



André Filipe de Almeida Campos Dias

Licenciado em Ciências da Engenharia

Argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 com metacaulino – Caracterização após três anos em cura laboratorial e marítima

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

Orientadora: Maria Paulina Faria Rodrigues, Professora Associada,
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Coorientador: António Santos Silva, Investigador Auxiliar, Departamento
de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil

Júri :

Presidente: Professor Doutor Fernando Farinha da Silva Pinho

Arguente: Professor Doutor Luís Gonçalo Correia Baltazar

Vogal: Professora Doutora Maria Paulina Faria Rodrigues



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro 2015

“Copyright” André Filipe de Almeida Campos Dias, FCT/UNL e UNL

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

À minha avó “Olguinha”

AGRADECIMENTOS

Finalizada esta dissertação, gostaria de prestar os meus mais sinceros agradecimentos às pessoas que tornaram possível a conclusão desta etapa. Sem a sua ajuda e empenho a sua realização teria sido bem mais difícil.

Em primeiro lugar, quero prestar um especial agradecimento à Professora Doutora Paulina Faria, orientadora deste trabalho, pela total disponibilidade e auxílio, por todo o conhecimento transmitido e pela simpatia demonstrada durante a realização do mesmo. A sua exigência, rigor e conhecimento fizeram desta etapa uma experiência extremamente enriquecedora.

Quero agradecer ao Doutor António Santos Silva, coorientador da dissertação, por todo o apoio, disponibilidade e simpatia demonstrados durante a realização dos ensaios químicos e mineralógicos realizados no Departamento de Materiais do LNEC, pelos conhecimentos partilhados e pela sua essencial ajuda na explicação e compreensão dos resultados, fundamentais para a realização deste trabalho.

Às técnicas do Departamento de Materiais do LNEC, Ana Paula Menezes e Dora Soares por todo o tempo e ajuda dispensados durante a realização dos ensaios mineralógicos.

Ao Eng.º Vítor Silva, agradecer pela incansável ajuda e disponibilidade durante o longo período experimental realizado no DEC/FCT-UNL, pelas suas sugestões e ensinamentos que muito contribuíram para o bom desenvolvimento desta dissertação, sem esquecer toda a sua simpatia e amizade demonstradas.

Agradecer também ao Eng.º João Grilo pela disponibilidade demonstrada desde o primeiro instante no esclarecimento de dúvidas e fornecimento de dados, essenciais para a realização deste trabalho.

Agradecer ainda ao meu colega Rui Santos, pela incansável ajuda na realização dos inúmeros ensaios realizados e respetivo tratamento de dados. A sua total disponibilidade e companheirismo facilitaram e muito a execução do trabalho realizado.

Concluída esta longa etapa, chega a altura de prestar os meus agradecimentos às pessoas que direta e indiretamente me apoiaram durante a realização desta dissertação e que, sobretudo, o fizeram durante todo o percurso académico:

Aos meus colegas de curso, já engenheiros e futuros engenheiros André Lopes, João Nascimento, Délcio Macaia, Diogo Ferreira, Diogo Val, André Moreno, Nuno Vieira, Pedro Martinho, Telma Henriques e restantes, pela amizade, companheirismo e por todos os momentos vividos ao longo desta jornada.

À minha namorada, Raquel Ramos, por toda a paciência e amizade demonstrada nos momentos mais difíceis e por ter sido uma das minhas maiores forças durante este longo percurso.

Por fim, e mais importante, aos meus familiares que muito contribuíram para o meu sucesso. Em especial ao meu tio Rogério Dias, aos meus tios Eduardo e Alexandra Diogo, ao meu pai José Dias por toda a confiança depositada e pela oportunidade que me deu de desenvolver este árduo percurso académico, ao meu irmão “Dani”, o meu porto de abrigo, por todo o incentivo e amizade partilhados desde sempre e em particular à minha avó “Olguinha”, cujas palavras nunca serão suficientes para exprimir todo o meu agradecimento.

RESUMO

A presente dissertação enquadra-se num estudo que esteve inserido nos projetos FCT-METACAL e FCT-LIMECONTECH, e cujos resultados foram já parcialmente publicados por GRILO *et al.* (2014a e 2014b). Nesse estudo produziram-se e caracterizaram-se, aos 28, 90 e 180 dias, argamassas de cal hidráulica natural, NHL3.5 produzida em Portugal, com substituições percentuais de ligante por metacaulino (Mk). Outro fator estudado foi a influência do tipo de cura, estando as amostras das argamassas sujeitas a 3 tipos de cura diferentes: *standard*, marítima e húmida. Aos 180 dias de cura, as argamassas com 10% de substituição de Mk apresentaram melhorias nas resistências mecânicas e melhorias evidentes no comportamento em relação à absorção de água e secagem. No geral as características das argamassas indicavam a sua adequação para a conservação de fachadas de edifícios antigos e aplicação na reabilitação de edifícios com suportes mais resistentes ou mesmo em construção nova.

No presente estudo foram caracterizadas as mesmas argamassas, desta feita com 3 anos de idade, e avaliada a evolução das suas características até esta idade em cura marítima e húmida.

Ao contrário do previsto, as resistências mecânicas das argamassas com substituição de metacaulino tiveram reduções nos seus valores, chegando, em alguns casos, a ficar abaixo dos valores das argamassas sem Mk. Pela caracterização química e mineralógica constata-se que essa redução foi motivada pela instabilidade dos compostos pozolânicos formados pelo Mk, embora esses compostos tenham sido os responsáveis pelas elevadas resistências mecânicas registadas a idades jovens.

As argamassas com Mk apresentaram um melhor comportamento à água, devido ao refinamento da sua estrutura porosa. Dos ensaios realizados apenas o índice de secagem e o ensaio de resistência aos sais revelaram resultados piores nas argamassas com Mk, quando em comparação com as argamassas de referência, só com NHL.

Em relação ao tipo de cura, verificou-se não existirem grandes diferenças entre a cura húmida e a marítima.

Termos chave: Cal hidráulica natural; Metacaulino; Cura; Ambiente marítimo; Idade; Caracterização.

ABSTRACT

This work is part of a study that was inserted in the FCT-METACAL and FCT- LIMECONTECH projects, which results have been partially published by GRILO *et al.* (2014a and 2014b).

In that study there were produced and characterized at 28, 90 and 180 days, natural hydraulic lime mortars, NHL3.5 produced in Portugal, with percentage replacement of binder by metakaolin (MK). Another studied factor was the influence of curing type, with mortar samples being subjected to three different types of curing: standard, maritime and humid. After 180 days of curing, mortars with 10% replacement of Mk showed improvements in mechanical strengths and also in water absorption and drying behaviour. In general, mortar characteristics showed its suitability to apply in conservation of facades of old buildings and in rehabilitation of buildings with resistant supports or even in new construction.

In this study the same mortars have been characterized, this time with 3 years old, and the evolution of their characteristics to this age in maritime and humid curing was assessed.

Unlike expected, metakaolin mortar's mechanical strength had decreases in their values, reaching in some cases, below values of mortars without Mk. Using chemical and mineralogical characterization it is possible to observe that this reduction was due to the instability of pozzolanic compounds formed by Mk, although these compounds have been responsible for the high mechanical strengths registered at young ages.

Mortars with Mk showed better water behaviour, due to the refinement of its porous structure. Of all the tests carried out only the drying index and the salt resistance test showed worse results in mortars with Mk when compared to reference ones, with only NHL.

Regarding curing type, it was verified that there are no major differences between humid and maritime curing.

Key words: Natural hydraulic lime; Metakaolin; Curing; Maritime environment; Age; Characterization.

**Argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 com metacaulino – Caracterização após 3 anos
em cura laboratorial e marítima**

ÍNDICE GERAL

RESUMO	IX
ABSTRACT.....	XI
ÍNDICE DE TEXTO	XV
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE QUADROS	XXV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS UTILIZADOS	XXVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 ARGAMASSAS DE CAL HIDRÁULICA NATURAL E METACAUPLINO PARA REABILITAÇÃO DE EDIFÍCIOS	3
3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS	11
4 EXPOSIÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	31
5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS	92
6 CONCLUSÕES	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO - RESULTADOS INDIVIDUAIS DOS ENSAIOS	121

ÍNDICE DE TEXTO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO	1
1.2 OBJETIVOS	1
1.3 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TEXTO	2
2 ARGAMASSAS DE CAL HIDRÁULICA NATURAL E METACAULINO PARA REABILITAÇÃO DE EDIFÍCIOS	3
2.1 MATÉRIAS-PRIMAS	3
2.1.1 <i>Cal hidráulica natural</i>	3
2.1.2 <i>Pozolanas</i>	3
2.1.3 <i>Agregados</i>	4
2.2 ARGAMASSAS	5
2.2.1 <i>Argamassas de reabilitação</i>	5
2.2.2 <i>Argamassas de NHL com adição de Mk e o seu uso na reabilitação</i>	6
2.3 PROCESSOS DE ENDURECIMENTO E COMPOSTOS FORMADOS	7
2.4 CONDIÇÕES DE CURA	8
2.5 TÉCNICAS DE ANÁLISE	9
2.5.1 <i>Microporosimetria por intrusão de mercúrio</i>	9
2.5.2 <i>Microscopia eletrónica de varrimento</i>	9
2.5.3 <i>Difração Raios-X</i>	10
2.5.4 <i>Análise termogravimétrica</i>	10
3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS	11
3.1 INTRODUÇÃO À CAMPANHA EXPERIMENTAL	11
3.1.1 <i>Considerações gerais</i>	11
3.1.2 <i>Matérias-primas</i>	11
3.1.3 <i>Argamassas e provetes em estudo</i>	12
3.1.4 <i>Condições de cura</i>	12
3.1.5 <i>Estado dos provetes ao fim de 3 anos</i>	13
3.2 ORGANIZAÇÃO DOS ENSAIOS	14
3.3 ENSAIO DE CONDUTIBILIDADE TÉRMICA	14
3.4 ENSAIO DE MASSA VOLÚMICA APARENTE POR MÉTODO GEOMÉTRICO (MVAg)	15
3.5 ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO	15
3.6 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR FLEXÃO E COMPRESSÃO	16
3.6.1 <i>Ensaio de Resistência à tração por flexão</i>	16
3.6.2 <i>Ensaio de resistência à compressão</i>	17
3.7 ENSAIO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE	18
3.8 ENSAIO DE SECAGEM	19
3.8.1 <i>Tratamento dos dados recorrendo ao trabalho realizado por GRILO</i>	20
3.8.2 <i>Tratamento dos dados recorrendo à EN 16322</i>	21

3.9 ENSAIO DE POROSIDADE ABERTA	24
3.10 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AOS SAIS.....	25
3.11 ENSAIO DE POROSIMETRIA DE MERCÚRIO (MIP).....	26
3.12 ENSAIOS QUÍMICOS, MINERALÓGICOS E MICROESTRUTURAIS.....	27
3.12.1 <i>Análise por difratometria de raios X (DRX)</i>	28
3.12.2 <i>Análise termogravimétrica (ATG)</i>	29
3.12.3 <i>Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de raios-X (MEV/EDX)</i>	30
4 EXPOSIÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	31
4.1 CONDUTIBILIDADE TÉRMICA	31
4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO.....	32
4.3 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR FLEXÃO.....	33
4.4 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	34
4.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR CAPILARIDADE	35
4.5.1 <i>Ensaio com água potável</i>	35
4.5.2 <i>Ensaio com água do mar</i>	36
4.6 ENSAIO DE SECAGEM.....	38
4.6.1 <i>Análise dos resultados segundo a EN 16322</i>	38
4.6.2 <i>Análise dos resultados segundo GRILLO et al. (2014)</i>	43
4.7 POROSIDADE ABERTA (P_{AB}), MASSA VOLÚMICA APARENTE POR PESAGEM HIDROSTÁTICA (MVA_H) E MASSA VOLÚMICA APARENTE POR MÉTODO GEOMÉTRICO (MVA_G)	47
4.8 RESISTÊNCIA AOS SAIS DA ÁGUA DO MAR.....	48
4.9 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO (MIP).....	49
4.10 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, MINERALÓGICA E MICROESTRUTURAL	51
4.10.1 <i>Análise DRX</i>	51
4.10.2 <i>Análise termogravimétrica (ATG)</i>	57
4.10.3 <i>Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de raios X (MEV/EDS)</i>	65
5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS	92
5.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	93
5.2 PARÂMETROS MECÂNICOS VS POROSIDADE.....	95
5.3 COMPORTAMENTO FACE À AÇÃO DA ÁGUA	100
5.4 EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA	102
5.5 RESISTÊNCIA AOS SAIS DA ÁGUA DO MAR.....	106
5.6 EVOLUÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DAS ARGAMASSAS COM O AUMENTO DO TEOR DE M_k	107
5.7 APLICAÇÃO DAS ARGAMASSAS	110
6 CONCLUSÕES	113
6.1 AVALIAÇÃO GLOBAL	113
6.1.1 <i>Relativamente à realização dos ensaios</i>	113
6.1.2 <i>Relativamente aos resultados experimentais obtidos</i>	113

6.1.3 Relativamente à influência da introdução de Mk	114
6.1.4 Relativamente à influência do tipo de cura.....	115
6.1.5 Relativamente ao tipo de aplicação.....	115
6.2 DESENVOLVIMENTOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
ANEXO - RESULTADOS INDIVIDUAIS DOS ENSAIOS	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estado dos provetes após 3 anos de cura na estação experimental do LNEC (a) e respetivo condicionamento para transporte até à FCT/UNL(b)	13
Figura 3.2 - Provetes após 3 anos de cura em câmara húmida	13
Figura 3.3 – Equipamento necessário para a realização do MED: “Zeus Resonance Meter”	16
Figura 3.4 - Ensaio de resistência à tração por flexão	17
Figura 3.5 - Ensaio de resistência à compressão e rotura por compressão	17
Figura 3.6 - Provete envolto em mistura impermeabilizante (a) e ensaio de capilaridade (b)	19
Figura 3.7 – Curva de secagem segundo a NORMAL 29/88	21
Figura 3.8 – Troço inicial da curva de secagem	21
Figura 3.9 – Curva de secagem segundo a EN 16322	23
Figura 3.10 – Troço inicial da curva de secagem para determinação da taxa de secagem D1	23
Figura 3.11 - Curva de secagem segundo a EN 16322, para determinação da taxa de secagem D2	24
Figura 3.12 – Troço reto da curva de secagem com o tempo em horas ^{1/2}	24
Figura 3.13 – Conjunto provete + rede (a, b) e imersão em água do mar (c)	26
Figura 3.14 – Difração de raios X por uma amostra cristalina	28
Figura 3.15 – Porta amostras com a respectiva amostra (a) e o difractor “Philips PW3710” utilizado neste trabalho (b)	29
Figura 3.16 – Curva dTG e os patamares das perdas de massa considerados	30
Figura 3.17 – Microscópio JEOL JSM-6400 equipado com microanalizador Oxford INXA X’Sight	30
Figura 3.18 – Equipamento (a) e fina película de ouro sobre a amostra (b)	30
Figura 4.1 - Condutibilidade térmica das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	31
Figura 4.2 - Condutibilidade térmica das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	32
Figura 4.3 - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	32
Figura 4.4 - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas a 3 anos - Curas M e H	33
Figura 4.5 – Resistência à tração das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	33
Figura 4.6 – Resistência à tração e variação em relação à argamassa de referência – Curas M e H	33
Figura 4.7 – Resistência à compressão das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	34
Figura 4.8 – Resistência à compressão e variação em relação às argamassas de referência após 3 anos de cura marítima e húmida	34
Figura 4.9 – Curvas de absorção de água por capilaridade após 3 anos de cura marítima e húmida – Ensaio com água potável	35
Figura 4.10 – Valor assintótico e respetivo coeficiente de capilaridade das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Ensaio com água potável	36
Figura 4.11 - Curvas de absorção de água por capilaridade após 3 anos de cura marítima e húmida – Ensaio com água do mar	37
Figura 4.12 – Valor assintótico e respetivo coeficientes de capilaridade das argamassas a 3 anos – Ensaio com água do mar	37
Figura 4.13 – Valores assintóticos e coeficientes de capilaridade – Água do mar Vs água potável	38
Figura 4.14 - Curvas da primeira fase de secagem das argamassas – Água potável	39
Figura 4.14a - Curvas da segunda fase de secagem das argamassas – Água potável	39

Figura 4.15 – Valores dos coeficientes de secagem da primeira (D1) e segunda (D2) fases das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida– Água potável.....	40
Figura 4.16 – Valores do índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida - 530h.....	40
Figura 4.17 - Curvas mostrando os troços rectos da primeira fase de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida– Água do mar	41
Figura 4.17a - Curvas mostrando os troços rectos da segunda fase de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar	41
Figura 4.18 - Valores dos coeficientes de secagem da primeira (D1) e segunda (D2) fases das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar	42
Figura 4.19 - Valores do índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida - 600h	42
Figura 4.20 - Valores dos coeficientes de secagem da primeira (D1) e segunda (D2) fases das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar Vs água potável.....	43
Figura 4.21 - IS dos ensaios de secagem de água potável VS água do mar das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida.....	43
Figura 4.22 – Curvas de secagem segundo GRILO <i>et al</i> (2014) das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável	44
Figura 4.23 – Taxa de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável.....	44
Figura 4.24 –Índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável (530h)	45
Figura 4.25 – Curvas de secagem segundo GRILO <i>et al.</i> (2014) das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar	45
Figura 4.26 – Taxa de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar	46
Figura 4.27 – Índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar (600h)	46
Figura 4.28 – Taxas de secagem após o ensaio de capilaridade com água potável Vs água do mar. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida.....	46
Figura 4.29 – Índice de secagem após o ensaio de capilaridade com água potável Vs água do mar. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida.....	47
Figura 4.30 – Massa volúmica aparente por geometria e pesagem hidrostática VS porosidade aberta. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida.....	47
Figura 4.31 – Porosidade aberta – comparação por curas. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	48
Figura 4.32 – Massa volumica aparente através do método geométrico (a cheio) VS pesagem hidrostática (a listado). Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida	48
Figura 4.33 –Resistência aos sais da água do mar. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida.....	49
Figura 4.34 – Distribuição do tamanho de poros por porosimetria de mercúrio – Argamassas após 3 anos de cura H	50
Figura 4.35 - Percentagem de poros nos intervalos de diâmetros mais relevantes e área de poros acumulada – Argamassas após 3 anos de cura H	50
Figura 4.36 – Distribuição do tamanho de poros por porosimetria de mercúrio – Argamassas após 3 anos de cura M	51
Figura 4.37 - Percentagem de poros nos intervalos de diâmetros mais relevantes e área de poros acumulada – Argamassas após 3 anos de cura M.....	51
Figura 4.38 – Difractograma da cal NHL3.5.....	53
Figura 4.39 - Difractograma do Mk.....	53
Figura 4.40 -Difractograma da mistura de areias	53

