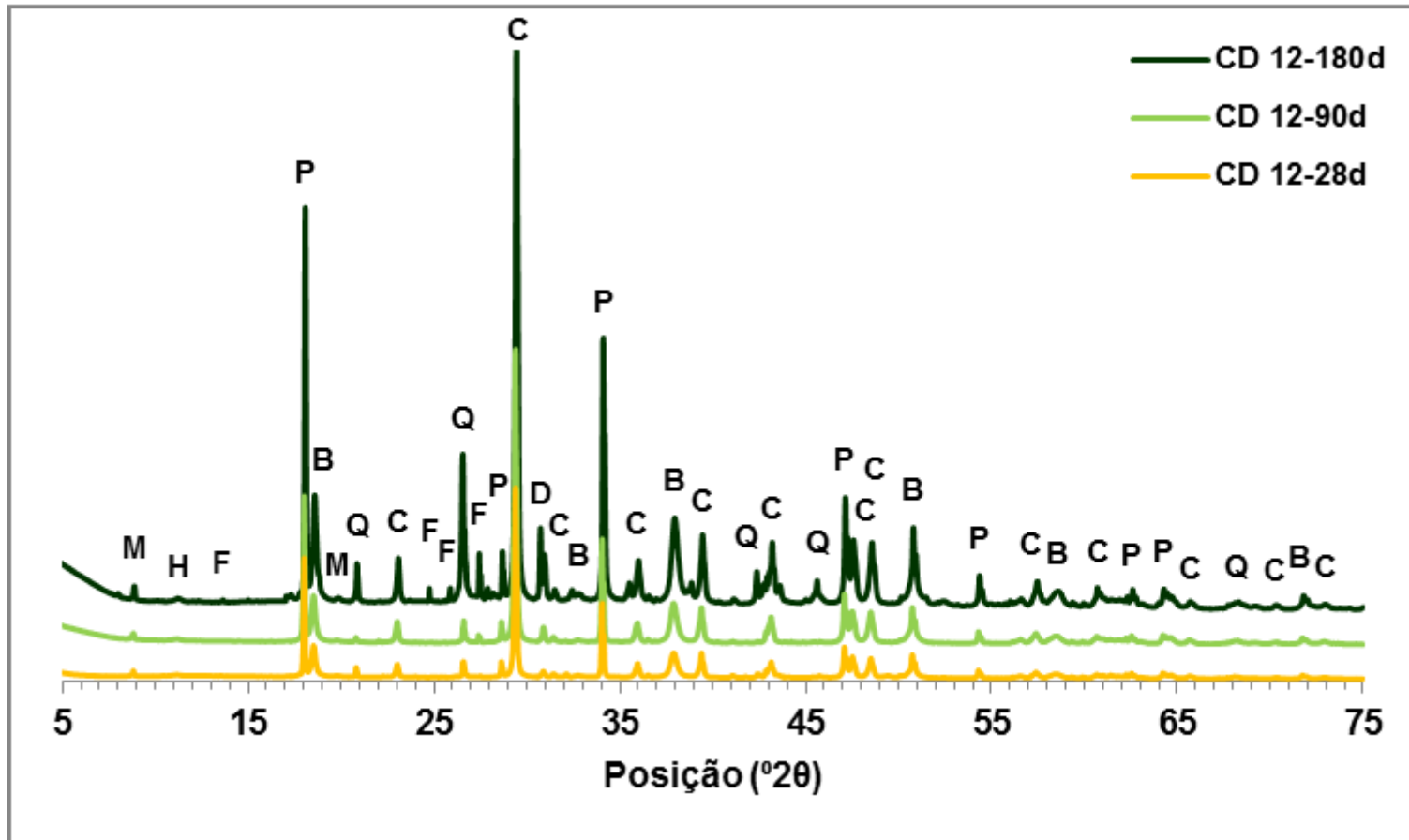
(P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite)