Figura 4.41 – Difractogramas das argamassas após 3 anos na cura M.....	54
Figura 4.42 – Difractogramas das argamassas após 3 anos na cura H	55
Figura 4.43 – Difractogramas das argamassas NHL após 3 anos de cura H e M	56
Figura 4.44 – Difractogramas das argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H e M.....	57
Figura 4.45 – Difractogramas das argamassas NHL_20Mk após 3 anos de cura H e M.....	57
Figura 4.46 - Curva dTG das argamassas após 3 anos de cura M	58
Figura 4.47 – Curva dTG das argamassas após 3 anos de cura H	58
Figura 4.48 – Esquema representativo das zonas das amostras de argamassa observadas ao MEV/EDS	66
Figura 4.49 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no interior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.....	67
Figura 4.50 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura do n da pasta da argamassas NHL após 3 anos de cura H.....	67
Figura 4.51 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no centro dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.....	68
Figura 4.52 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura do centro pasta da argamassas NHL após 3 anos de cura H; b,c) EDS correspondentes às formações cristalinas 2 e 1 respetivamente.....	68
Figura 4.53 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a 1 mm da superfície exterior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	69
Figura 4.54 – a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura a 1 mm da superfície exterior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M; b) Espetro EDS correspondente à área assinalada a vermelho em (a).	69
Figura 4.55 - a) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta na superfície exterior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	70
Figura 4.56 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da superfície da pasta da argamassas NHL após 3 anos de cura M; b, c, d) EDS correspondentes às formações cristalinas 1, 6 e 7 respetivamente.	70
Figura 4.57 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no interior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.....	72
Figura 4.58 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta do interior argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M; c, d) EDS correspondente às formações cristalinas de (a) 1 e 2 respetivamente; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H; (e) EDS correspondente a (b).....	72
Figura 4.60 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no centro dos provetes de argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	73
Figura 4.61 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no centro da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS em (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H e respetivo EDS em (d).....	74

Figura 4.62 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no centro da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M; b) EDS correspondente às formações cristalinas observadas em (a).....	74
Figura 4.63 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a 1mm da superfície exterior dos provetes de argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c) EDS confirmando cloretos na pasta em (a); d) Espectro EDS correspondentes à pastas em (b).....	75
Figura 4.64 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta a 1mm da superfície da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H numa zona de interface agregado/pasta; d) EDS das formações em (b).....	75
Figura 4.655 – a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta na superfície exterior dos provetes de argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c) EDS da pasta em (a); d) Espectro EDS de (b) correspondente aos cristais filamentosos em 1; e) Espectro EDS de (b) correspondente a 3.	76
Figura 4.66 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta na superfície da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS em (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H. d) EDS dos cristais representados em 2.	77
Figura 4.67 -a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta na superfície da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M; c) EDS das formações cristalinas 1,2 e 3 em (a); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H; d) EDS das formações representadas por 1,2 e 3 em (b).	77
Figura 4.68 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no interior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	78
Figura 4.69 -a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no interior da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c, d) EDS de (a) indicam tratar-se de de cloreto de sódio em 1 e aluminosilicatos de cálcio em 3 respetivamente; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no interior da argamassas NHL_20Mk após 3 anos de cura H e respetivo EDS (e).....	79
Figura 4.70 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no interior da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c, d) Espectros EDS de (a) indicam tratar-se de de cloreto de sódio em (1) e aluminosilicatos de cálcio em (2), respetivamente.	79
Figura 4.71 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no centro dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	80
Figura 4.72 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no centro da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c) Espectro EDS de (a);b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura H; d) Espectro EDS de (b).	80
Figura 4.73 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a 1mm da superfície exterior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	81
Figura 4.74 -a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta a 1 mm da superfície da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c) Espectro EDS de (a); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura H; Espectro de EDS de (b).....	81

Figura 4.75 -a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta na superfície exterior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.	82
Figura 4.76 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta à superfície da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c) Eespectro EDS de (b); d) Formações emergentes da pasta e respetivo EDS (e).....	82
Figura 4.77 – Evolução da pasta no interior das argamassas com a substituição de Mk – cura M.....	84
Figura 4.78 - Evolução da pasta no centro das argamassas com a substituição de Mk – cura M.	85
Figura 4.79 - Evolução da pasta a 1 mm da superfície das argamassas com a substituição de Mk – cura M.....	86
Figura 4.80 - Evolução da pasta na superfície das argamassas com a substituição de Mk – cura M.....	87
Figura 4.81 – Evolução da pasta no interior das argamassas com a substituição de Mk – cura H.	88
Figura 4.82 - Evolução da pasta no centro das argamassas com a substituição de Mk – cura H.....	89
Figura 4.83 - Evolução da pasta a 1mm da superfície das argamassas com a substituição de Mk – cura H.	90
Figura 4.84 - Evolução da pasta na superfície das argamassas com a substituição de Mk – cura H.	91
Figura 5.1 – Evolução da resistência à compressão das argamassas ao longo de 3 anos de cura e valores das argamassas de referência aos 3 anos (tracejado)	96
Figura 5.2 – Evolução da resistência à tração por flexão das argamassas ao longo dos 3 anos de cura e valores das argamassas de referência aos 3 anos (tracejado)	96
Figura 5.3 – Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas ao longo dos 3 anos de cura e valores das argamassas de referência aos 3 anos (tracejado).....	96
Figura 5.4 - Evolução da massa volúmica aparente, segundo o método hidrostático, das argamassas ao longo dos 3 anos de cura.....	97
Figura 5.5 – Comparação das resistências mecânicas com a MVA (método hidrostático) das argamassas com 3 anos de idade	98
Figura 5.6 – Evolução da porosidade aberta de todas as argamassas até aos 3 anos de idade.....	98
Figura 5.7 – Porosidade aberta vs MVA_n – argamassas com 3 anos de idade.....	99
Figura 5.8 – Porosimetria de mercurio das argmassas com 3 anos de idade	99
Figura 5.9 - Distribuição dos poros segundo os intervalos mais relevantes	100
Figura 5.10 – Evolução do CC de todas argamassas em todas as idades.....	100
Figura 5.11 – P_{ab} vs CC das argamassas com 3 anos de idade	101
Figura 5.12 – Variação da tortuosidade com o aumento do teor de metacaulino	102
Figura 5.13 – Registos DRX das argamassas dos 28 dias até 3 anos de idade – cura H.....	103
Figura 5.14 – Registos DRX das argamassas dos 28 dias até 3 anos de idade – cura M.....	103
Figura 5.15 - Resistência aos sais da água do mar - Argamassas após 3 anos de cura marítima e humida	107
Figura 5.16 – Intervalos de aplicação das argamassas segundo VEIGA <i>et al.</i> (2010) – Parâmetros mecânicos	111
Figura 5.17 - Intervalos de aplicação das argamassas segundo VEIGA <i>et al.</i> (2010) – Coeficiente de capilaridade	111

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 3.1 – Traço ponderal das argamassas estudadas, razão água/ligante e razão água/(ligante + metacaulino), valor médio e desvio-padrão da consistência por espalhamento	12
Quadro 3.2 – Patamares de pressão pré definidos no ensaio MIP	27
Quadro 4.1 – Compostos cristalinos identificados nas amostras e respetiva notificação utilizada nos Difractogramas ...	52
Quadro 4.2 – Compostos cristalinos identificados nas matérias primas utilizadas.....	52
Quadro 4.3 – Composição mineralógica qualitativa da análise DRX – Cura M	54
Quadro 4.4 - Composição mineralógica qualitativa da análise DRX – Cura H.....	55
Quadro 4.5 – Perda de massa nos diferentes intervalos de temperatura	59
Quadro 4.6 – Cal consumida nas reações e cal livre nas argamassas com 3 anos	65
Quadro 5.1 – Síntese dos resultados obtidos aos 3 anos de idade das argamassas	93
Quadro 5.2 – Síntese dos resultados obtidos aos 3 anos de idade das argamassas (cont.)	94
Quadro 5.3 – Consumo de cal na reação de carbonatação ao longo do tempo	106
Quadro 5.4 – Requisitos estabelecidos para as características mecânicas das argamassas de substituição	109
Quadro 5.5 – Variação dos resultados dos ensaios provocados pela introdução de Mk nas argamassas com 3 anos ...	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS UTILIZADOS

Materiais

APAS 12 – Areia de granulometria grossa.

APAS 20 – Areia de granulometria intermédia.

APAS 30 – Areia de granulometria fina.

NHL – Cal hidráulica natural 3.5 produzida pela Secil Martingança (NP EN 459-1).

Mk – Metacaulino Argical M 1200 S produzido pela Imerys.

S – Mistura de areias no traço volumétrico de 1 APAS12 + 1,5 APAS20 + 1,5 APAS30.

Argamassas

NHL - Argamassa de cal hidráulica natural NHL3.5.

NHL_10Mk - Argamassa de cal hidráulica natural NHL3.5 com substituição de 10% da massa de cal por metacaulino.

NHL_20Mk - Argamassa de cal hidráulica natural NHL3.5 com substituição de 20% da massa de cal por metacaulino.

Condições de cura

H - cura húmida, ambiente controlado com humidade relativa 95% e temperatura 21°C.

M - cura marítima, ambiente natural junto ao mar (Cabo Raso).

Ensaio e parâmetros

λ	condutibilidade térmica (W/m. °C)
E_{din}	módulo de elasticidade dinâmico (MPa)
R_t	resistência à tração por flexão (MPa)
R_c	resistência à tração por Flexão (MPa)
CC	coeficiente de capilaridade (kg/m ² .min ^{1/2})
VA	valor assíptótico (kg/m ²)
CS	coeficiente de secagem
IS	índice de secagem
TS	taxa de secagem (kg/m ² h)
D1	taxa de secagem da primeira fase (kg/m ² h)
D2	taxa de secagem da segunda fase (kg/m ² h ^{1/2})
P_{ab}	porosidade aberta (%)
MIP	porosimetria por intrusão de mercúrio

DRX	difração de raios-X
TGA	análise termogravimétrica
MEV	microscopia eletrônica de varrimento
MVA_g	massa volúmica aparente, método geométrico [kg/m ³]
MVA_h	massa volúmica aparente, método hidrostático [kg/m ³]
HR	humidade relativa (%)

Compostos químicos

A	– CaCO ₃ – Aragonite ¹
CAH	– Ca ₄ Al ₂ O ₆ CO ₃ ·11H ₂ O- Monocarboaluminato de cálcio hidratado
C₄AH₁₃	– 4CaO·Al ₂ O ₃ ·13H ₂ O - Aluminato de tetracálcio hidratado
C	– CaCO ₃ – Carbonato de cálcio ¹
Ca²⁺	- Ião cálcio
CO₂	- Dióxido de carbono
CSH	– CaO _x ·SiO ₂ ·H ₂ O _y - Silicato de cálcio hidratado
C₃S	– 3CaO·SiO ₂ - Silicato tricálcico ou belite
C₂S	– 2CaO·SiO ₂ - Silicato bicálcico ou alite
E	– Ca ₆ A ₁₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆ - Etringite
F	– (K,Na,Ca)AlSi ₃ O ₈ - Feldspatos
Hc	– Ca ₄ A ₁₂ (OH) ₁₂ ·CO ₃ - Hidrocalumite
M	– 3CaO·Al ₂ O ₃ ·CaCO ₃ ·11H ₂ O - Monocarboaluminato
Mi	– KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ - Mica
OH⁻	- Ião hidróxido
P	– Ca(OH) ₂ - Hidróxido de cálcio ou Portlandite
Q	– SiO ₂ - Quartzo
V	– CaCO ₃ – Vaterite ¹

1 – Diferentes formas de cristalização

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento

A entrada em vigor da nova versão da norma europeia EN 459-1:2010 [CEN, 2010], e consequente NP EN 459-1:2011 [IPQ, 2011] em Portugal durante o ano de 2012, redefiniu os pressupostos que definiam até então as cais hidráulicas naturais (NHL). Algumas cais hidráulicas, antigamente classificadas como naturais, foram excluídas deste grupo passando a formar dois grupos distintos: cais hidráulicas (HL) e cais formuladas (FL), sendo as cais hidráulicas naturais (NHL) compostas apenas por pedra de calcário moída sem qualquer tipo de adições. Estas alterações obrigaram os fabricantes a formularem novas cais que passaram a ser classificadas como NHL2, NHL3,5 e NHL5 consoante o valor de resistência à compressão obtido ao fim de 28 dias, bem como o teor de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente [FARIA *et al.*, 2010].

Com a entrada destas novas argamassas no mercado nacional, surge a necessidade da realização de estudos de caracterização a fresco e após cura, com o objetivo de classificar as suas hipóteses de utilização em construção nova e/ou reabilitação, procedendo-se ainda à otimização das mesmas. Iniciou-se assim o estudo do comportamento de argamassas com base em cal hidráulica natural de produção nacional, mais concretamente a cal hidráulica natural 459-1 NHL 3.5.

No âmbito dos projetos FCT-METACAL, que teve como objetivo estudar e otimizar argamassas com base em cal e metacaulino (Mk), e FCT-LIMECONTECH, onde o objetivo foi contribuir para um avanço do conhecimento de revestimentos com base em cal, foram publicados dois estudos, levados a cabo por GRILO *et al.*, (2014a e 2014b), que mostram aumentos das resistências mecânicas nas argamassas de NHL com Mk, bem como a redução do coeficiente de capilaridade sem piorar as propriedades de secagem.

Devido ao custo existente aquando de uma intervenção de reabilitação, é necessário assegurar a adequabilidade do material utilizado tendo em conta as condições de serviço e particularmente a compatibilidade com os materiais pré-existentes, de forma a retardar ao máximo nova intervenção. Para isso é essencial garantir a durabilidade desses materiais e produtos, o que justifica o prolongamento dos estudos até idades mais avançadas.

1.2 Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo adquirir um conhecimento mais aprofundado das características de argamassas compostas por cal hidráulica natural NHL3.5, realizadas com um traço em massa de 1:5 de ligante: areia, com substituições percentuais da massa de ligante por metacaulino, influenciadas pelas condições de cura a idades avançadas. Pretende-se ampliar o conhecimento, sobretudo, no que se refere às características mecânicas e físicas, através do estudo da evolução de características químicas e microestruturais.

A evolução destas características a idades jovens de cura, aos 28, 90 e 180 dias, já foi estudada por GRILO (2013) e parcialmente publicada por GRILO *et al.* (2014a; 2014b), chegando a conclusões bastante positivas em relação às propriedades mecânicas alcançadas.

Este estudo pretende assim complementar essa informação, alargando-a idades mais avançadas – neste caso 3 anos de cura, verificando a influência da cura e da substituição percentual da massa de NHL3.5 por

metacaulino. Pretende-se verificar a adequabilidade deste tipo de argamassas para aplicação em conservação e reabilitação de rebocos ou no refechamento de juntas em edifícios antigos ou mais recentes.

1.3 Estrutura e organização do texto

Esta dissertação é composta por seis capítulos. No presente capítulo, de introdução é feito um enquadramento ao tema, sendo apresentadas as motivações e problemáticas que justificam a necessidade da investigação proposta bem como os objetivos da presente dissertação.

O segundo capítulo corresponde ao estado dos conhecimentos atual, em particular acerca da utilização das argamassas de cal hidráulica, apresentando uma revisão teórica sobre o assunto a ser estudado, em torno desta problemática. Neste capítulo começa por se analisar as matérias-primas que foram utilizados na composição das argamassas e o que se pode esperar da sua utilização. Aborda-se a temática das argamassas para uso em reabilitação, nomeadamente nas argamassas de NHL com adição de metacaulino, aprofundando o tema até aos processos de endurecimento e compostos formados. Como o processo de endurecimento depende muito das condições de cura, também este tema é abordado, finalizando este capítulo com as técnicas de análise utilizadas e o que esperar de argamassas com idades de cura avançadas.

No terceiro capítulo faz-se uma introdução à campanha experimental, onde são feitas algumas considerações gerais, nomeadamente em relação às matérias-primas e procedimentos de produção das argamassas em estudo e ainda sobre as condições de cura. Explicam-se ainda, detalhadamente todos os ensaios de caracterização efetuados nas argamassas com 3 anos de idade, desde ensaios não destrutivos como o módulo de elasticidade dinâmico até aos ensaios destrutivos como a resistência à compressão e à tração, passando ainda por ensaios químicos, mineralógicos e microestruturais.

No quarto capítulo é realizada a exposição dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização e é ainda feita uma análise individual desses resultados, fazendo a comparação das diferentes argamassas, nos diferentes tipos de cura.

No quinto capítulo é feita uma análise mais cuidada dos resultados, realizando o cruzamento dos dados de diferentes ensaios, comparando-os a diferentes idades além da comparação com a bibliografia estudada.

Por fim, no sexto e último capítulo apresentam-se as conclusões, onde se inclui a sintetização dos resultados obtidos e se fazem sugestões para futuros estudos.

2 ARGAMASSAS DE CAL HIDRÁULICA NATURAL E METACAULINO PARA REABILITAÇÃO DE EDIFÍCIOS

2.1 Matérias-primas

2.1.1 Cal hidráulica natural

A cal hidráulica natural (NHL) é um ligante com características muito dependentes do tipo de matéria-prima usada, sendo produzido em Portugal e em mais cerca de uma dúzia de países no mundo. Esta situação torna o país muito competitivo a nível mundial neste setor. As temperaturas de calcinação para a produção de NHL, geralmente variam entre 950 e 1250°C, sendo que, atualmente, em Portugal, esta pode ser produzida a temperaturas inferiores a 900°C, e portanto bastante inferiores às de produção do cimento de Portland, tornando assim a cal hidráulica num ligante mais sustentável em termos económicos e ambientais comparativamente ao cimento [FARIA *et al.*, 2010; VÁLEK *et al.*, 2014], o ligante mais utilizado na construção em termos globais [KALAGRI *et al.*, 2014].

Nas NHL formadas abaixo dos 1200°C a fase hidráulica dominante é o silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) também chamado por C2S, sendo que o silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) também chamado C3S, pode ser encontrado em pequenas quantidades [VÁLEK *et al.*, 2014; POZO-ANTONIO, 2015].

A versão atual da norma NP EN 459-1:2011, que substituiu a NP EN 459-1:2001, veio reformular e reclassificar as cais utilizadas em construção. Esta nova versão da norma atribui três classes para as cais hidráulicas naturais - NHL2, NHL3.5 e NHL5, de acordo com a sua resistência à compressão ao fim de 28 dias de cura e tendo em conta o teor de hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. No caso da NHL3.5, os valores da resistência à compressão aos 28 dias devem-se situar entre 3.5 MPa e 10 MPa, tendo um teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de pelo menos 25% da sua percentagem de peso total [IPQ, 2011].

Em termos mineralógicos, a NHL3.5 produzida em Portugal apresenta na sua constituição óxido de cálcio em elevada proporção, alguns silicatos e aluminatos e pequenas quantidades de óxido de magnésio, óxido de ferro e óxido de potássio [GRILO *et al.*, 2014b]

2.1.2 Pozolanas

O uso de materiais pozolânicos com o intuito de aumentar as propriedades hidráulicas das argamassas e betões com base em cais aéreas é conhecido desde a antiguidade [GRIST *et al.*, 2013].

As pozolanas podem definir-se como materiais siliciosos ou silico-aluminosos num estado amorfo, possuindo uma elevada superfície específica e tendo a propriedade de reagir com hidróxido de cálcio, na presença de água, formando compostos hidráulicos. A sua produção pode ter origem natural, resultando da moagem de rochas ígneas, ou artificial sendo produzidas após tratamento térmico, como é o caso das cinzas resultantes da combustão da casca de arroz ou de argilas cauliníticas. Podem ainda ser resultado de subprodutos industriais, como resíduos de cerâmicas e cinzas volantes de centrais termoelétricas [MATIAS *et al.*, 2014b; GRILO *et al.*, 2014a].

Metacaulino

O metacaulino (Mk) é um material pozolânico que resulta do tratamento térmico de argilas cauliniticas que, após calcinação e moagem, se torna altamente reativo e com um elevado potencial para adicionar a argamassas de cal. A sua utilização traz muitos benefícios, quer sejam eles económicos ou ambientais, devido ao reduzido gasto energético necessário na sua produção quando em comparação com ligantes hidráulicos. Desta forma, quando incorporados em materiais de construção, podem contribuir para a diminuição de emissões de CO₂ tornando-os mais sustentáveis do que utilizando ligantes hidráulicos simples. Além disso, a sua utilização com ligantes aéreos resulta numa melhoria das características de durabilidade das argamassas. Dos ligantes hidráulicos geralmente utilizados, a grande maioria dos estudos realizados com Mk referem-se a argamassas de cimento, existindo uma lacuna em estudos com argamassas de cal, nomeadamente de cais hidráulicas naturais [CACHIM *et al.*, 2010; GRILO *et al.*, 2014a].

Em termos mineralógicos, o Mk é composto maioritariamente por silicatos e aluminatos, existindo vestígios de óxido de magnésio, óxido de potássio, óxido de titânio e óxido de ferro [GRILO *et al.*, 2014b].

2.1.3 Agregados

A maioria dos agregados naturais utilizados nas argamassas são siliciosos ou de natureza calcária, sendo que a sua origem e método de processamento afetam a forma e o comportamento desses agregados. Além da composição do tipo de ligante empregue, a distribuição granulométrica, a angulosidade e a relação ligante agregados (l/a), tem um impacto significativo nas propriedades das argamassas frescas e secas. No geral, o aumento da angulosidade e finura dos agregados melhora a ligação entre agregados e ligantes resultando num aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade, e ainda na redução da sua trabalhabilidade. Esta redução do tamanho dos agregados tem uma forte influência no aumento da quantidade de água necessária para se garantir uma boa trabalhabilidade. A composição mineralógica dos agregados também é um fator determinante, na medida em que argamassas de NHL ou de CL com areias contendo minerais de argila revelaram a formação de etringite após ataque de sulfatos, sendo que essas argilas podem ser uma fonte de alumina favorecendo a formação de etringite secundária [LANAS *et al.*, 2003; ISEBAERT *et al.*, 2014].

CAZALLA *et al.* (2000) sugere que as argamassas de reparação devem ter uma relação ligante: areia (l:a) inferior a 1:4 por resultarem em argamassas mais deformáveis e com menos fissuras do que com a 1:3. No entanto, MOROPOULOU *et al.* (2002) sugere que 1:3 seria a razão ideal para argamassas de reparação.

Num estudo levado a cabo por KALAGRI *et al.* (2014), a falta de partículas de agregado grosseiro levou ao aumento da porosidade e consequente degradação das propriedades mecânicas, devido ao aumento da água necessária para obter a consistência desejada. Além disso tanto a resistência à compressão como a resistência à tração revelaram-se dependentes da densidade de empacotamento dos agregados e do tamanho máximo dos grãos, bem como da sua distribuição. Neste sentido, a inclusão de agregados graúdos na mistura de areias provocou aumentos nos valores de resistências, aumentando a densidade de empacotamento ao mesmo tempo que diminui a necessidade de água e consequentemente os valores de porosidade aberta [KALAGRI *et al.*, 2014].

2.2 Argamassas

2.2.1 Argamassas de reabilitação

A crescente degradação do parque edificado, juntamente com o alastramento da crise ao setor da construção um pouco por todos os países desenvolvidos, tem levado a um investimento na manutenção dos edifícios ao invés de construção nova. Desta forma surgem novas oportunidades tanto para trabalho como de casos de estudo, incentivando o desenvolvimento de novas argamassas para a reparação e reabilitação de fachadas antigas, entre outras intervenções [GRILLO *et al.*, 2014a].

Os principais requisitos que as argamassas de reabilitação devem ter são o baixo teor de sais solúveis e características mecânicas, físicas e térmicas o mais semelhantes possíveis das argamassas originais. Em termos de resistências mecânicas interessa que sejam suficientemente elevadas para aplicação no refechamento de juntas ou em rebocos, mas não demasiado para não provocarem o desenvolvimento de tensões que ponham em causa todo o conjunto da alvenaria [MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2005; MOROPOULOU *et al.*, 2005; VEIGA *et al.*, 2005; VELOSA *et al.*, 2009; FARIA *et al.*, 2010].

Apesar do que foi referido anteriormente, sabe-se que até finais do século XX, em grande parte dos casos de intervenções de reabilitação foram utilizadas argamassas à base de cimento, que resultaram na aceleração do estado de degradação dos elementos onde foram aplicadas as argamassas, com extensão dos danos às áreas circundantes à intervenção. Os danos mais comuns provocados pela escolha errada de ligante das argamassas são a perda de material da argamassa, muitas vezes associada a extensos vazios provocados pela degradação do suporte, resultado da incompatibilidade entre a argamassa de reparação e os materiais de construção das alvenarias antigas. Isto motivou a procura de materiais compatíveis com os materiais originais e levou ao desenvolvimento de uma metodologia que tem como primeiro passo a caracterização detalhada das argamassas originais, e só depois a utilização desta informação para o desenvolvimento e conceção das argamassas de reparação. Estas devem ser posteriormente caracterizadas de forma a garantir a sustentabilidade da sua aplicação. Além da compatibilidade físico-mecânica, as argamassas de reparação não devem libertar sais solúveis, devem possuir elevada permeabilidade ao vapor de água e em termos estéticos, o seu aspeto final deve ser o mais parecido possível das argamassas históricas, de forma a respeitar a sua autenticidade [MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2005; GRIST *et al.*, 2013; GULOTTA *et al.*, 2013; ISEBAERT *et al.*, 2014].

Sabendo das desvantagens da utilização de argamassas com recurso a cimento de Portland para trabalhos de reabilitação e conservação e tendo em vista a redução dos danos provocados no meio ambiente e o impacto global causado pela produção de cimento, justificou-se o ressurgimento das argamassas de cal que, quando produzidas em larga escala e com a mesma eficiência da produção do cimento, tornam bastante viável a sua aposta, requerendo menores necessidades energéticas bem como menores emissões de CO₂ na sua produção [GRIST *et al.*, 2013].

2.2.2 Argamassas de NHL com adição de Mk e o seu uso na reabilitação

O constituinte principal das argamassas antigas é a cal aérea, por vezes enriquecida com pozolanas, naturais ou artificiais, ou outras adições. Estas argamassas têm sido objeto de estudo com o propósito da sua utilização na reparação de edifícios históricos devido à elevada compatibilidade [ARIOGLU e ACUN *et al.*, 2006; AGGELAKOPOULOU *et al.*, 2011; ANDREJKOVIČOVÁ *et al.*, 2013a; ANDREJKOVIČOVÁ *et al.*, 2013b].

Estes estudos desenvolveram-se inicialmente na utilização de cal aérea como ligante, o que resultou em alguns inconvenientes bem conhecidos como o lento endurecimento devido à demorada carbonatação, além de resistências mecânicas reduzidas [CARDOSO *et al.*, 2013]. Como forma de contornar estas fragilidades surge a opção da adição de pozolanas por substituição parcial do ligante, o que, além de conferir características hidráulicas à argamassa, torna-a mais apetecível em termos de sustentabilidade. Vários trabalhos têm vindo a ser desenvolvidos relativamente à caracterização de argamassas de cal aérea ou de cimento com pozolanas, nomeadamente Mk, existindo uma grande lacuna no estudo da adição de pozolanas a argamassas de cal hidráulica, principalmente utilizando cal hidráulicas naturais portuguesas classificadas de acordo com a atual versão na norma [FARIA *et al.*, 2010].

Por outro lado, as argamassas à base de cal hidráulicas naturais que têm vindo a ser testadas em laboratório e aplicadas na reparação desses mesmos edifícios apresentam resultados encorajadores, de tal forma que se recomenda o seu uso em trabalhos de reabilitação. Num estudo de MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.* (2005), a utilização de NHL como ligante parcial resultou em comportamentos satisfatórios em diversas aplicações, tanto laboratoriais como em aplicações reais de reparação, sugerindo assim a sua utilização como material para argamassas de reparação. A possibilidade da escolha de cal hidráulicas naturais garante a compatibilidade com alvenarias antigas por terem, quando comparados com o cimento de Portland, reduzida retração, resistência aos sais e à ação do gelo, além de possuírem elevada deformabilidade e permeabilidade ao vapor de água [GRILO *et al.*, 2014b].

Devido à sua composição, as argamassas de NHL possuem uma vasta rede de poros tornando a argamassa muito permeável ao vapor de água. Apesar desta vasta rede de poros que as torna menos resistentes em termos mecânicos, as argamassas de NHL, pela elevada presença de portlandite, ainda conseguem ter uma boa capacidade de deformação [ISEBAERT *et al.*, 2014].

Num estudo realizado por GRILO *et al.* (2014a; 2014b) observou-se que a introdução de Mk por substituição de NHL melhorava as características mecânicas dessas argamassas, nomeadamente empregando um teor de substituição de 10%. Apesar disso, dos 90 para os 180 dias observou-se um decréscimo dessas características. Foi possível observar ainda uma redução do coeficiente de capilaridade sem piorar a capacidade de secagem para níveis inapropriados.

Nas argamassas de cal hidráulica natural existem três fatores básicos que influenciam a contribuição do Mk, quando em substituição por NHL, para o aumento das características mecânicas: o efeito de *filler*, a aceleração do processo de hidratação e a reação pozolânica do Mk com o hidróxido de cálcio (CH) [CASSAGNABÈRE *et al.*, 2009; CACHIM *et al.*, 2010].

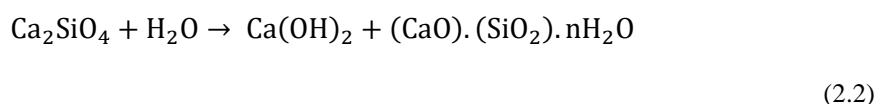
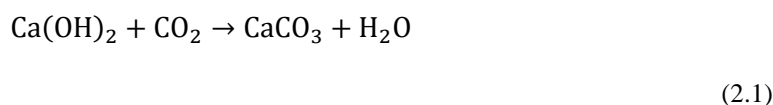
Apesar destes aspetos positivos existem alguns menos positivos e que estão relacionados com a instabilidade de alguns dos compostos hidratados formados. Por exemplo, em argamassas de NHL3.5 com

Mk, é referida a formação, na reação na reação pozolânica, de monocarboaluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6\text{CO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) e de aluminato de tetracálcio hidratado (C_4AH_{13}), compostos que são instáveis, e que se atribuem à portlandite livre no sistema [GRILO *et al.*, 2014b]. Num outro estudo com argamassas de NHL e metacaulino [SEPULCRE-AGUILAR *et al.*, 2010] utilizou-se sepiolite, um mineral de argila, para inibir a formação do C_4AH_{13} . O mesmo estudo refere que esta adição resulta num decréscimo de 66% das resistências mecânicas, quando em comparação com as mesmas argamassas sem sepiolite.

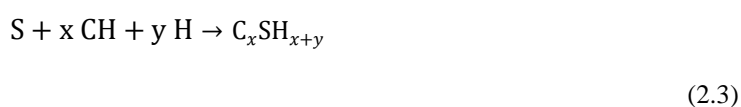
O monocarboaluminato deriva da reação entre a alumina reativa do Mk e a portlandite livre encontrada nas argamassas de cal quando na presença de CO_2 . Este mineral ocorre a idades precoces (28 dias) e, sendo instável, pode transformar-se em aluminatos de cálcio hidratados (C_xAH_x) ou hidrocalumite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) em idades mais avançadas, sendo este comportamento justificado pela diminuição das concentrações de iões Ca^{2+} e OH^- na solução intersticial em períodos de cura mais avançados [ARIZZI *et al.*, 2015; CARDOSO *et al.*, 2013].

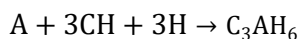
2.3 Processos de endurecimento e compostos formados

Devido à presença de portlandite e silicatos de cálcio, as argamassas de NHL sofrem duas fases de endurecimento: uma por carbonatação (equação 2.1) e outra hidráulica (equação 2.2), esta última com formação de aluminatos e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) [GRIST *et al.*, 2013; CACHIM *et al.*, 2010; ISEBAERT *et al.*, 2014].



Desta forma, o desenvolvimento da resistência mecânica nas argamassas de cal hidráulica natural com pozolanas é o resultado de três reações químicas diferentes: 1) reação pozolânica dos aluminatos e silicatos da pozolana com a cal livre presente (equações 2.3 e 2.4) – hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2) hidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio anidros da NHL, nomeadamente da belite (Ca_2SiO_4 também designado por C2S) com produção de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados (CSH e CAH) e portlandite, presentes na NHL o que resulta numa produção de hidróxido de cálcio adicional (equação 2.2); e 3) finalmente a carbonatação da restante cal livre (equação 2.1). O grau e ordem destas reações dentro do sistema do ligante dependem da hidraulicidade da cal, da reatividade da pozolana, da composição do ligante e ainda das condições de cura [GRIST *et al.*, 2013; CACHIM *et al.*, 2010].





(2.4)

S representa uma pozolana rica em sílica e A uma pozolana rica em aluminatos.

Segundo CIZER *et al.*, (2012) as reações pozolânicas dominam a carbonatação independentemente das condições de cura na presença de materiais pozolânicos. A autora sugere também que, mesmo em condições de cura secas, com HR=60 ± 5%, a carbonatação das argamassas apenas se processa gradualmente a partir dos 28 dias. Por outro lado, tanto a reação pozolânica como a hidratação dos componentes hidráulicos estão dependentes da presença de água, o que significa que, em condições secas, onde a água evapora pelos poros, estas são dificultadas.

A formação de compostos hidráulicos como o monocarboaluminato de cálcio hidratado (CAH), o aluminato tetracálcico hidratado (C₄AH₁₃) e etringite (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂(H₂O)₂₆), são compostos relevantes para o desenvolvimento das resistências mecânicas em idades jovens. Além disso, a eliminação ou redução do teor de portlandite pela reação pozolânica e /ou carbonatação pode resultar em grandes aumentos de durabilidade e resistência. Outra observação interessante é que em curas húmidas e com o avançar da idade, dá-se a formação de vaterite, polimorfo da calcite, e que está relacionado com o fenómeno de dissolução/cristalização de carbonatos sob a ação da água [MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2005; GRILO *et al.*, 2014b].