G – Evolução da fração global (FG) das argamassas CD 1:3, ao longo do tempo



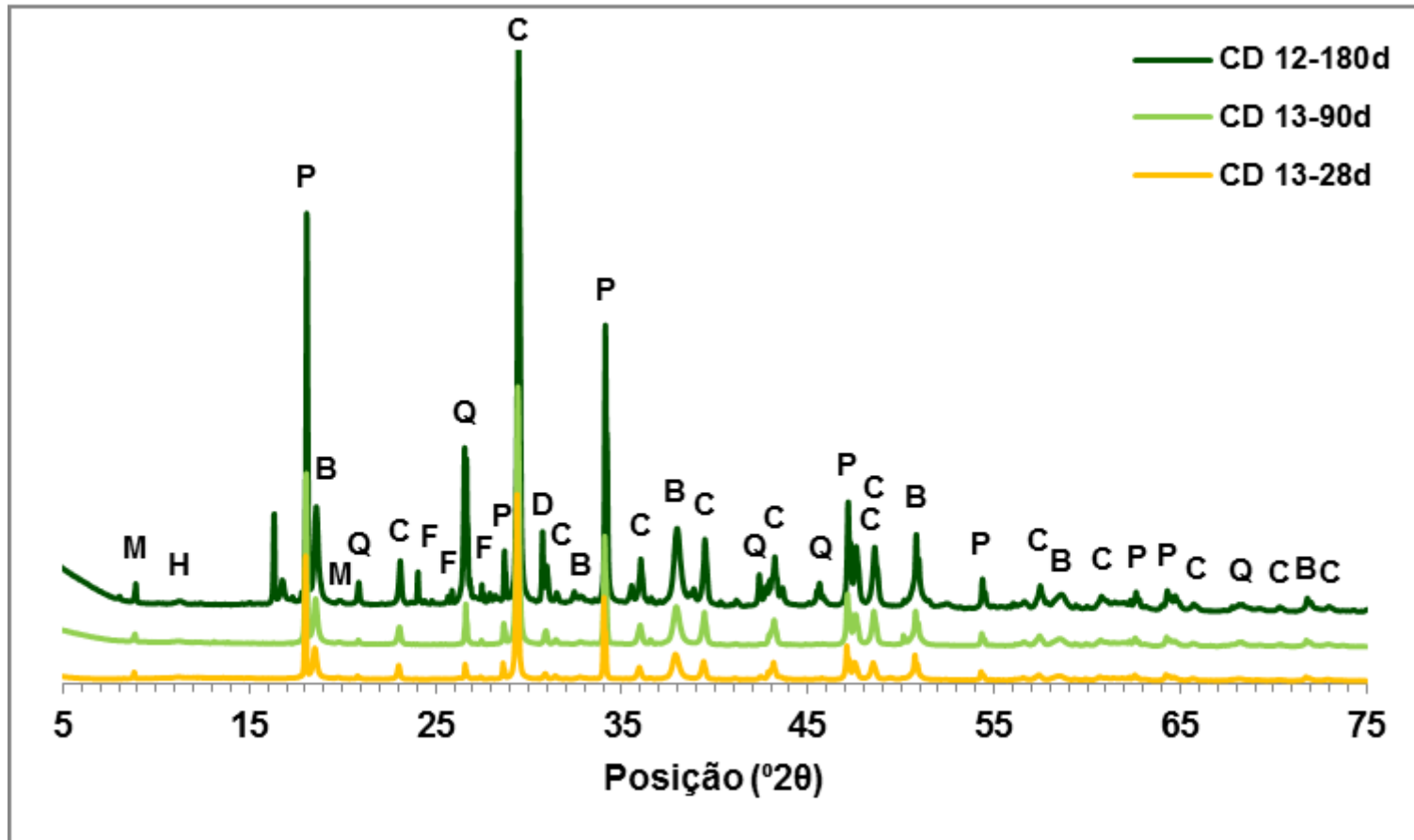
(P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite)

H – Evolução da fração fina das argamassas CD 1:2, ao longo do tempo



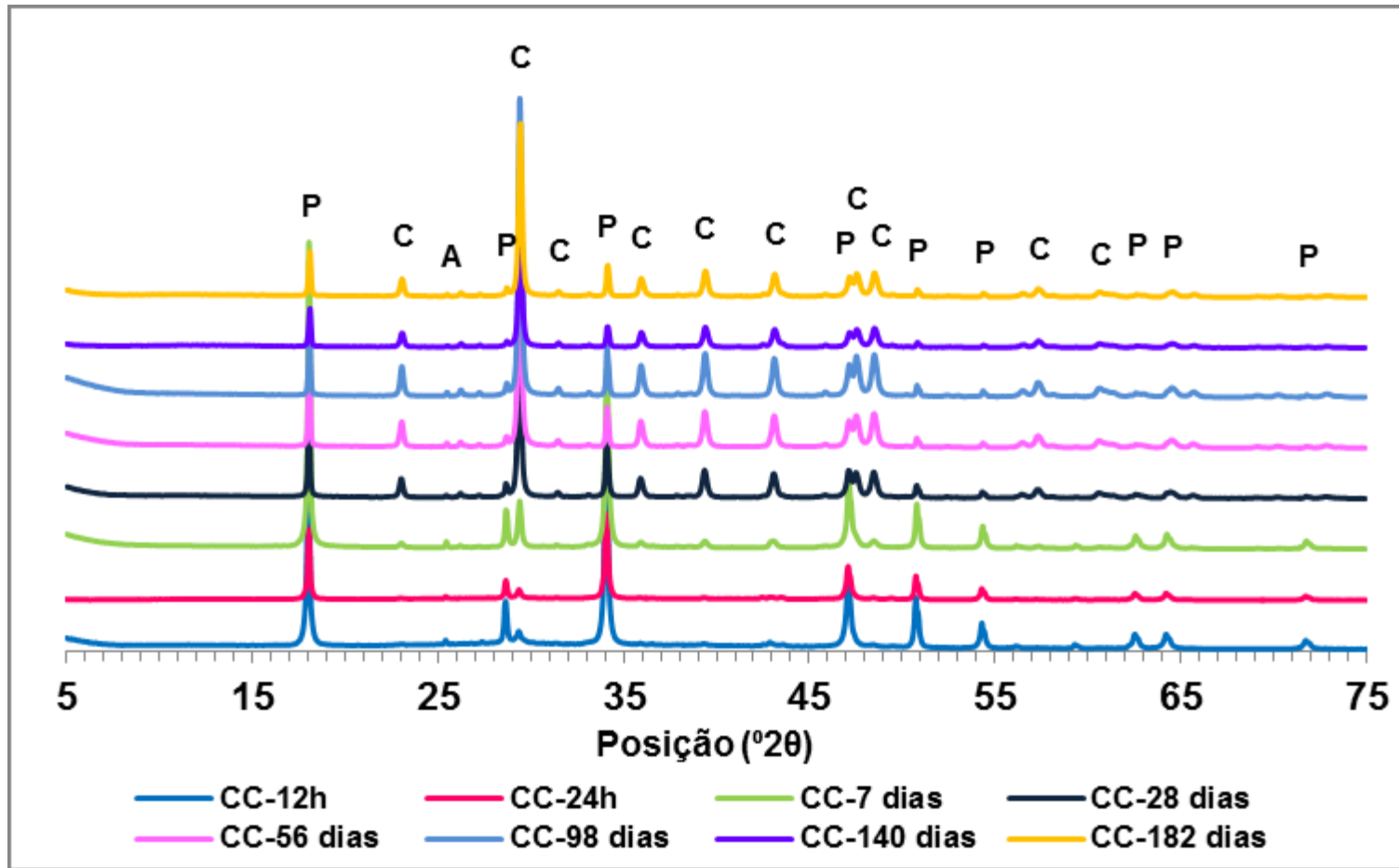
(P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite)