2.4 Condições de cura

Muitos edifícios estão naturalmente sujeitos à humidade, nomeadamente em Portugal, onde a maioria das grandes cidades se localiza na zona costeira do país. Muitos edifícios estão assim sujeitos a um ambiente húmido e marítimo, o que leva à degradação dos sistemas de revestimento, obrigando a um estudo minucioso para a seleção de argamassas adequadas para aplicação em revestimentos, rebocos e refechamento de juntas [GRILO *et al.*, 2014a]. Assim sendo, as condições de cura são parâmetros importantes na caracterização das argamassas pois diferentes condições de cura resultam em diferentes características das argamassas e dos sistemas de reboco. O desenvolvimento das reações químicas ao longo do tempo, responsáveis pelo endurecimento das argamassas, influenciam a resistência, a porosidade e a microestrutura dessas argamassas assim como as suas propriedades físicas. Curas com elevada humidade relativa, como a cura húmida (HR = 95±5%) e cura marítima (exposição natural junto à costa com o Atlântico) beneficiam a hidratação e as reações pozolânicas, contribuindo para o preenchimento da estrutura porosa destas argamassas, resultando num decréscimo do principal tamanho dos poros das argamassas de NHL. Resumindo, argamassas de NHL com pozolanas beneficiam de curas lentas e com HR elevadas [GRILO *et al.*, 2014a].

Num estudo realizado por EL-TURKI *et al* (2007) onde se analisou a evolução das reações em pastas de cal hidráulica, verificou-se que as expostas a uma HR de 97% mostravam uma maior taxa de carbonatação quando comparadas com as pastas expostas a HR de 67%. Considerou-se que as diferenças obtidas são devidas à reação de hidratação ser rápida em comparação com a de carbonatação e por ser maioritariamente

condicionada pela temperatura e humidade relativa. Daí serem expectáveis diferenças de comportamento de argamassas iguais sujeitas a diferentes condições de cura. Da mesma forma, um outro estudo realizado por GRIST *et al.* (2013) mostrou existir uma diferença substancial na resistência à compressão entre argamassas com curas ao ar livre ou debaixo de água.

Num outro estudo realizado por FARIA *et al.* (2010), com argamassas de cal hidráulica natural NHL5 com substituições percentuais de cal por pozolanas artificiais, concluiu-se que, de três tipos de cura - referência, com $HR=65 \pm 5\%$ e os primeiros 2 dias de cura dentro de sacos de polietileno; *standard*, com $HR=65 \pm 5\%$ e os primeiros 7 dias de cura dentro de sacos de polietileno; húmida, com $HR=95 \pm 5\%$ e os primeiros 7 dias de cura dentro de sacos de polietileno, as argamassas da cura húmida superaram largamente as outras em relação à resistência à tração além de apresentarem os menores valores de coeficiente de capilaridade. As argamassas da cura de referência, isto é, as que estiveram em condições de humidade inferiores, foram as que apresentaram os piores resultados.

Os resultados mecânicos das argamassas nas curas húmida e marítima foram relativamente semelhantes, estando essencialmente relacionados com as cinéticas das reações de hidratação e pozolânica. De facto, ambas as curas decorreram em ambiente húmido, originando uma grande semelhança nos compostos hidratados formados. Além disso, importa realçar que na cura marítima, e ao contrário do que seria de esperar, não foram detetados íões cloreto livres ou combinados, íões esses que geralmente estão relacionados a ambientes marítimos, podendo este facto indicar que talvez tenha ocorrido a sua lavagem com a água da chuva [GRILO *et al.*, 2014b].

2.5 Técnicas de análise

2.5.1 Microporosimetria por intrusão de mercúrio

A porosidade e o tamanho dos poros são fatores extremamente importantes no estudo da compatibilidade entre argamassas antigas e as de reparação, sendo que as argamassas de cimento falham sobretudo por terem uma distribuição de poros bastante diferente das alvenarias e argamassas originais antigas, sendo fundamental que, para que exista essa compatibilidade, exista uma semelhante distribuição/tamanho dos poros entre alvenaria, argamassas antigas e argamassas de reparação [MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2005; KALAGARI *et al.*, 2014].

2.5.2 Microscopia eletrónica de varrimento

A observação recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento permite estudar a microestrutura dos produtos de hidratação das argamassas endurecidas. Num estudo de GULLOTA *et al.* (2013) onde se recorre a esta técnica para estudar o aspeto de diferentes argamassas de NHL endurecidas, observam-se cristais de portlandite em forma de pratos hexagonais e partículas de CSH em fórmula de glóbulos. Argamassas compostas por ligantes de NHL apresentam uma microestrutura densa, resultante dos produtos de hidratação, sendo esta microestrutura descrita como uma rede fibrosa que cobre os agregados com formações globulares cruzados com cristais aciculares (forma de agulha, delgado, pontiagudo) [GULLOTA *et al.*, 2013].

2.5.3 Difração Raios-X

Em argamassas de NHL3.5 com substituições percentuais de ligante por Mk, em todas as condições de cura, o principal composto cristalino encontrado pela análise DRX é a calcite, indicando que a carbonatação foi a reação dominante. Além da calcite, detetaram-se presenças de outros compostos como portlandite, larnite, etringite, monocarboaluminato, aluminato tetracálcico hidratado, vaterite e quartzo. Com exceção da portlandite e da etringite, as restantes fases mencionadas estão relacionadas com a reação pozolânica entre a NHL e o Mk.

Na comparação entre argamassas de NHL3.5 com e sem Mk, a principal diferença ocorre na presença de vaterite nas argamassas com Mk. A vaterite é uma (composto polimorfo) das formas de cristalização de CaCO_3 , que se formam pela precipitação dos carbonatos, sendo a sua formação mais desenvolvida à medida que se aumenta o teor de Mk. Alguns autores referem que a vaterite pode ser uma fase precedente da formação da calcite, cuja formação é dificultada devido à baixa difusão de CO_2 nas argamassas de Mk [(NEHRKE *et al.*, 2006; GRILO *et al.*, 2014b)].

2.5.4 Análise termogravimétrica

Esta análise realizada em argamassas de NHL3.5 com substituições percentuais de Mk permitem observar que a portlandite é consumida principalmente na reação de carbonatação, sendo que esta aumenta com o tempo de cura. GRILO *et al.* (2014b) verificaram que a reação está praticamente completa aos 180 dias, onde todas as argamassas apresentavam um teor de portlandite consumida na reação de carbonatação à volta do 100%.

A perda de massa até aos 90°C é atribuída à água higroscópica, enquanto a perda de massa entre os 200 a 250°C é atribuída à água presente nas ligações químicas. A perda de massa até aos 380/400°C é geralmente atribuída à água de ligação das fases hidratadas. A desidratação da portlandite ocorre entre os 380 e 500°C segundo GRILO *et al.* (2014b) ou 400 e 520°C segundo MOROPOULOU *et al.* (1995) e KALAGRI *et al.* (2014) ao passo que a descarbonatação dos carbonatos (CaCO_3) ocorre entre os 500 até 850°C segundo GRILO *et al.* (2014) ou entre os 700 e 900°C segundo KALAGRI *et al.* (2014) e MOROPOULOU *et al.* (1995). Segundo VÁLEK *et al.* (2014) a temperatura de decomposição do carbonato de cálcio Ca(OH)_2 inicia-se por volta dos 800°C, que é quando a pressão de CO_2 produzido pela dissociação da calcite é igual à pressão parcial do CO_2 dos gases do forno.

Recorrendo a esta análise é possível diferenciar cristais de aragonite e calcite, por virtude de uma alteração de fase não reversível, que ocorre por volta dos 470°C para a aragonite [MOROPOULOU *et al.*, 1995].

3 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS

3.1 Introdução à campanha experimental

3.1.1 Considerações gerais

A presente dissertação surge no seguimento de um estudo realizado por GRILO (2013), publicado posteriormente em GRILO *et al.* (2014a e 2014b), no âmbito do projeto FCT METACAL (PTDC/ECM/100431/2008) – que caracteriza argamassas com base em cal hidráulica natural NHL 3.5, com substituições de ligante por metacaulino em teores de 0, 10 e 20% da massa de ligante, tendo estas sido sujeitas a três condições de cura diferentes, e designadas por *standard*, marítima e húmida, respetivamente.

A conceção das argamassas e a sua caracterização no estado fresco, bem como a produção dos provetes e toda a caracterização físico-mecânica das argamassas no estado endurecido até aos 180 dias de cura foi realizada pelo autor anteriormente mencionado, tendo decorrido nos Laboratórios de Construção do DEC/FCT-UNL sob orientação da Doutora Paulina Faria com o auxílio do Eng.º Vítor Silva, da Secção de Construção e Hidráulica do DEC/FCT-UNL. A análise química e mineralógica até aos 180 dias de cura também foi realizada pelo mesmo autor e decorreu nos Laboratórios do Núcleo de Materiais do LNEC sob orientação do Doutor António Santos Silva.

A presente campanha experimental foi totalmente desenvolvida pelo autor desta dissertação e pretende caracterizar as argamassas anteriormente descritas e estudadas por GRILO *et al.* (2014a e 2014b) em idades de cura avançadas – 3 anos de idade. Assim, toda a caracterização físico-mecânica das argamassas no estado endurecido decorreu nos Laboratórios de Construção do DEC/FCT-UNL sob orientação da Doutora Paulina Faria com o auxílio do Eng.º Vítor Silva, da Secção de Construção e Hidráulica do DEC/FCT-UNL. Por sua vez a análise química, mineralógica e microestrutural decorreu nos Laboratórios do Núcleo de Materiais Metálicos do Departamento de Materiais do LNEC sob a orientação do Doutor António Santos Silva.

É importante realçar que todos os provetes utilizados na caracterização das argamassas a 3 anos de idade foram produzidos por GRILO (2013) nos laboratórios de Construção do DEC-FCT/UNL em Janeiro de 2012 e devidamente colocados nas respetivas curas para que fossem ensaiados passados 3 anos. Infelizmente, por questões alheias ao autor desta dissertação, não existiam provetes a estudar na cura *standard* pelo que a campanha experimental apenas incide sobre provetes com 3 anos de idade provenientes da cura húmida e da cura marítima.

3.1.2 Matérias-primas

As argamassas estudadas têm traço volumétrico de 1:3 onde se utilizou como ligante uma cal hidráulica natural produzida pela SECIL, designada segundo a norma de produto respetiva [IPQ,2011] como EN 459-1 NHL3.5 (passando a partir de agora a ser referida apenas como NHL). Como pozolana foi utilizado um metacaulino comercial francês, designado Argical M 1200 S da IMERYS (que se passa a designar por Mk) e como agregado utilizou-se uma mistura definida de areias siliciosas lavadas e graduadas, com granulometrias diferentes, mistura essa com traço volumétrico de 1:1,5:1,5 de APAS12 (areia comercial mais grossa), APAS20 (areia de granulometria intermédia) e APAS30 (areia de granulometria mais fina).

A caracterização das matérias-primas utilizadas na realização das argamassas pode ser consultada na íntegra e detalhadamente no estudo realizado por GRILO *et al.* (2014a).

3.1.3 Argamassas e provetes em estudo

A argamassa de referência em estudo possui traço volumétrico de 1:3 de cal hidráulica NHL3.5, que corresponde a um traço em massa de 1:5. Com base nesta argamassa procedeu-se a substituições parciais de cal por metacaulino nas percentagens de massa de 10 e 20%. Nesta fase é importante referir que a areia utilizada não foi otimizada nem sendo sequer uma areia corrente para argamassas.

Para melhor compreensão dos resultados e para que possa ser feita a ligação ao trabalho efetuado por GRILO (2013) e GRILO *et al.* (2014a e 2014b), achou-se importante manter a nomenclatura utilizada pelo autor. Assim, o nome das argamassas passa a identificar diretamente a sua composição em termos do teor de Mk utilizado. Apresenta-se no Quadro 3.1 as composições das argamassas e as respetivas designações. A quantidade de água utilizada na amassadura foi definida de forma a obter-se uma consistência considerada comparável.

Quadro 3.1 – Traço ponderal das argamassas estudadas, razão água/ligante e razão água/(ligante + metacaulino), valor médio e desvio-padrão da consistência por espalhamento (adaptado de GRILO, 2013)

Argamassa	Traço ponderal			Razão A/NHL	Razão A/(NHL+Mk)	Esp (mm)	
	NHL:Mk:Ar12:Ar20:Ar30	NHL:Mk:S	Lig:S			Méd	DP
NHL	1:0:1,3:1,9:1,8	1:0:5	1:5	1,1	1,1	152	1
NHL_10Mk	1:0,1:1,4:2,1:2,1	1:0,1:5,5	1:5	1,2	1,1	149	2
NHL_20Mk	1:0,25:1,6:2,3:2,3	1:0,25:6,2	1:5	1,3	1,1	143	1

As argamassas foram caracterizadas no estado fresco, em termos de consistência por espalhamento (Quadro 3.1). Das argamassas anteriormente descritas resultaram 6 provetes de cada argamassa, fazendo um total de 18 provetes, sendo que todos possuíam forma paralelepípedica com dimensões de 160 x 40 x 40 mm.

3.1.4 Condições de cura

As argamassas em estudo foram sujeitas a dois tipos de cura, totalmente distintos em termos de humidade e temperatura: uma em ambiente controlado – cura húmida, doravante designada por H; outra em exposição natural – cura marítima, identificada com a letra M. Os provetes de cada argamassa estiveram nessas condições desde os 7 dias de idade até à idade de ensaio de 3 anos.

Cura húmida

A cura húmida consistiu na colocação dos provetes de cada argamassa numa câmara de cura húmida do DEC-FCT/UNL. O objetivo desta cura foi sujeitar os provetes a condições de humidade relativa (HR) elevadas (95±5%) e a temperaturas (T) aproximadamente constantes (21±2°C).

Cura marítima

A cura marítima consistiu na colocação dos provetes de cada argamassa na estação experimental do LNEC situada no Cabo Raso em Cascais, a cerca de 25 metros do mar, estando assim sujeitos à natural aspersão

de água do mar e contacto com nevoeiro salino. Esta cura possibilitou o estudo dos efeitos de condições de exposição natural em ambiente fortemente marítimo.

3.1.5 Estado dos provetes ao fim de 3 anos

Devido às condições adversas a que os provetes da cura marítima possam ter estado sujeitos durante os 3 anos, torna-se importante registar as condições em que foram encontrados. Observou-se que os provetes encontravam-se cobertos por vegetação parasitária, pois desde há cerca de um ano e meio não se acedia à estação de exposição. Após remoção dessa vegetação foi possível identificar alguns provetes nas posições em que foram deixados, enquanto outros, de outros estudos, se encontravam caídos, fora dos suportes que os mantinham na posição vertical mas ainda sobre uma grelha inferior (Figura 3.1a). Felizmente, os provetes deste estudo foram encontrados nas posições originais, o que, com a ajuda de uma planta feita a quando da sua colocação, possibilitou a identificação de todos. De realçar que, em comparação com os provetes da cura húmida, estes provetes apresentavam um tom amarelado quando em comparação com os provetes da cura húmida e apresentavam as arestas ligeiramente arredondadas devido ao natural desgaste provocado pela intempérie, característica do local.

Após a identificação dos provetes estes foram devidamente acondicionados (Figura 3.1b) e transportados para os laboratórios de Construção do DEC-FCT/UNL, onde foram colocados numa estufa a 60°C até o início dos ensaios. Em relação à cura húmida, todos os provetes se encontravam em perfeito estado (Figura 3.2), sem qualquer nota digna de registo.



Figura 3.1 – Estado dos provetes após 3 anos de cura na estação experimental do LNEC (a) e respetivo acondicionamento para transporte até à FCT/UNL(b)



Figura 3.2 - Provetes após 3 anos de cura em câmara húmida

3.2 Organização dos ensaios

Os ensaios de caracterização das argamassas após 3 anos de cura H e M decorreram nos laboratórios de Construção do DEC-FCT/UNL, com exceção dos ensaios de caracterização química, mineralógica e microestrutural que decorreram nos laboratórios do Departamento de Materiais do LNEC.

Os ensaios realizados foram os seguintes:

- Condutibilidade térmica;
- Massa volúmica aparente por método geométrico;
- Módulo de elasticidade dinâmico;
- Resistência à tração por flexão;
- Resistência à compressão;
- Absorção de água por capilaridade;
- Secagem;
- Porosidade aberta por vácuo e pesagem hidrostática;
- Porosimetria/distribuição de poros, por intrusão de mercúrio, MIP;
- Resistência ao ataque por sulfatos;
- Análise por difratometria de raios X, DRX;
- Análise termogravimétrica, ATG;
- Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise de raios X, MEV/EDX.

Em cada cura estavam disponíveis 9 provetes, 3 de cada argamassa, perfazendo um total de 18 provetes a analisar, sendo que os ensaios foram realizados sobre todos os provetes de ambas as curas, exceto o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio que, por ter um elevado custo, só se realizou sobre uma amostra de cada argamassa, e os ensaios de caracterização mineralógica cuja análise recaiu sobre uma mistura do material disponível, e são, de cada argamassa.

Os primeiros ensaios a serem realizados foram os ensaios não destrutivos. Assim, realizaram-se os ensaios de condutibilidade térmica e o ensaio de massa volúmica aparente por método geométrico, a que se seguiu a determinação do módulo de elasticidade dinâmico. De seguida realizou-se o ensaio de resistência à tração por flexão, do qual resultam duas metades de cada provete.

Das duas metades resultantes, uma foi sujeita ao ensaio de resistência à compressão, de onde resultam três partes suficientemente integras para a realização dos ensaios de porosidade aberta por vácuo, porosimetria de mercúrio, difratometria de raios X, análise termogravimétrica e microscopia eletrónica de varrimento; a outra metade resultante foi utilizada para ensaios de capilaridade, secagem e resistência ao ataque de sais de água salgada [FARIA 2011].

Apresentam-se de seguida os procedimentos de ensaio adotados.

3.3 Ensaio de condutibilidade térmica

A condutibilidade térmica, λ , expressa em $W/(m \cdot ^\circ C)$, é uma característica própria de cada material que traduz a forma como o material se deixa atravessar pelo calor, podendo ser definida como a quantidade de calor que atravessa a unidade de espessura do material, por unidade de área, por unidade de diferença de

temperatura [HENRIQUES, 2007]. Este parâmetro está diretamente relacionado com a porosidade aberta do material, na medida que um material mais poroso terá um valor de condutibilidade térmica mais reduzido.

O ensaio de caracterização da condutibilidade térmica foi realizado de acordo com as especificações do aparelho “ISOMET Model 2104” que referem que o sensor do aparelho que realiza a leitura deveria ficar em total contacto com a superfície a ser estudada. No entanto, neste estudo, devido às reduzidas dimensões das faces dos provetes, que eram excedidas pela sonda do equipamento, não foi possível cumprir esse requisito. Assim o ensaio serve apenas para, em termos comparativos entre provetes semelhantes, se ter uma ideia da evolução da condutibilidade térmica à medida que, nas diferentes argamassas, se procede à substituição do ligante pelo metacaulino, bem como a influência dos diferentes tipos de cura

Os valores das leituras realizadas pelo aparelho são bastante influenciadas pelas condições higrotérmicas do material, pelo que é importante garantir condições de temperatura e humidade relativa constantes. Desta forma decidiu-se realizar o ensaio na sala de cura condicionada, onde a humidade relativa se encontra a $65 \pm 5\%$ e a temperatura a $20 \pm 3^\circ\text{C}$. Os provetes provenientes da cura M e da cura H foram colocados na sala condicionada durante 24 horas antes do início do ensaio para garantir que todos os provetes fossem ensaiados nas mesmas condições de teor de água.

Para a realização deste ensaio, os provetes foram colocados em cima de uma placa de polistireno expandido (EPS), de forma a evitar que a bancada onde se realizou o ensaio influenciasse as leituras. Foram realizadas no mínimo duas leituras em diferentes faces lisas do provete, sendo que apenas se realizou uma terceira leitura nos provetes em que a diferença entre as duas primeiras foi superior a 5%.

3.4 Ensaio de massa volúmica aparente por método geométrico (MVA_g)

Todos os provetes foram pesados e as suas medidas reais foram devidamente registadas, utilizando para este efeito uma balança com precisão de 0,001g e uma craveira digital, respetivamente. Dividindo a massa pelo respetivo volume de cada provete determinou-se a sua massa volúmica. O conjunto dos provetes com igual composição e cura permitem aferir o seu valor médio e desvio-padrão.

3.5 Ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico

O ensaio de determinação do módulo de elasticidade dinâmico foi realizado com base na norma NP EN 14146:2006 [IPQ, 2006]. Este consiste na medição da frequência de ressonância longitudinal do provete a ser ensaiado, utilizando um equipamento adequado (“ZEUS Resonance Meter”, associado a um programa de cálculo) que emite vibrações, registando posteriormente a frequência de ressonância do provete em estudo.

Após a introdução dos dados de massa e volume (registados no ensaio de massa volúmica aparente) de cada provete no programa de cálculo, de seguida, um a um, estes foram colocados sobre o suporte do equipamento de modo a que um dos topos ficasse em contato com a fonte emissora e o outro em contato com o recetor. De forma a se obter valores mais representativos, foram realizadas varias leituras por provete, alterando a posição do provete no suporte.



Figura 3.3 – Equipamento necessário para a realização do MED: “Zeus Resonance Meter”

Com os dados devidamente introduzidos, o programa de cálculo determina automaticamente o valor do módulo de elasticidade em MPa, através da equação 3.1.

$$E_{\text{din}} = (2 \times l \times f_0)^2 \times \frac{\rho}{\gamma} \times 10^{-6} \quad (3.1)$$

E_{din} [MPa] é o módulo de elasticidade dinâmico, l [m] é o comprimento do provete, f_0 [Hz] é a frequência de ressonância longitudinal, ρ [N/m³] é o peso volúmico do material e g [9.81 (m/s²)] é a aceleração da gravidade.

3.6 Ensaio de resistência à tração por flexão e compressão

Os ensaios de tração e de compressão foram realizados com base na norma EN 1015-11:1999/A1:2006 [CEN, 2006], com o ensaio de tração a ser realizado por flexão em três pontos do provete e o ensaio de compressão a ser realizado sobre uma das metades resultantes do ensaio de flexão. Ambos os ensaios são realizados utilizando uma máquina universal de forças, “ZWICK Z050” devidamente equipada com a célula de carga respetiva para cada ensaio.

3.6.1 Ensaio de Resistência à tração por flexão

O ensaio de resistência à tração por flexão consiste na aplicação de uma carga pontual a meio vão do comprimento do provete, sendo que este permanece apoiado em dois pontos distanciados de 100 mm (Figura 3.4). É importante realçar que, tanto a célula de carga, como os apoios, apenas entram em contacto com as faces lisas do provete. Estando o provete devidamente centrado entre a célula e os apoios, procede-se à aplicação da carga, chegando-se ao fim do ensaio quando o provete atinge a rotura, registando-se nesse momento a força máxima de tração a que o provete foi sujeito, F_t .

Neste ensaio foi utilizada uma célula de carga de 2 kN com velocidade de aplicação da carga de 0,2 mm/min.



Figura 3.4 - Ensaio de resistência à tração por flexão

O valor da resistência à tração por flexão é calculado através da equação 3.2:

$$R_t = 1,5 \times \frac{F_t}{b \times d^2} \times 10^3 \quad (3.2)$$

R_t [MPa] é a resistência à tração por flexão, F_t [kN] é carga de rotura à tração por flexão, l [mm] é a distância entre os dois pontos de apoio e b e d [mm] são as dimensões da secção do provete.

3.6.2 Ensaio de resistência à compressão

Para o ensaio de compressão, a célula de carga anterior foi substituída por outra com capacidade de 50 kN e velocidade de aplicação da carga de 0,7 mm/min. Neste ensaio, uma das metades dos provetes, resultante do ensaio anterior, é colocado num suporte metálico específico para o efeito (Figura 3.6), que garante o contato total entre a célula e o provete numa área de compressão de 40 x 40 mm². O contato entre o provete e o suporte metálico é feito apenas pelas faces lisas do provete. O ensaio chega ao fim quando o provete atinge a rotura, registando-se nesse instante a força máxima de compressão a que o provete esteve sujeito, F_c . O valor da resistência à compressão R_c em MPa, é calculado pelo quociente entre a força de compressão F_c , em N, e a área A , em mm², de aplicação da carga.

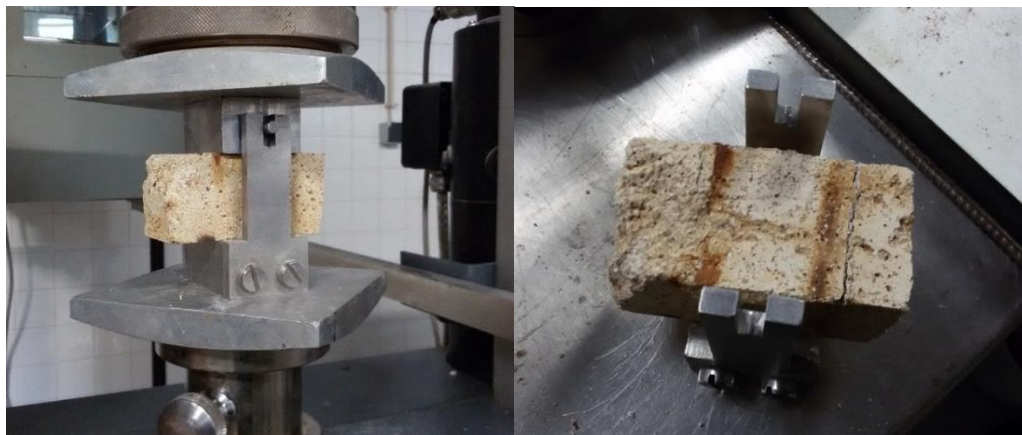


Figura 3.5 - Ensaio de resistência à compressão e rotura por compressão

3.7 Ensaio de absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade tem como objetivo estudar o comportamento das argamassas quando em contacto com água no estado líquido. Através dos valores obtidos neste ensaio, determinam-se o coeficiente de capilaridade, CC, que corresponde à velocidade de absorção de água da argamassa na fase inicial do ensaio, e o respetivo valor assintótico, VA, que corresponde à quantidade máxima de água absorvida pela argamassa. Neste estudo foram realizados dois ensaios de absorção de água por capilaridade, um realizado com água potável e outro, não tão corrente, realizado com água do mar. O interesse na realização do ensaio utilizando água do mar preza-se com o facto de ser importante conhecer o comportamento que a deposição de sais provoca nas argamassas a quando da sua passagem através dos poros da mesma.

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado em meios provetes resultantes do ensaio de tração e com base na norma EN 15801:2009, com algumas adaptações, nomeadamente a impermeabilização das faces laterais dos provetes.

A preparação para este ensaio consistiu na colocação dos provetes numa estufa a 60° C durante um mínimo de 48 horas sendo depois realizadas pesagens até se registar massa constante, correspondente a uma variação de 0,1% de massa num intervalo de 24h. De seguida envolveram-se as quatro faces laterais dos provetes numa emulsão de cera de abelha e pês de louro à razão de 1:1 (Figura 3.6a), impermeabilizando-as de modo a garantir um fluxo de absorção unidirecional vertical.

O ensaio propriamente dito realizou-se numa caixa estanque onde se criaram condições de ambiente saturado em humidade relativa, pela evaporação de água existente por baixo do tabuleiro onde seriam colocados os provetes. É neste tabuleiro, perfeitamente nivelado e com uma rede plástica na base que se coloca a água, criando-se uma lâmina de água de 5 mm acima da rede (Figura 3.6b).

No dia do ensaio os provetes, previamente preparados, são retirados da estufa e arrefecem até à temperatura ambiente antes de serem pesados (correspondendo ao instante t_0) e serem ordenadamente introduzidos no tabuleiro dentro da caixa, em contato com a lâmina de água. Foram efetuadas pesagens aos 5, 10, 15 e 30 minutos, sendo depois efetuadas pesagens a cada hora durante as primeiras 7 horas. A partir daqui passam a ser feitas pesagens diárias até ao fim do ensaio, que coincide com numa diferença de massa inferior a 1% no intervalo de 24h.

O processo de pesagem consistiu em retirar o provete da caixa e calcando-o num pano húmido, de forma a eliminar o excesso de água, colocando-o de seguida na balança com precisão de 0,001g, registando a sua massa no instante t_i , voltando depois a coloca-lo na caixa. Entre as pesagens teve-se o cuidado de garantir a altura de 5 mm da lâmina de água bem como o fecho da tampa da caixa, mantendo o ambiente saturado.

Após o fim do ensaio procede-se à realização da curva de absorção capilar de cada provete e, pela média dos provetes constituídos pela mesma amassadura e mesma condição de cura, a curva correspondente a cada argamassa/condição de cura. Estas curvas apresentam, em abcissas, a raiz do tempo em minutos e, em ordenadas, a massa da quantidade de água absorvida que se obteve por área da base dos provetes de acordo com a equação 3.3:

$$m = \frac{m_i - m_0}{A} \quad (3.3)$$

m [kg/m^2] é a massa de água absorvida, m_i [kg] a massa do provete ao fim do tempo t_i , m_0 [kg] a massa do provete seco no tempo t_0 e A [m^2] a área da secção do provete em contato com a água ($0.04 \times 0.04\text{m}$)

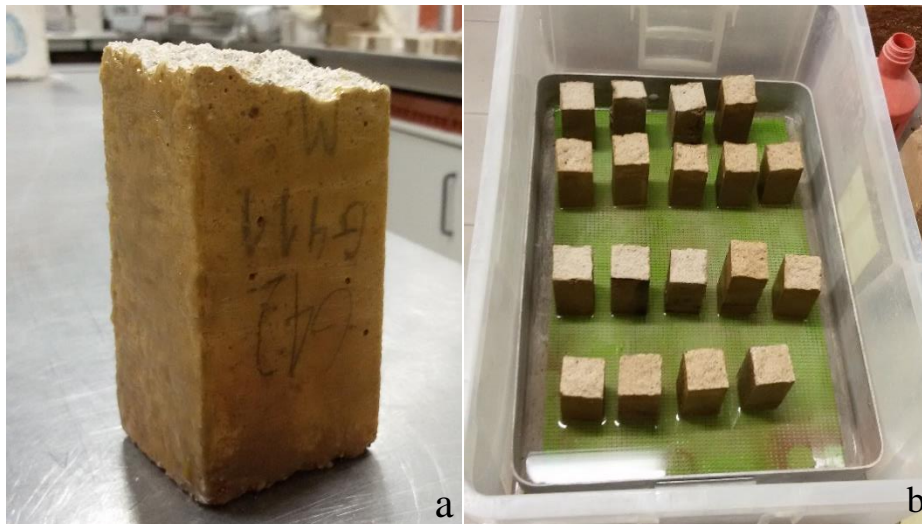


Figura 3.6 - Provete envolto em mistura impermeabilizante (a) e ensaio de capilaridade (b)

Com os valores de massa de água absorvida, os provetes são agrupados por argamassas e respetiva cura, sendo os valores de cada lote obtidos através da média dos três provetes. O valor assintótico (VA) da curva de absorção define o total de água que a argamassa/cura absorve por capilaridade, sendo função direta do volume do provete ensaiado. O coeficiente de capilaridade (CC) da argamassa/cura corresponde ao declive do troço reto inicial da curva.

3.8 Ensaio de secagem

O ensaio de secagem segue as especificações da EN 16322:2013 e o tratamento dos dados foi realizado de duas formas distintas, uma de acordo com a própria norma e outra de acordo com o especificado por BRITO *et al.* (2011) e GRILO *et al.* (2014) que se baseia na norma italiana NORMAL 29/88 (CRN-ICR, 1968) e que permite a comparação direta com os resultados obtidos por autores com estudos publicados previamente à data de publicação da norma EN (CEN, 2013).

Este ensaio é realizado imediatamente após a conclusão do ensaio de absorção de água, com os provetes completamente saturados. Após a última pesagem do ensaio de absorção de água, os provetes são colocados sobre uma superfície metálica, completamente impermeável e lisa, na sala de cura *standard* onde são conhecidas e constantes as condições de secagem. Foram efetuadas pesagens, numa balança de precisão 0,001g, a cada hora durante as seis primeiras horas de secagem, sendo efetuadas a partir daí pesagens diárias até atingir as 530 horas, altura em que o teor de água dos provetes se equilibrou com o ambiente, a 65% de HR.

Como o ensaio de absorção de água se realizou utilizando água potável e água do mar, após o fim de cada ensaio realizou-se o ensaio de secagem.

3.8.1 Tratamento dos dados recorrendo ao trabalho realizado por GRILO

O teor de água dos provetes é determinado recorrendo à equação 3.4 permitindo traçar a curva de secagem com o teor de água em função do tempo de ensaio:

$$w_t = \frac{m_i - m_0}{m_i} \quad (3.4)$$

w_t [%] é o teor de água, m_i [g] é a massa do provete no instante t_i e m_0 [g] é a massa do provete seco.

O índice de secagem, IS, que traduz a evolução da secagem global, é determinado segundo a equação 3.5, presente na norma italiana NORMAL 29/88.

$$IS = \frac{\int_{t_i}^{t_f} f(w_t) dt}{Q_{max} \times t_f} \quad (3.5)$$

IS [-] é o índice de secagem, t_i [h] o instante inicial de ensaio, t_f [h] o instante final de ensaio, $f(w_t)$ [-] é a função do teor de água em ordem ao tempo e $Q_{máx}$ [%] é o teor de água máximo do provete.

O cálculo do integral é aproximado à soma sucessiva de trapézios [GRILO *et al.*, 2014] (equação 3.6).

$$IS = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \left[(t_i - t_{i-1}) \times \left(\frac{w_{t_{i-1}} + w_{t_i}}{2} \right) \right]}{Q_{máx} \times t_f} \quad (3.6)$$

IS [-] é o índice de secagem, t_i [h] o instante de ensaio i , t_f [h] o instante final de ensaio, w_{t_i} [%] o teor de água do provete no instante t_i e $Q_{máx}$ [%] o teor de água máximo do provete.

A taxa de secagem, TS, que traduz a maior ou menor velocidade de secagem de cada argamassa, é obtida calculando o declive do troço inicial da curva de secagem com o teor de água em função do tempo em horas. A Figura 3.7 apresenta uma curva de secagem genérica com o respetivo troço reto ampliado na Figura 3.8, para melhor compreensão. O troço reto acabou por coincidir, na grande maioria das argamassas, com as primeiras 6 horas de ensaio, que correspondem às pesagens de hora a hora.