I – Evolução da fração fina (FF) das argamassas CD 1:3, ao longo do tempo



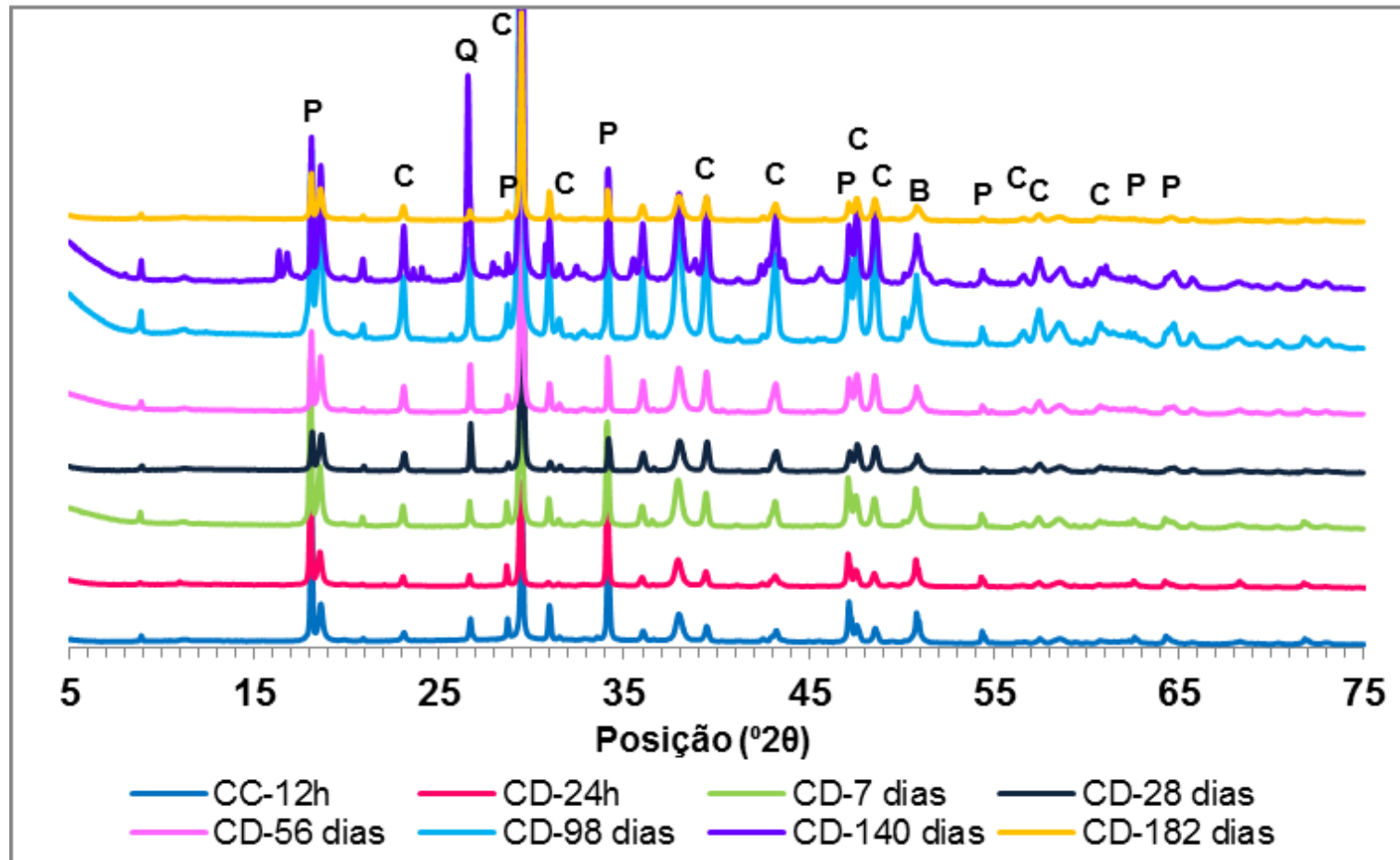
(P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite)

J - Evolução das pastas de cal CC, ao longo do tempo



(P - portlandite; C - calcite; A - aragonite)

K - Evolução das pastas de cal CD, ao longo do tempo



(P - portlandite; C - calcite; B - brucite; D - dolomite; Q - quartzo; F - feldspato potássico; M - moscovite; H - hidrotalcite)