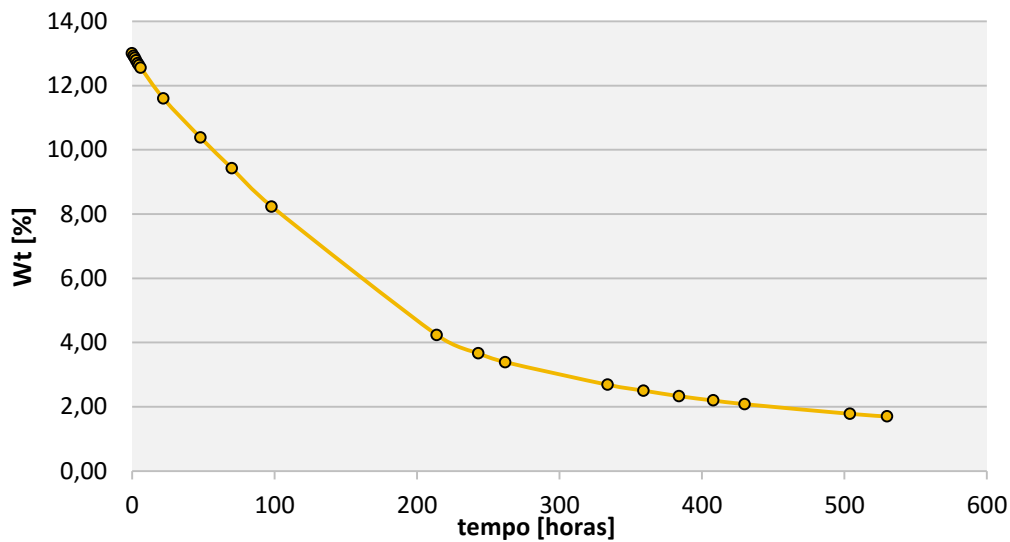


Figura 3.7 – Curva de secagem segundo a NORMAL 29/88

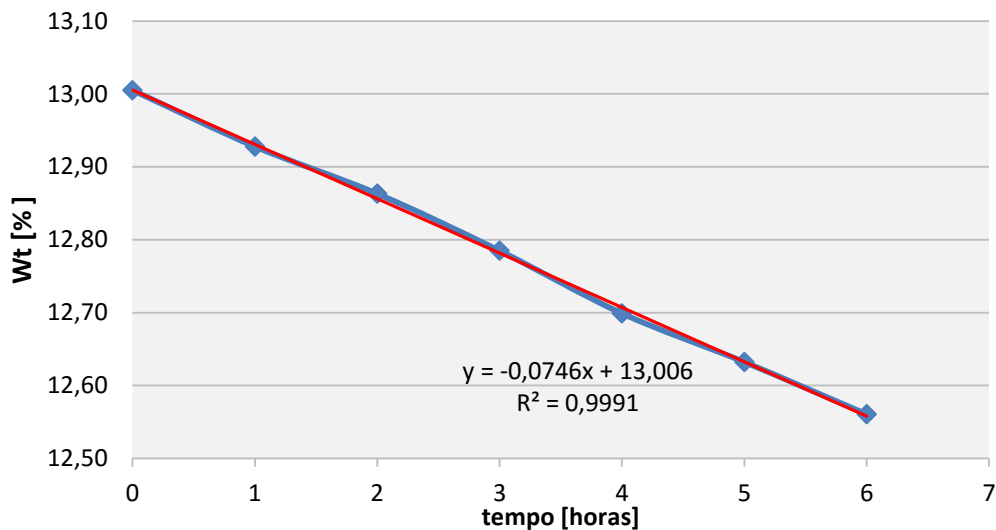


Figura 3.8 – Troço inicial da curva de secagem

3.8.2 Tratamento dos dados recorrendo à EN 16322

O tratamento dos dados recolhidos à luz da norma EN 16322 [CEN, 2013] em vigor possibilita a construção da curva de secagem da argamassa recorrendo à equação 3.7. Esta equação permite determinar a quantidade de água residual presente na amostra, por unidade de área no instante t_i . Esta curva tem, no eixo das abcissas, a massa de água M presente nos provetes em kg/m^2 e, nas ordenadas, o tempo em horas (h).

$$M_i = \frac{m_i - m_f}{A} \quad (3.7)$$

M_i [kg/m^2] é a quantidade de água residual da amostra no instante t_i , m_i [kg] a massa da amostra no instante t_i , m_f [kg] a massa da amostra no final do ensaio e A [m^2] a área da superfície de secagem.

O índice de secagem é um parâmetro de avaliação das características das argamassas e que pode ser calculado segundo a equação 3.8.

$$IS = \int_i^f \frac{M_i dt}{M_{m\acute{a}x} t_f} \quad (3.8)$$

IS [-] é o índice de secagem, $M_i dt$ [kg/m²] é a derivada em ordem ao tempo da função da quantidade de água na amostra a cada instante i , $M_{m\acute{a}x}$ [kg] é a massa da amostra saturada e t_f [h] corresponde ao tempo final do ensaio.

Sendo a equação 3.8 baseada na função da massa de água no instante i , optou-se por se simplificar a equação, utilizando o mesmo princípio utilizado por GRILO *et al.* (2014), mas desta vez adaptando a equação simplificada em função da equação da norma, resultando na equação 3.9.

$$IS = \frac{\sum_{i=0}^{i=n} [(t_i - t_{i-1}) \times (\frac{M_{i-1} + M_i}{2})]}{M_{max} \times t_f} \quad (3.9)$$

IS [-] é o índice de secagem, t_i [h] o instante de ensaio i , t_{i-1} [h] o instante de ensaio $i-1$, M_{i-1} é a massa da amostra no instante $i-1$, M_i [kg] é a massa da amostra no instante i , $M_{m\acute{a}x}$ [kg] é a massa da amostra saturada e t_f [h] o instante final de ensaio,

A norma utilizada prevê ainda o cálculo de duas taxas de secagem que permitem um maior conhecimento sobre o comportamento da argamassa em relação à facilidade, ou não, com que estas libertam água do seu interior, por secagem. Assim, o cálculo da taxa de secagem correspondente à fase D₁, a primeira fase de secagem (Figura 3.10), é caracterizada pelo transporte de água líquida até à superfície seguida de evaporação. A segunda fase de secagem, correspondente à fase D₂ (Figura 3.12), é caracterizada pelo decréscimo do transporte de água líquida até à superfície e pelo conseqüente aumento da difusão do vapor de água, que é limitado pelas propriedades higrotérmicas do material. Ao tempo de transição entre a primeira e a segunda fase de secagem chama-se “*knick-point*” da curva de secagem.

A taxa de secagem correspondente à primeira fase, D₁, em kg/m² h, é obtida calculando o declive do troço inicial da curva de secagem com a massa de água em função do tempo em horas. Na Figura 3.9 é possível observar uma curva de secagem genérica resultante do tratamento dos dados à luz da EN 16322 [CEN, 2013], estando o troço reto ampliado na Figura 3.10, para uma melhor visualização.

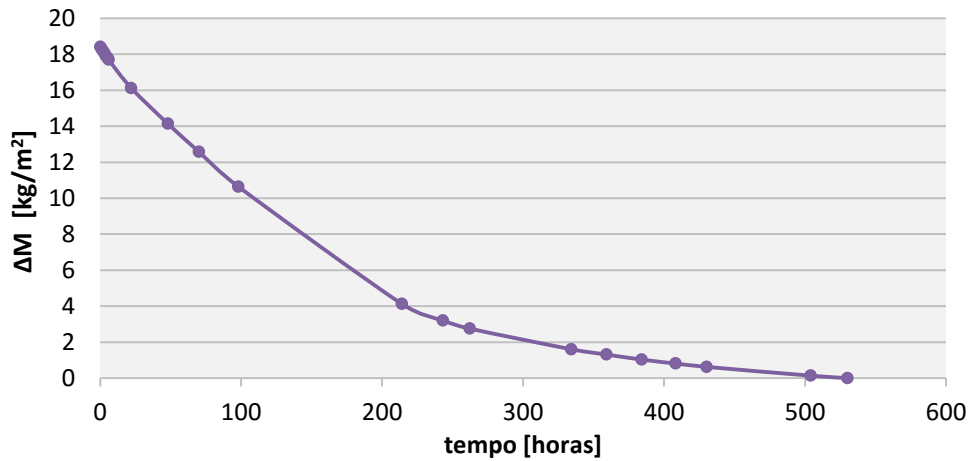


Figura 3.9 – Curva de secagem segundo a EN 16322

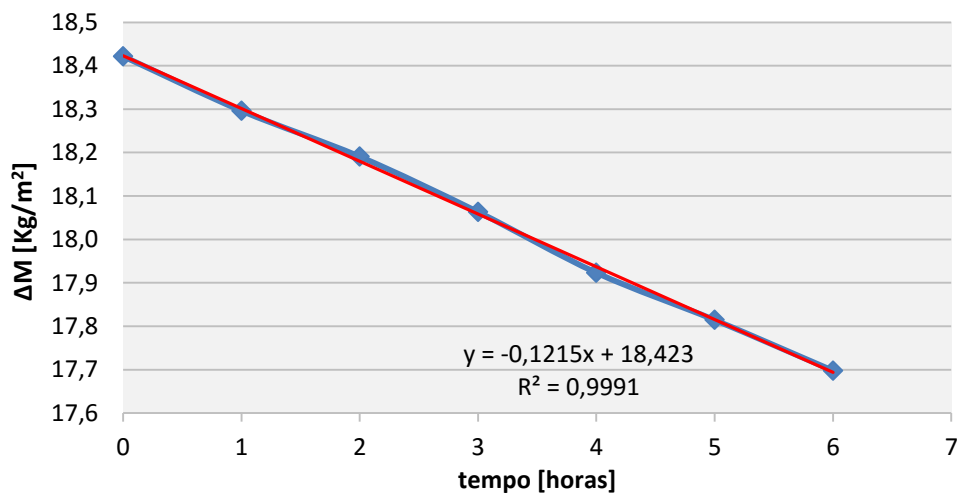


Figura 3.10 – Troço inicial da curva de secagem para determinação da taxa de secagem D1

A taxa de secagem correspondente à segunda fase, D2, em $\text{kg/m}^2 \text{h}^{1/2}$, é obtida calculando o declive do troço reto da curva de secagem com a massa de água em função da raiz do tempo em horas (Figura 3.11). Para melhor visualização, o troço reto desta curva é apresentado na Figura 3.12.

O “*knick-point*” corresponde à interseção da reta D1 com a reta D2. Esta interseção resulta em duas soluções, sendo que o “*knick-point*” corresponde à solução com o valor, em horas, mais elevado. Falta realçar que o erro traduzido por este parâmetro é muito elevado, pelo que se deve considerar apenas como um mero indicador do tempo de transição entre a primeira e a segunda fase de secagem.

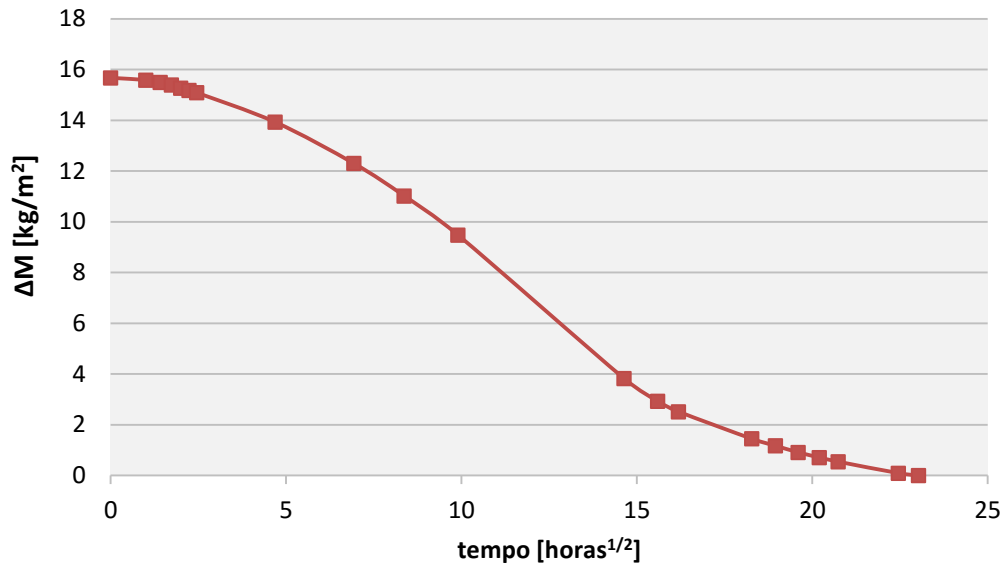


Figura 3.11 - Curva de secagem segundo a EN 16322, para determinação da taxa de secagem D2

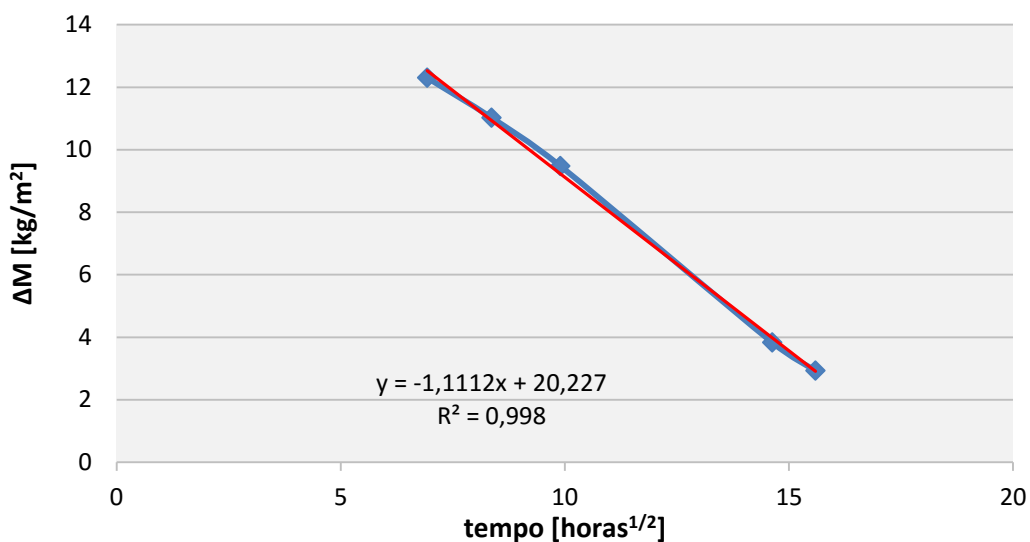


Figura 3.12 – Troço reto da curva de secagem com o tempo em horas^{1/2}

3.9 Ensaio de porosidade aberta

Ensaio realizado com base na norma para ensaio de pedra natural NP EN 1936 [IPQ,2008] adaptada para os provetes em estudo.

O ensaio de compressão quebra os meios provetes em 3 partes sendo que para este ensaio se escolheu a parte mais consistente e em melhor estado, que coincidiu geralmente com a face lisa do provete (face exterior).

Estes pedaços de provete foram colocados na estufa durante 24 horas a uma temperatura de 60°C até massa constante. Depois de retirados da estufa, arrefecem e são pesados numa balança de precisão de 0,001g (correspondente à massa m_0), sendo por fim colocados dentro de um exsiccador completamente selado onde ficam sujeitos à atuação de uma bomba de vácuo durante 24 horas. Passadas as 24 horas abriu-se a válvula de controlo que permite a entrada de água no exsiccador, ficando os provetes lentamente imersos (mínimo de 15

minutos). Neste momento os provetes passaram a estar sujeitos à ação do vácuo mas agora imersos em água. Esta ação permite a entrada da água nos poros dos provetes, outrora ocupados por ar. Ao fim de 48 horas desligou-se a bomba de vácuo e abriram-se as entradas de ar do exsiccador, passando os provetes a estar, agora, apenas sujeitos à pressão ambiente.

Passadas 72 horas do início do ensaio os provetes foram retirados do exsiccador e devidamente pesados. Duas pesagens foram efetuadas, uma hidrostática com o auxílio de um cesto pendurado na parte inferior da balança e mergulhado dentro de água, permitindo a pesagem do provete completamente imerso em água, seguida de uma pesagem com os provetes saturados, esta feita fora de água. Para a pesagem com os provetes saturados, estes ficam em repouso sobre um pano húmido de forma a escorrer o excesso superficial de água. O valor da porosidade aberta (P_{ab}) é calculado através da equação 4.10:

$$P_{ab} = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.10)$$

P_{ab} [%] representa a porosidade aberta, m_0 [g] a massa da amostra seca, m_1 [g] a massa hidrostática da amostra e m_2 [g] a massa da amostra saturada.

Com estes valores também é possível calcular a massa volúmica aparente por método hidrostático MVA, que é apenas outra forma de representar a porosidade aberta, através da equação 4.11. Como esta é apenas uma das formas de se calcular a MVA, daqui em diante utilizar-se-á um h em frente ao MVA, fazendo referencia à pesagem hidrostática.

$$MVA_h = \frac{m_0}{m_2 - m_1} \times 10^3 \quad (3.11)$$

MVA_h [kg/m³] representa a massa volúmica aparente determinada pelo método hidrostático e os restantes representam o mesmo que na equação 3.10.

3.10 Ensaio de resistência aos sais

Este ensaio é realizado com base na norma NP EN 12370:2001 [IPQ,2002] e ao especificado por FARIA-RODRIGUES (2009), procedida de algumas alterações. Esta norma foi desenvolvida para o ensaio de resistência à cristalização de sulfatos para pedras naturais.

O ensaio de capilaridade por absorção de água com os provetes envoltos numa emulsão de cera impossibilita a utilização destes para a realização do ensaio de resistência aos sulfatos, assim optou por se realizar o ensaio com os pedaços dos provetes provenientes do ensaio de porosidade aberta.

Ao invés de se realizar uma solução de sulfato de sódio, que se verificou em estudos anteriores ser demasiado agressiva para as argamassas de cal aérea, utilizou-se como solução salina uma água do mar

recolhida na praia da Costa da Caparica, Almada, e que simula de forma mais realista as condições a que as argamassas poderão estar sujeitas. Esta água do mar foi colocada numa caixa estanque com uma rede plástica no fundo (Figura 3.13c).

Antes de se dar início aos ciclos do ensaio, colocaram-se os pedaços dos provetes numa estufa a 60°C durante um mínimo de 24h até atingirem massa constante. Após as 24 horas, esses provetes arrefeceram e foram pesados numa balança com precisão de 0,001g. Após registo da sua massa procede-se à pesagem dos provetes dentro duns suportes feitos em rede metálica (Figura 3.13a) que servem para facilitar a sua colocação dentro de água.