Anexo V – Registos de ATG

A - Método de cálculo dos constituintes das argamassas/pastas de cal

B – Curvas TG/DTG das argamassas CC 1:2, ao longo do tempo

C - Curvas TG/DTG das argamassas CC 1:3, ao longo do tempo

D – Curvas TG/DTG das argamassas CD 1:2, ao longo do tempo

E - Curvas TG/DTG das argamassas CD 1:3, ao longo do tempo

F – Curvas de TG das pastas de cal CC, ao longo do tempo

G – Curvas de DTG das pastas de cal CC, ao longo do tempo

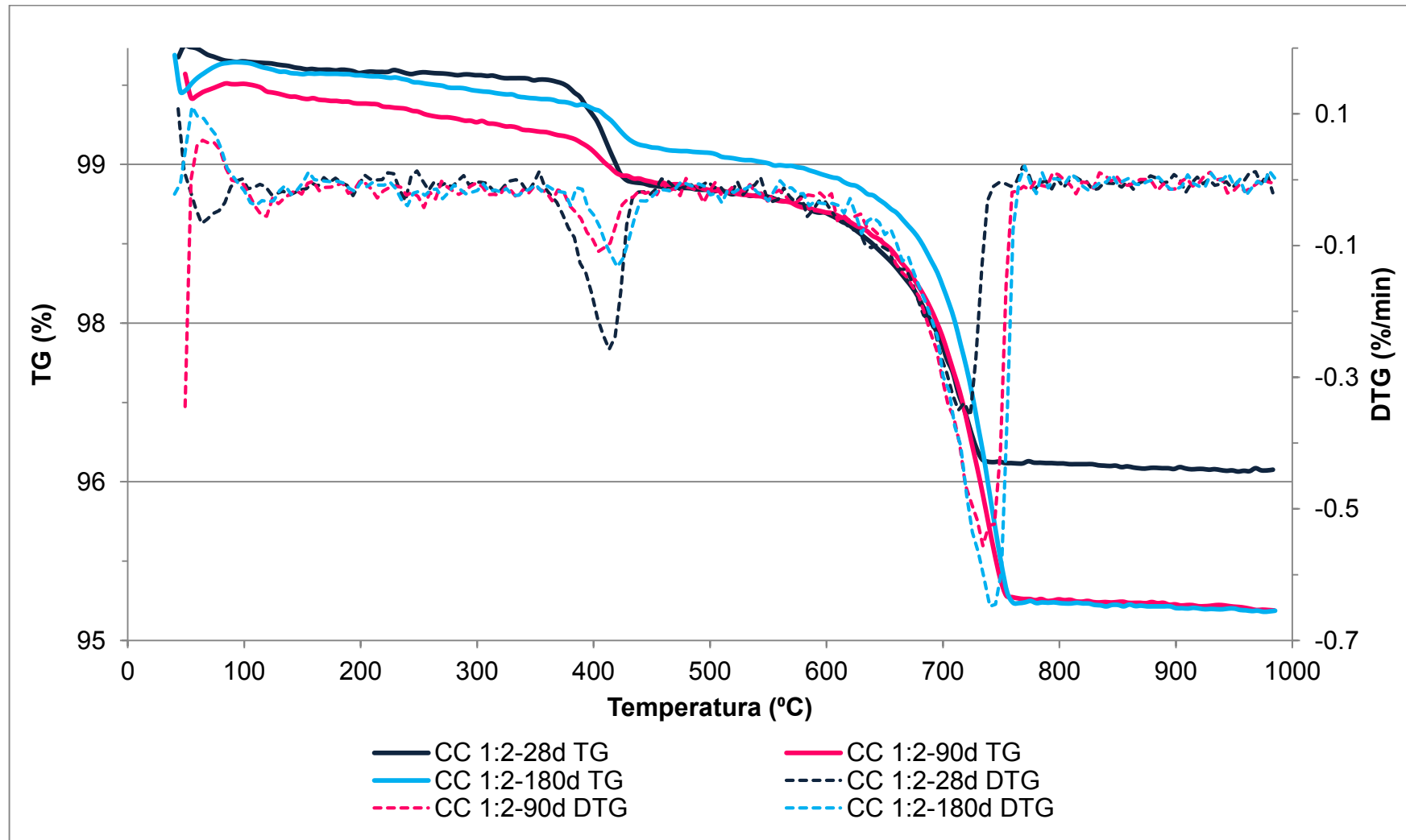
H – Curvas de TG das pastas de cal CD, ao longo do tempo

I – Curvas de DTG das pastas de cal CD, ao longo do tempo

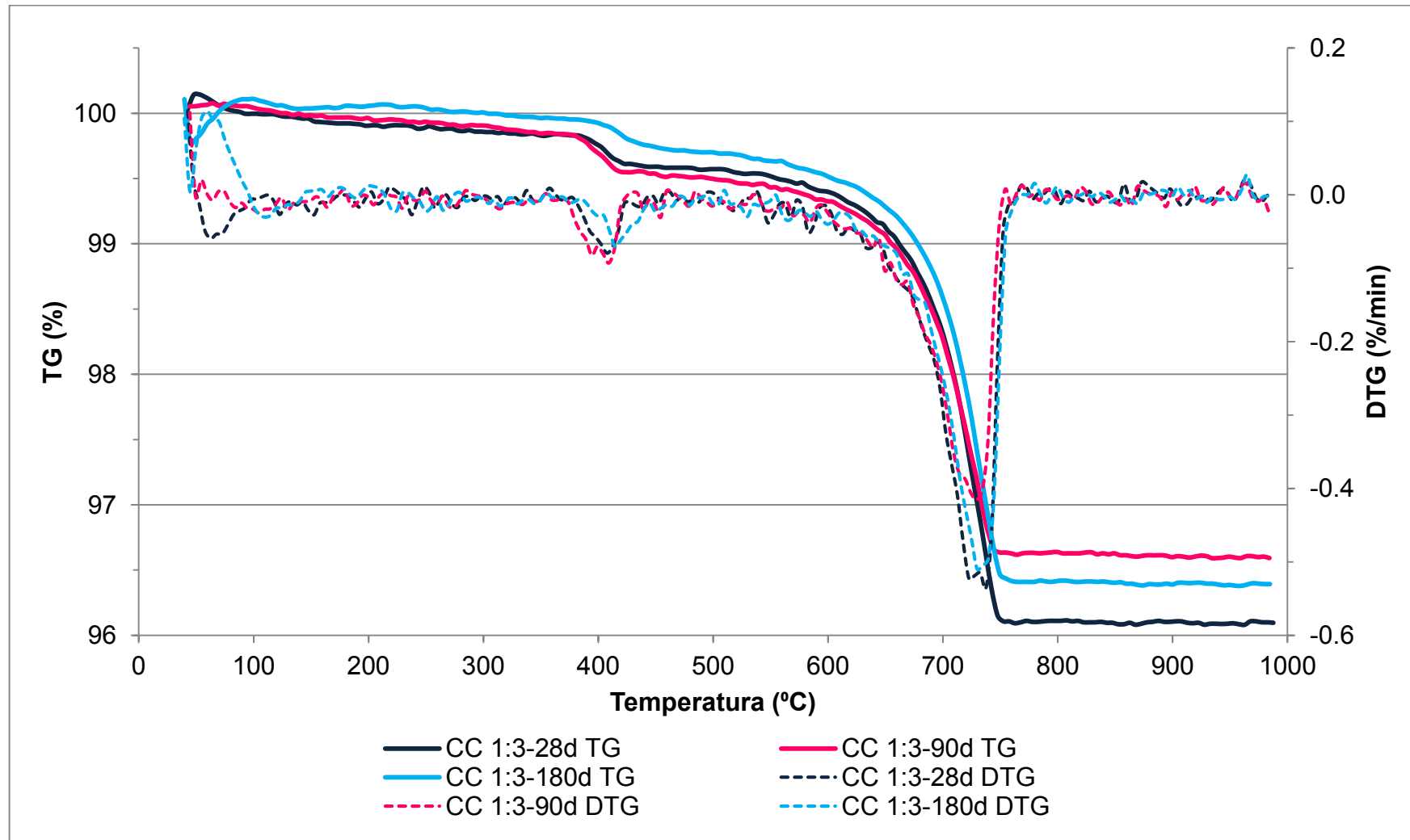
A - Método de cálculo dos constituintes das argamassas/pastas de cal

Reação identificada	Perda de massa associada – P (%)	Massas molares – MM (g/mol)	Teor (%)
Desidratação da água	P_{H_2O}	$MM_{H_2O} - 18 \text{ g/mol}$	$H_2O (\%) = P_{H_2O}$
Desidroxilação da brucite	P_{H_2O}	$MM_{H_2O} - 18 \text{ g/mol}$ $MM_{Mg(OH)_2} - 58,3 \text{ g/mol}$	$Mg(OH)_2 (\%) = \frac{P_{H_2O} \times MM_{Mg(OH)_2}}{MM_{H_2O}}$
Desidroxilação da portlandite	P_{H_2O}	$MM_{H_2O} - 18 \text{ g/mol}$ $MM_{Ca(OH)_2} - 74,1 \text{ g/mol}$	$Ca(OH)_2 (\%) = \frac{P_{H_2O} \times MM_{Ca(OH)_2}}{MM_{H_2O}}$
Descarbonatação da calcite	P_{CO_2}	$MM_{CO_2} - 44 \text{ g/mol}$ $MM_{CaCO_3} - 100,1 \text{ g/mol}$	$CaCO_3 (\%) = \frac{P_{CO_2} \times MM_{CaCO_3}}{MM_{CO_2}}$

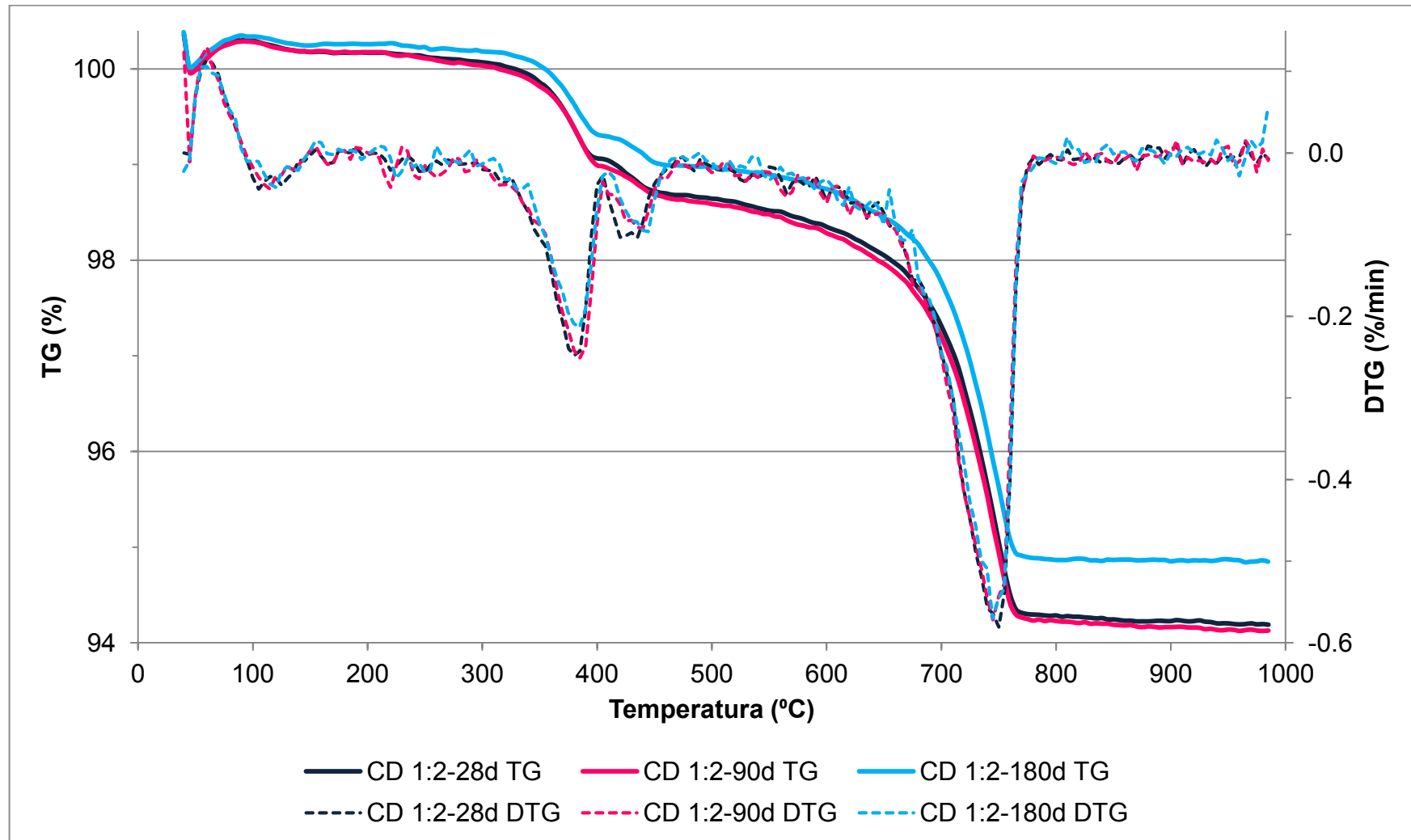
B - Curvas TG/DTG das argamassas CC 1:2, ao longo do tempo