Cada ciclo é composto pelo arrefecimento dos provetes, pela pesagem do conjunto provete + rede numa balança com precisão de 0,001g e registo da sua massa, seguindo-se a completa imersão em água do mar durante 2 horas. Após as 2 horas retira-se o conjunto e coloca-se na estufa a 60°C durante 48 horas. Este processo de imersão, secagem e pesagem repetiu-se 12 ciclos até que se verificasse uma tendência bem vincada do comportamento das diferentes argamassas.

Os ensaios decorreram diariamente exceto ao fim de semana, período em que os provetes permaneceram na estufa a 60°C.



Figura 3.13 – Conjunto provete + rede (a, b) e imersão em água do mar (c)

3.11 Ensaio de porosimetria de mercúrio (MIP)

A microporosimetria por intrusão de mercúrio permite uma avaliação detalhada sobre o tamanho dos poros e a sua distribuição em termos quantitativos. A microestrutura influencia fortemente a capilaridade, a secagem, a cristalização de sais e a resistência mecânica [MARAVELAKI-KALAITZAKI *et al.*, 2005; KALAGARI *et al.*, 2014].

O ensaio de porosimetria de mercúrio foi realizado num equipamento próprio para o efeito que toma a designação comercial de Autopore IV 9500. Este equipamento dispõe de duas portas de baixa pressão e uma outra de alta pressão, estando associado a ele um *software* de cálculo e registo de dados.

Para a realização do ensaio é necessários preparar previamente amostras cilíndricas, pequenas o suficiente para caberem no penetrómetro do equipamento. Estas são colocadas numa estufa a 60°C até atingirem massa constante sendo depois colocadas a repousar num recipiente com sílica-gel até atingirem a temperatura ambiente. Após pesagem, as amostras são colocadas na cápsula do penetrómetro onde se coloca uma pequena quantidade de óleo de selagem antes do seu fecho. Determinada a massa do penetrómetro contendo a amostra pode-se proceder ao início do ensaio, que começa com a introdução do penetrómetro na porta respetiva ao módulo de baixa pressão onde a pressão no interior do sistema é reduzida até ao valor de

100 μ mHg. De seguida o mercúrio é introduzido na capsula do penetrómetro dando-se início ao processo de intrusão subindo a pressão em 15 patamares pré-definidos [RATO, 2006; FARIA *et al.*, 2008]. Terminada a fase de baixa pressão, a pressão no interior do conjunto é reduzida até à pressão atmosférica, retirando-se o penetrómetro e pesando-se novamente o conjunto. O módulo de alta pressão é executado de seguida e sujeita a amostra a 67 patamares de intrusão e 27 patamares de extrusão previamente definidos (Quadro 3.1). Com os registos de massa anteriormente referidos o programa informático calcula o volume de mercúrio introduzido possibilitando assim a determinação da porosidade aberta, P_{ab} , e massa volúmica aparente, MVA, da amostra em questão [RATO, 2006].

Quadro 3.2 – Patamares de pressão pré definidos no ensaio MIP

Baixa pressão [MPa]	Alta pressão - intrusão [MPa]				Alta pressão - extrusão [MPa]	
0,0138	0,2758	2,5855	10,3421	44,8159	188,2269	2,084
0,0207	0,3447	2,7579	12,0685	48,2633	144,7899	1,6547
0,0276	0,4137	2,9303	13,7895	51,7107	110,3161	1,31
0,0345	0,4826	3,1026	15,5132	55,1581	85,495	0,9997
0,0414	0,5516	3,275	17,2369	58,6054	66,1897	0,7584
0,0483	0,6205	3,4474	18,9606	62,0528	50,3317	0,5861
0,0552	0,6895	3,7921	20,6843	65,5002	39,001	0,4482
0,0621	0,8618	4,1369	22,408	68,9476	29,6475	0,3447
0,0689	1,0342	4,4816	24,1316	86,1845	22,7527	0,2068
0,0862	1,2066	4,8263	25,8553	103,4214	17,9264	0,1034
0,1034	1,379	5,1711	27,579	120,6582	13,7895	-
0,1207	1,5513	5,5158	29,3027	137,8951	10,3421	-
0,1379	1,7237	5,8602	31,0264	155,132	8,2737	-
0,1724	1,8961	6,2053	32,7501	172,3689	6,2053	-
0,2068	2,0684	6,55	34,4738	189,6058	4,8263	-
-	2,2408	6,8948	37,9212	206,8427	3,4474	-
-	2,4132	8,6184	41,3685	-	2,7579	-

3.12 Ensaios químicos, mineralógicos e microestruturais

Os ensaios químicos, mineralógicos e microestruturais executados foram o ensaio de difratometria de raios X (DRX), o ensaio de análise termogravimétrica (ATG) e a observação ao microscópio eletrónico de varrimento com microanálise de raios X (MEV/EDX). Estes ensaios foram realizados no Departamento de Materiais do LNEC, com o apoio do Dr. António Santos Silva, tendo sido todas as amostras preparadas pelo autor desta dissertação no LNEC e na FCT-UNL.

Os resultados provenientes destes ensaios foram extremamente importantes para a caracterização da composição química e mineralógica das argamassas contribuindo assim para uma melhor compreensão e justificação dos valores obtidos nos ensaios de resistência mecânica, porosidade, capilaridade, secagem e resistência aos sais da água do mar.

Foram caracterizados os seis lotes de argamassas, correspondendo a três composições de argamassas em duas condições de cura diferentes.

A preparação destas amostras consistiu na desagregação, moagem e separação granulométrica de uma parte dos restos dos provetes provenientes do ensaio de compressão. Para a análise DRX analisaram-se ainda frações mais enriquecidas na pasta do ligante, e que se designaram por Frações Finas. Estas frações foram obtidas através da desagregação da argamassa, evitando a quebra de grãos de areia, sendo o material solto desagregado passado no peneiro nº140 (malha de 106µm), resultando numa fração enriquecida em ligante. Para a Fração Global, utilizada na análise ATG, prepararam-se amostras obtidas através da completa moagem de pequenas frações dos provetes, repetindo-se a moagem até que todas as partículas passassem no peneiro nº 140. Para o MEV, foram preparadas amostras com 5 a 10 cm³ e com pelo menos uma face lisa, correspondendo a uma face exterior do provete.

3.12.1 Análise por difratometria de raios X (DRX)

A análise por DRX é uma técnica baseada na difração de raios-X que permite determinar as características estruturais e geométricas de minerais cristalinos. É uma técnica de análise bastante versátil e de rápida execução que tem como ponto forte o facto de fornecer informações claras e pormenorizadas em relação à quantificação e caracterização do material em análise.

A base desta análise fundamenta-se na Lei de Bragg (equação 3.12) onde um feixe monocromático de raios-X, com determinado comprimento de onda λ , incide sobre os vários compostos da amostra refletindo a radiação com um determinado ângulo θ referente a cada plano do cristal. Como cada cristal e respetiva estrutura cristalina refletem a radiação de forma singular, como se de uma impressão digital se tratasse, é possível a sua identificação [CARDOSO 2013; GRILO 2013].

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

(3.12)

d [nm] é a distancia entre planos reticulares específica de cada forma cristalina, θ [°] o ângulo de incidência do feixe de raios-X, n [-] um numero inteiro e λ [Å] o comprimento de onda do raio-X.

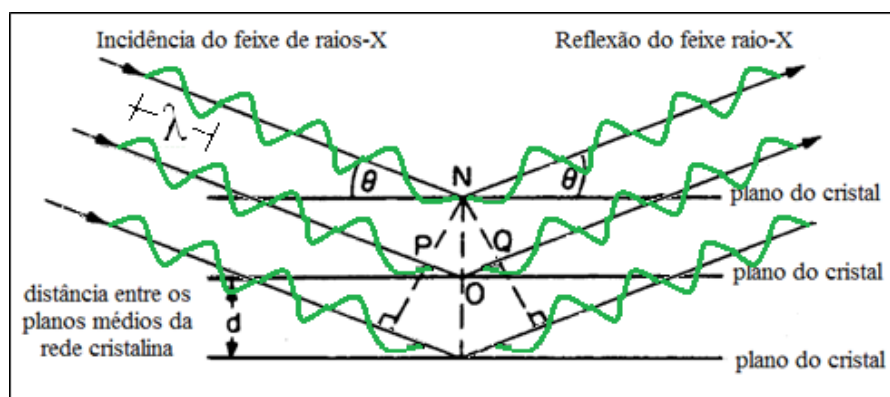


Figura 3.14 –Difração de raios X por uma amostra cristalina [GRILO 2013]

A amostra designada por Fração Fina foi colocada num porta amostras circular (Figura 3.15a) e depois introduzido no difractómetro (Figura 3.15b).

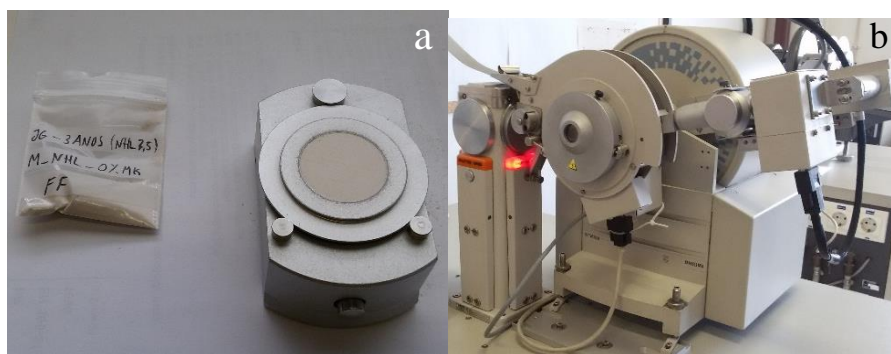


Figura 3.15 – Porta amostras com a respectiva amostra (a) e o difratómetro “Philips PW3710” utilizado neste trabalho (b)

Os dados de DRX foram obtidos com recurso a um difratómetro “Philips PW3710” (Figura 3.15b), utilizando na excitação do feixe de raios X 35 kV e 45 mA, e radiação $K\alpha$ de cobalto com comprimento de onda $\lambda = 1.7903$. Os difratogramas foram registados entre 3° e $74^\circ 2\theta$, com velocidade de varrimento de $0,05^\circ 2\theta s^{-1}$ [GAMEIRO *et al.*, 2012].

3.12.2 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é uma técnica que permite a identificação e determinação do teor dos vários constituintes presentes na amostra em estudo, sujeitando-a a um controlado aumento temperatura. Durante o aquecimento os compostos hidratados e carbonatados presentes na amostra (decorrentes de processos hidráulicos, aéreos e pozolânicos) sofrem alterações de decomposição físico-químicas, permitindo assim o estudo nas argamassas de cal das reações de hidratação, carbonatação e pozolânica. Esta análise torna-se muito útil no estudo de argamassas pois partindo do princípio de que as ligações químicas que se formam, durante o tempo de presa, poderão ser decompostas a gamas de temperatura bem definidas levando à perda de massa da amostra, tornam assim possível a identificação dos compostos que as formam. Outra forma de identificar as reações de decomposição presentes nas amostras é o tratamento dos resultados da ATG com recurso à curva da sua derivada (dTG – Figura 3.16), sendo que que essa curva fornece os picos relacionados com as gamas de temperatura devidas a perdas ou ganhos de massa originados pela decomposição das correspondentes reações, possibilitando assim o progresso qualitativo da sua formação [GRILO 2013; CARDOSO 2013].

Para a realização desta análise utilizou-se uma termobalança SETARAM TGA92 com atmosfera inerte de argon (31/h), com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ C/min$, desde a temperatura ambiente até aos $1000^\circ C$. A definição dos patamares de perdas de massa (Figura 3.16) exige alguma experiência na sua interpretação. Assim sendo, da temperatura ambiente até aos $380^\circ C$ dá-se sobretudo a desidratação dos compostos hidratados formados durante a reação pozolânica e reação de hidratação. No intervalo $380 - 550^\circ C$ dá-se a perda de água presente nas ligações químicas dos compostos hidratados, isto porque aos 3 anos de idade já não existe portlandite livre nas amostras, ao contrário do verificado em estudos anteriores nomeadamente GRILO *et al.* (2014). Ao intervalo $550 - 850^\circ C$ corresponde a descarbonatação da calcite, cuja perda de massa pode ser utilizada para calcular o teor nesse composto e assim estimar o grau de carbonatação das argamassas [GRILO 2013; CARDOSO 2013].

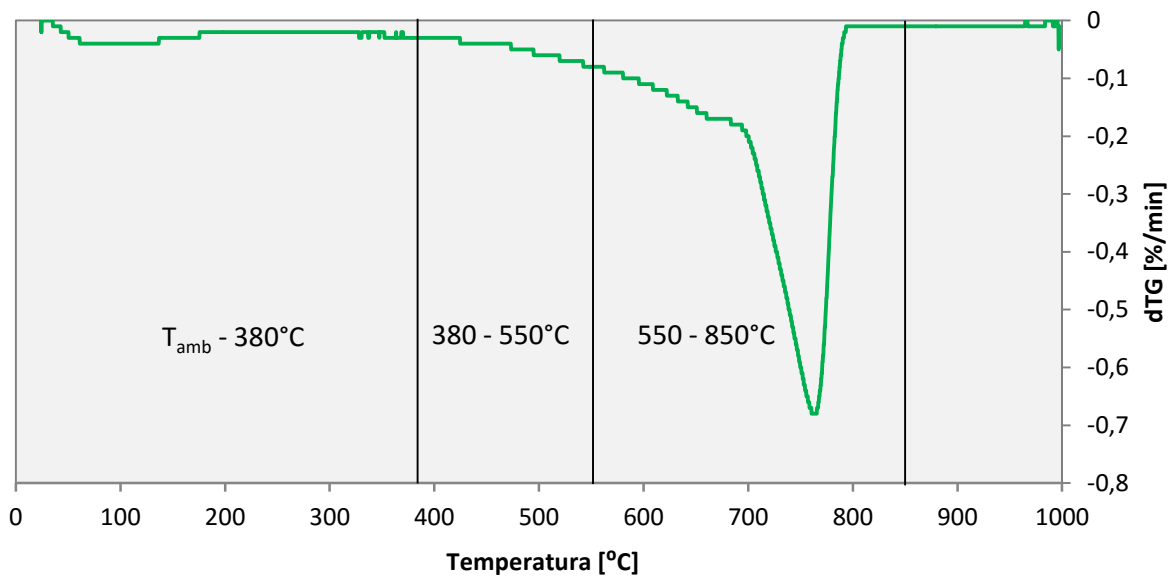


Figura 3.16 – Curva dTG e os patamares das perdas de massa considerados

3.12.3 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de raios-X (MEV/EDX)

Para a realização da MEV/EDX utilizou-se um microscópio JEOL JSM-6400 equipado com um microanalisador de raios-X Oxford INXA X'Sight (Figura 3.17). As amostras foram obtidas por fratura e posteriormente metalizadas com ouro, num sistema de *sputtering* (Figura 3.18) de forma a tornar a amostra condutora do feixe eletrónico do MEV. De seguida estas amostras foram colocadas individualmente no microscópio e observadas cuidadosamente.



Figura 3.17 – Microscópio JEOL JSM-6400 equipado com microanalisador Oxford INXA X'Sight

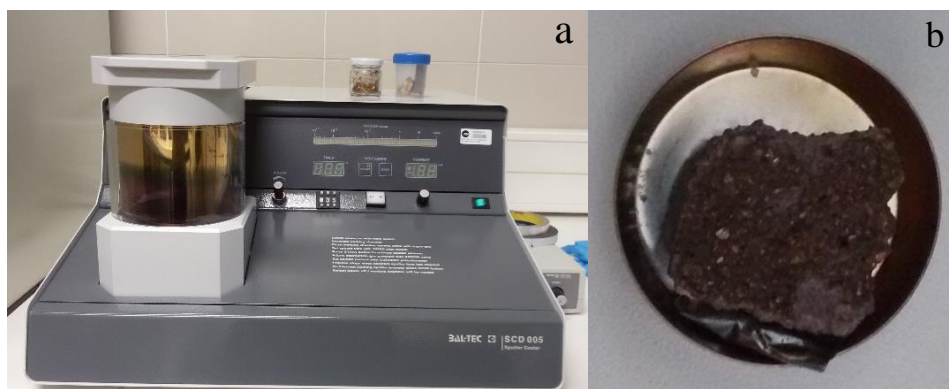


Figura 3.18 – Equipamento (a) e fina película de ouro sobre a amostra (b)

4 EXPOSIÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

No presente capítulo são apresentados e analisados, individualmente por ensaio, os resultados obtidos durante a campanha experimental. Esta caracterização das argamassas permite estudar a evolução das propriedades à medida que se aumenta o teor de metacaulino e a influência que o tipo de cura tem nessas mesmas propriedades. Importa realçar, mais uma vez, que os valores obtidos para cada argamassa resultam da média de três provetes da mesma argamassa e da mesma cura, pelo que se realizou um mínimo de três determinações para cada argamassa, por cada ensaio. Os resultados são apresentados de forma gráfica; os valores obtidos em termos de média e desvio-padrão serão apresentados no Quadro 4.1 e os valores individuais no Anexo I. No capítulo 5 efetua-se uma discussão mais aprofundada dos resultados obtidos, interrelacionando-os entre si e comparando com resultados de outros autores.

Como forma de facilitar a leitura e interpretação dos resultados, optou por se criar um código de cores que se manterá inalterado até ao fim do capítulo e que identificará cada argamassa com uma respetiva cor, sempre que o fator importante a diferenciar seja a constituição das argamassas. Assim sendo para a argamassa NHL utilizar-se-á a cor verde, para a NHL_10Mk a cor azul e para a NHL_20Mk o vermelho.