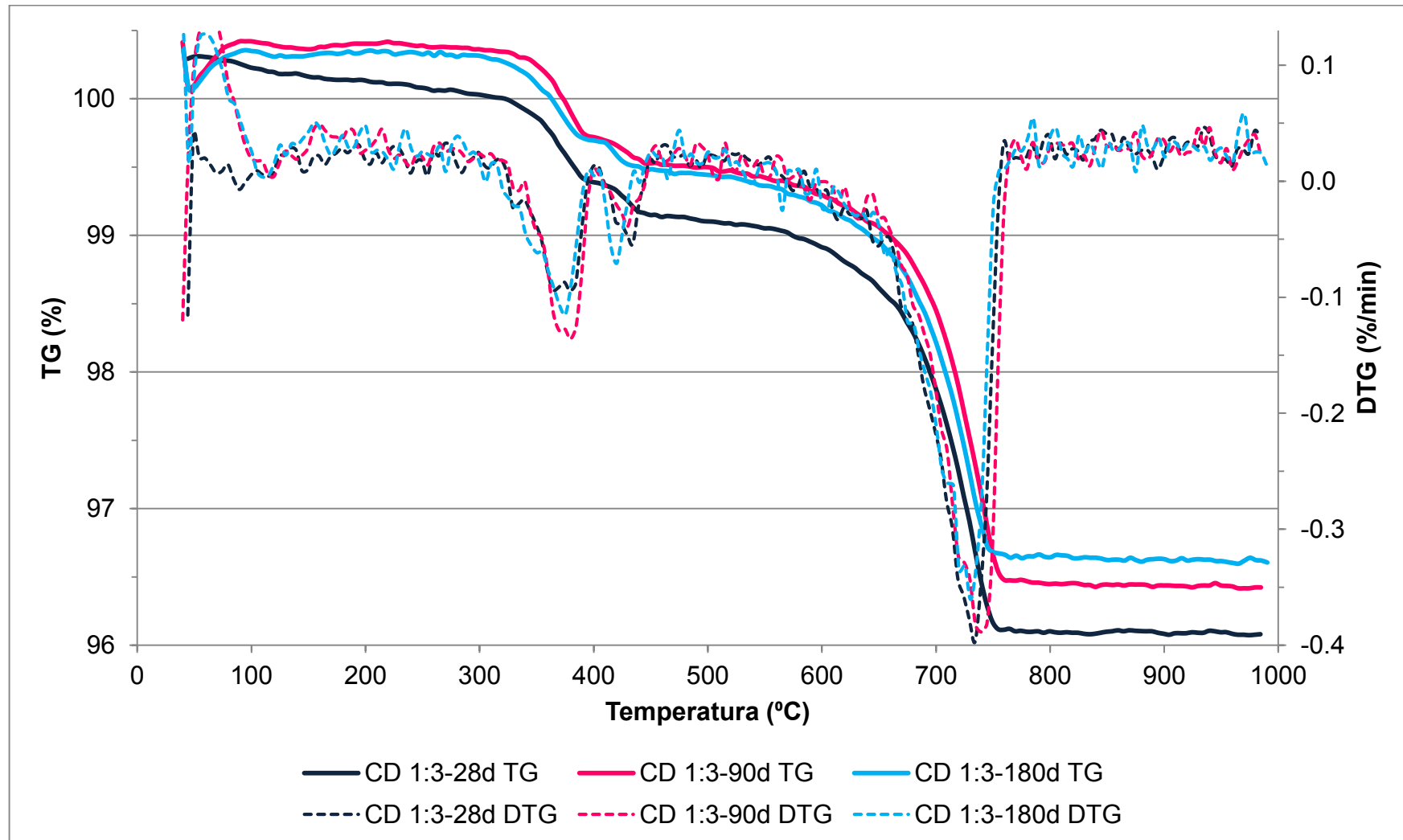
C - Curvas TG/DTG das argamassas CC 1:3, ao longo do tempo



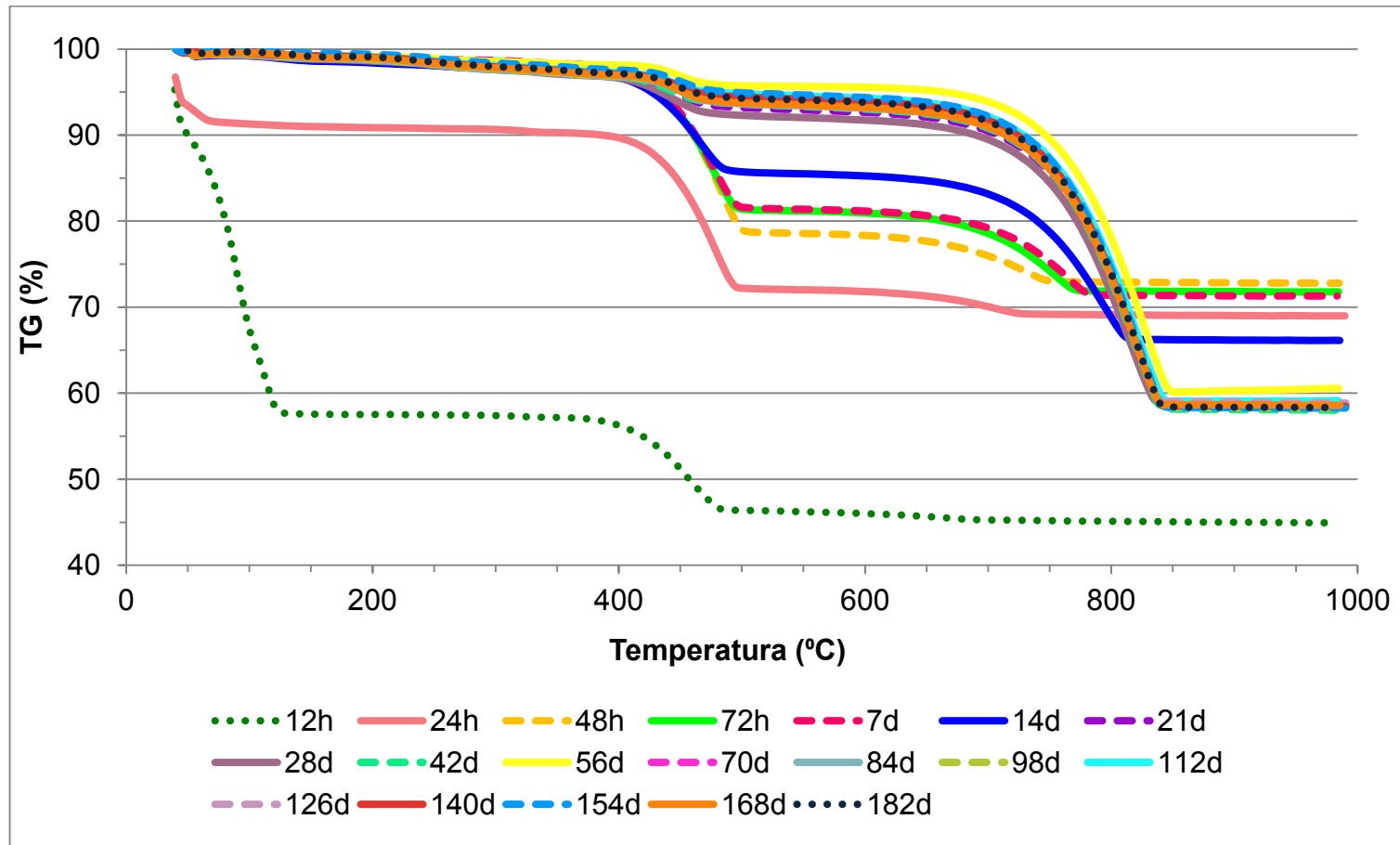
D – Curvas TG/DTG das argamassas CD 1:2, ao longo do tempo



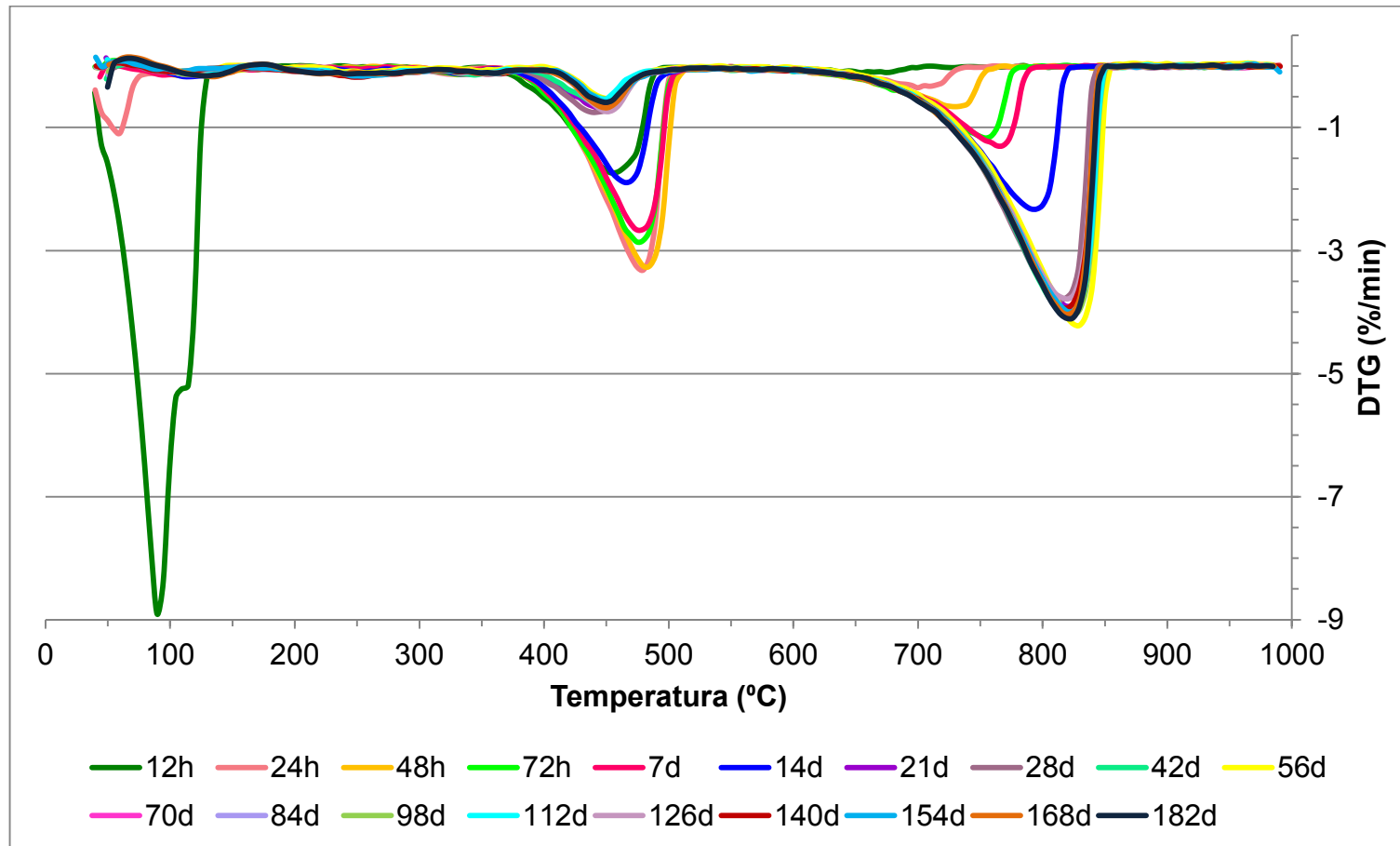
E – Curvas TG/DTG das argamassas CD 1:3, ao longo do tempo



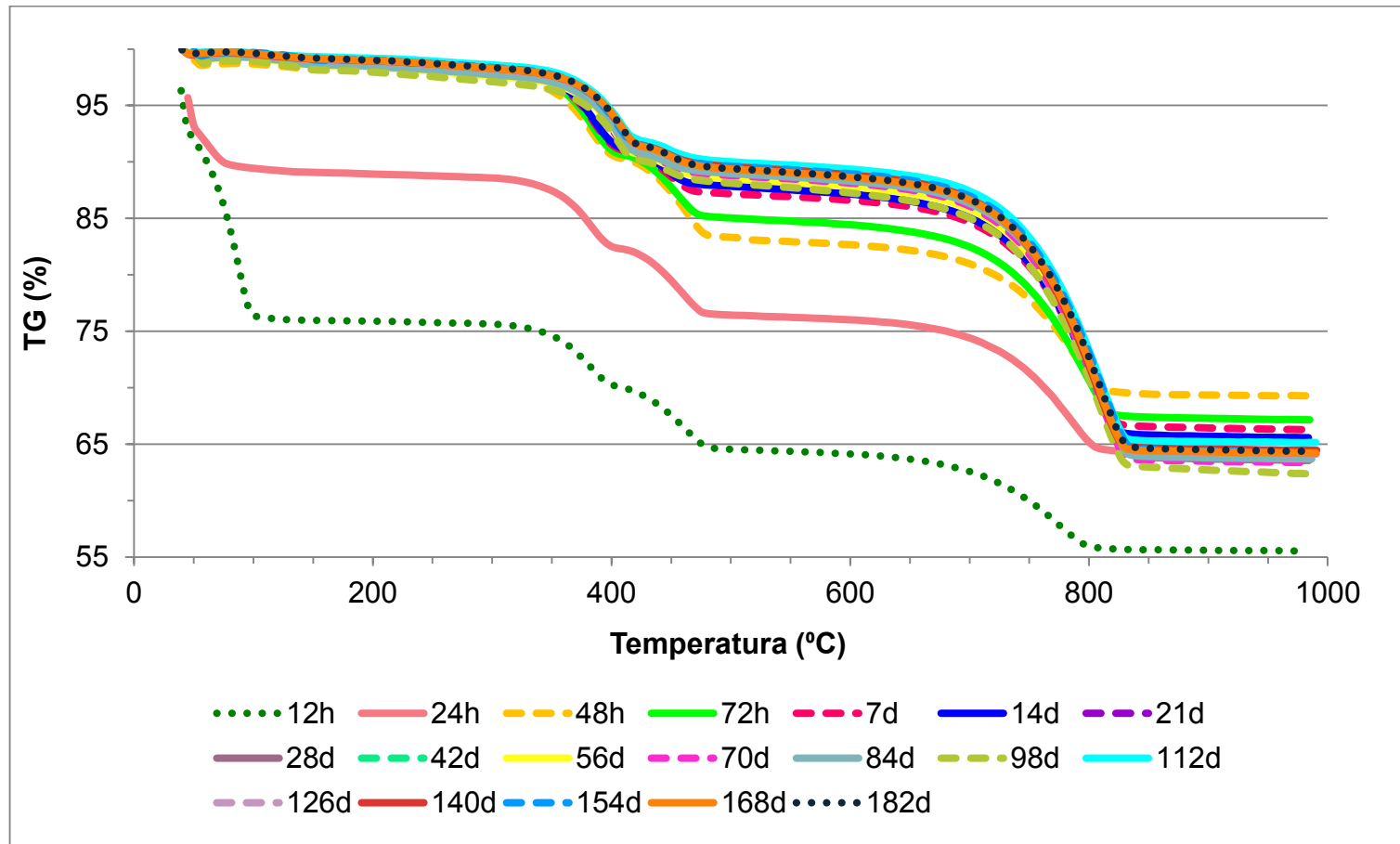
F – Curvas de TG das pastas de cal CC, ao longo do tempo



G – Curvas de DTG das pastas de cal CC, ao longo do tempo



H – Curvas de TG das pastas de cal CD, ao longo do tempo



I – Curvas de DTG das pastas de cal CD, ao longo do tempo