4.1 Condutibilidade térmica

Pela análise da Figura 4.1, é possível observar que não existe um padrão bem definido na evolução do coeficiente de condutibilidade térmica das argamassas com o aumento do teor de substituição por metacaulino. No entanto, torna-se bastante claro que as argamassas na cura húmida, em comparação com as da cura marítima, mostram menores coeficientes de condutibilidade térmica (Figura 4.2). O maior e o menor coeficiente de condutibilidade térmica obtêm-se, ambos, na argamassa NHL_20Mk, na cura marítima e na cura húmida, respetivamente.

De qualquer modo, todos os valores encontram-se numa gama de 0,8 a perto de 1,0 W/(m².K), enquadrando-se nos valores das argamassas de rebocos de cal e areia ou de argamassas bastardas, sendo bastante inferiores às argamassas e rebocos tradicionais com valores entre os 1,3 e 1,8 W/(m².K) [PINA DOS SANTOS, C. e MATIAS, L., 2006].

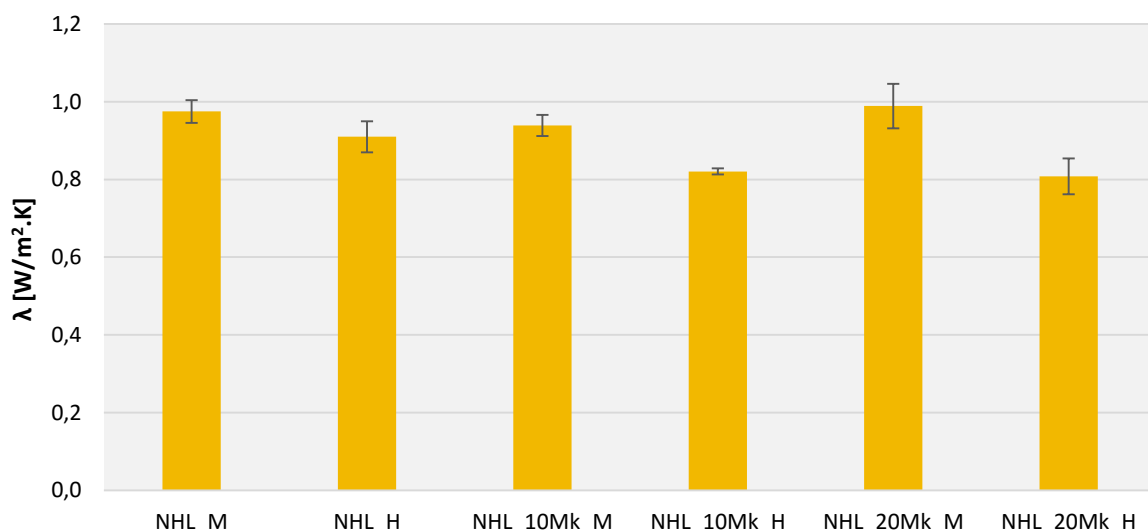


Figura 4.1 - Condutibilidade térmica das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

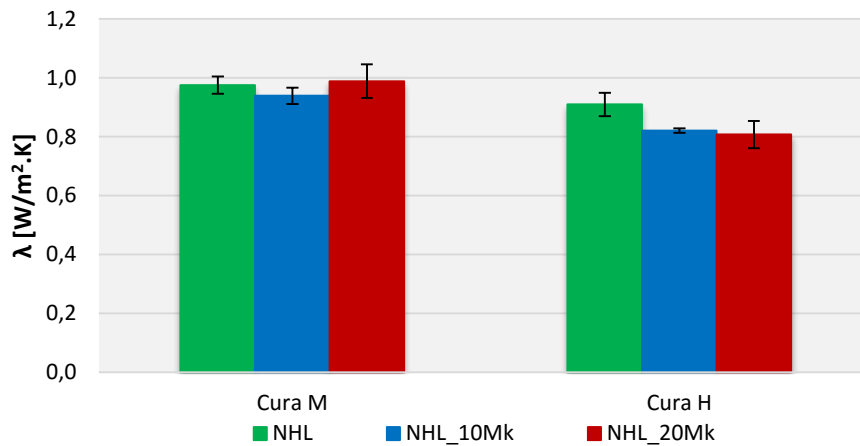


Figura 4.2 - Condutibilidade térmica das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

4.2 Módulo de elasticidade dinâmico

A análise do módulo de elasticidade dinâmico permite, através de um ensaio não destrutivo, conhecer a capacidade de deformabilidade das argamassas e ainda, de algum modo, antecipar a tendência em relação às suas resistências mecânicas. A uma argamassa com uma elevada capacidade de deformação estará associado um baixo módulo de elasticidade.

Como se pode observar na Figura 4.3, qualquer das argamassas com metacaulino na sua constituição, em comparação com as argamassas de referência, NHL, possui MED mais reduzidos, o que implica uma maior capacidade de deformação por parte destas argamassas, o que será positivo.

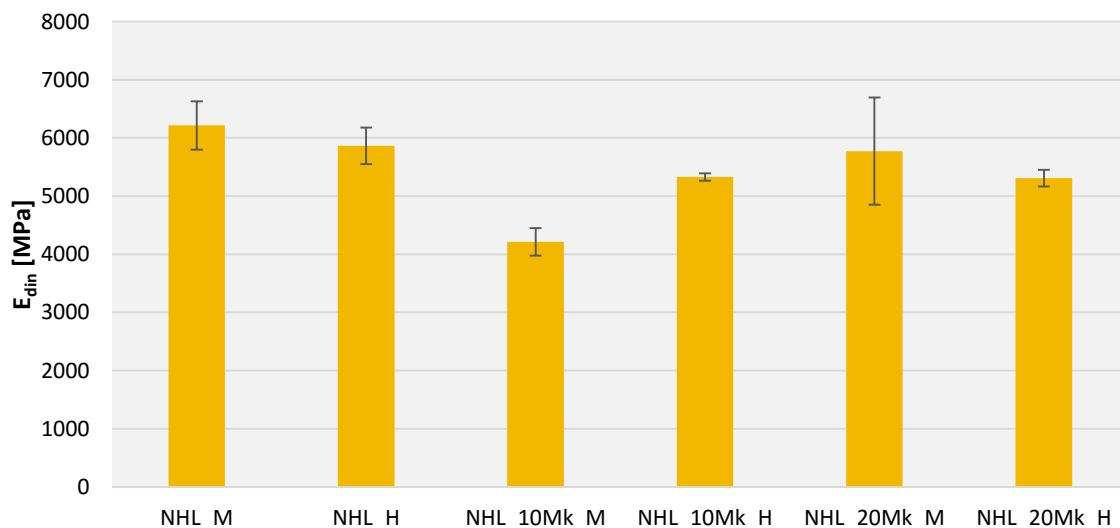


Figura 4.3 - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

A comparação das argamassas, tomando como ponto de partida as condições de cura (Figura 4.4), mostra que as argamassas NHL e NHL_20Mk da cura marítima possuem módulos de elasticidade dinâmicos mais elevados, em comparação com as mesmas na cura húmida, ao contrário da argamassa NHL_10Mk que apresenta maior MED na cura húmida.

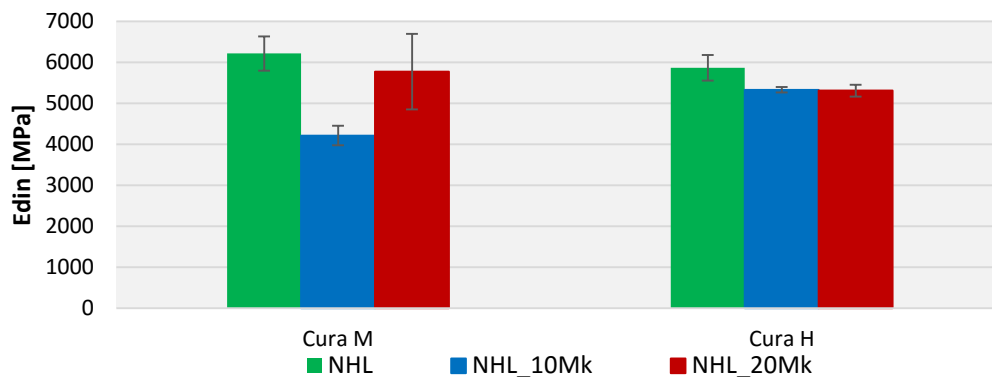


Figura 4.4 - Módulo de elasticidade dinâmico das argamassas a 3 anos - Curas M e H

4.3 Resistência à tração por flexão

Como é possível observar na Figura 4.5, constata-se que, à medida que se aumenta o teor de substituição de NHL por Mk, a resistência à tração por flexão diminui. Desta forma, as argamassas com R_t mais elevadas são as argamassas de referência, NHL, com destaque para a cura húmida que apresenta o maior valor de R_t .

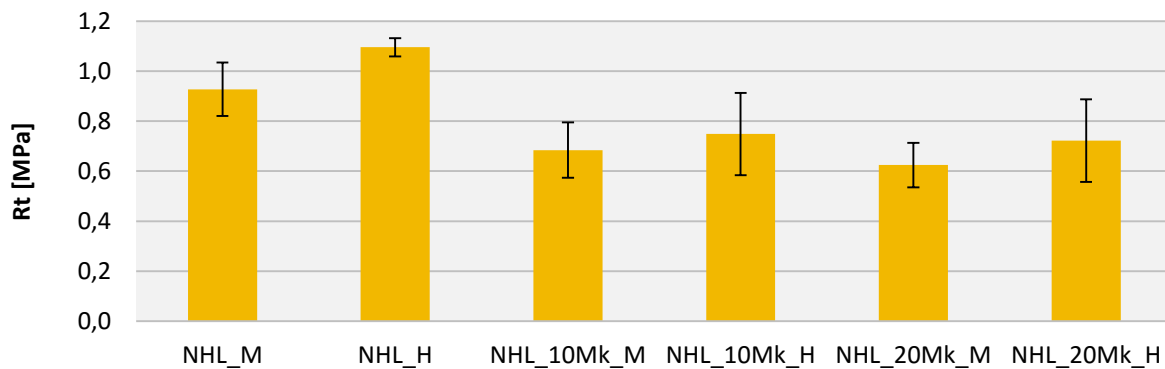
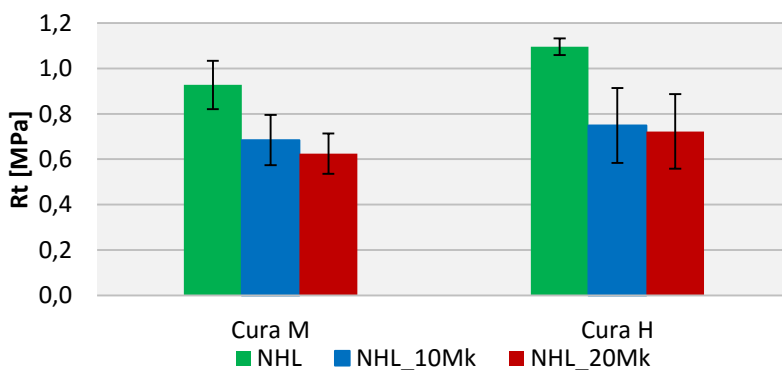


Figura 4.5 – Resistência à tração das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

Em relação à comparação entre as condições de cura, é possível observar pela Figura 4.6 que a cura H apresenta R_t ligeiramente superiores em todas argamassas estudadas. Nesta figura torna-se bastante clara a tendência referida que todas as argamassas com adição de Mk apresentam menores valores de R_t , quando comparados com as argamassas de referência NHL, independentemente da cura. Nesta figura é também apresentada a variação ocorrida para cada argamassa face à respetiva referência.



Argamassa	ΔR_t [%]
NHL_M	-
NHL_10Mk_M	-26
NHL_20Mk_M	-33
NHL_H	-
NHL_10Mk_H	-32
NHL_20Mk_H	-34

Figura 4.6 – Resistência à tração e variação em relação à argamassa de referência – Curas M e H

4.4 Resistência à compressão

Observando a Figura 4.7 conclui-se rapidamente que as argamassas com as menores R_c são as argamassas de referência NHL. À medida que se aumenta o teor de metacaulino, por substituição com NHL, as R_c aumentam em ambas as curas, sendo que o valor mais elevado se obtém na argamassa NHL_20Mk na cura marítima. Por outro lado, a argamassa de referência NHL na cura marítima é a que apresenta o valor mais reduzido. Os elevados desvios padrão obtidos nas argamassas NHL e NHL_20Mk em cura H e NHL_10Mk em cura M recomendam a ter-se alguma contenção nesta análise, pois pode não ser tão linear como descrito anteriormente.

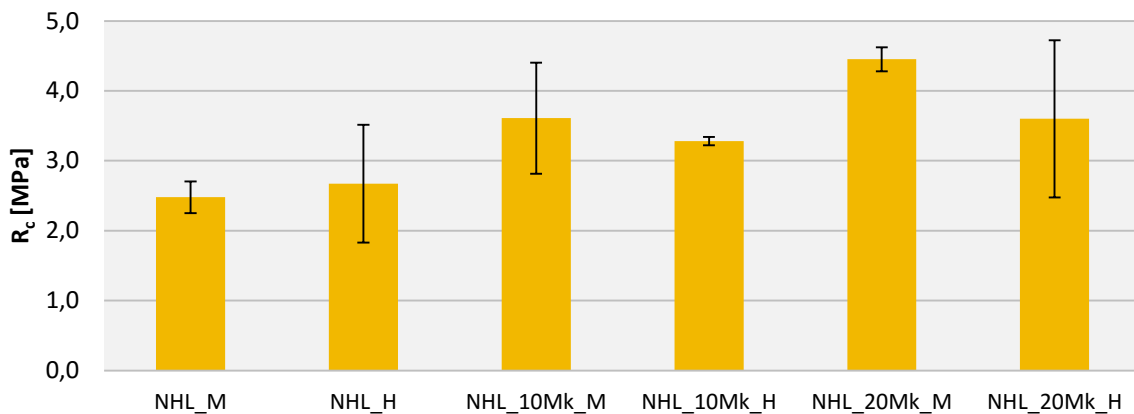


Figura 4.7 – Resistência à compressão das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

Analisando atentamente a Figura 4.8, que toma como ponto de partida a comparação entre curas, é possível observar com bastante clareza a evolução crescente das resistências mecânicas com a progressiva substituição por Mk. De facto, e em comparação com a argamassa de referência, este aumento de resistência chega a atingir os 80% na argamassa NHL_20Mk na cura M. Desta figura podemos concluir também que, à exceção das argamassas de referência, a cura M resulta em valores de R_c mais elevados que os da cura H.

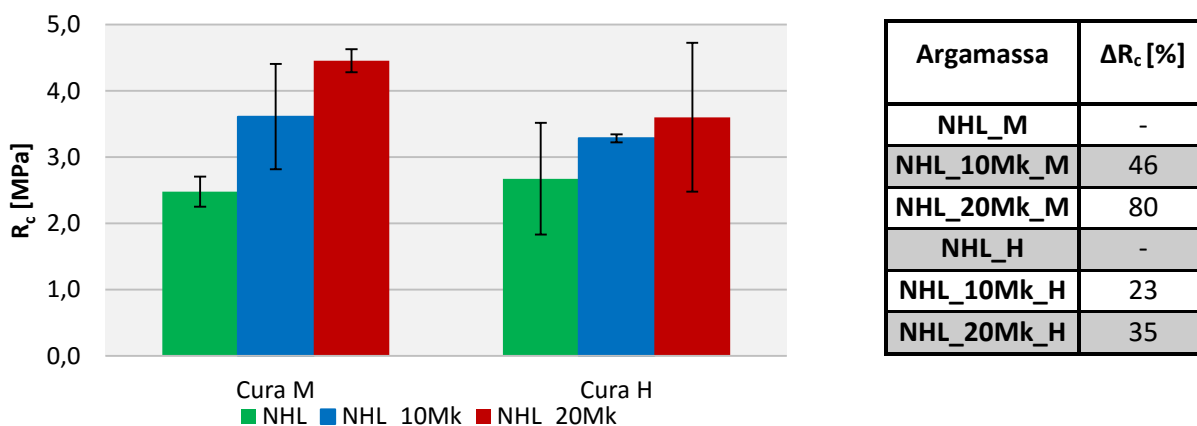


Figura 4.8 – Resistência à compressão e variação em relação às argamassas de referência após 3 anos de cura marítima e húmida

4.5 Absorção de água por capilaridade

No que toca à eficiência da argamassa, em relação ao seu comportamento face à água, pretende-se que ambos os parâmetros apresentados, CC e VA, tenham o menor valor possível [FARIA *et al.*, 2010; ANDREJKOVIČOVÁ *et al.*, 2013]. Desta forma pretende-se que o coeficiente de capilaridade seja reduzido, implicando uma menor velocidade de absorção de água na fase inicial, assim como seja baixa a quantidade máxima de água absorvida pela argamassa.

É importante salientar, que os valores assintóticos são diretamente proporcionais ao volume dos provetes, que por serem resultantes do ensaio de tração por flexão têm dimensões irregulares, impossibilitando desta forma a comparação direta dos VA entre si. No entanto, considera-se que em termos de valores médios se pode efetuar essa comparação.

4.5.1 Ensaio com água potável

Na Figura 4.9 são representadas as curvas de absorção de água em função da raiz do tempo. Nesta figura o troço inicial do ensaio é representado por uma linha reta, que quanto maior o seu declive maior será a rapidez de absorção de água, ou seja, CC mais elevado. Assim é fácil perceber que as argamassas com o maior declive, logo maior CC são as argamassas de referência, sendo que o valor do CC se vai reduzindo à medida que se aumenta o teor de Mk. Afirma-se assim que o Mk tem uma influência positiva nas argamassas no que toca a este parâmetro. Nesta mesma figura é possível observar que as argamassas de referência, NHL, possuem o menor valor assintótico, sendo que os maiores valores se referem às argamassas NHL_10MK de ambas as curas.

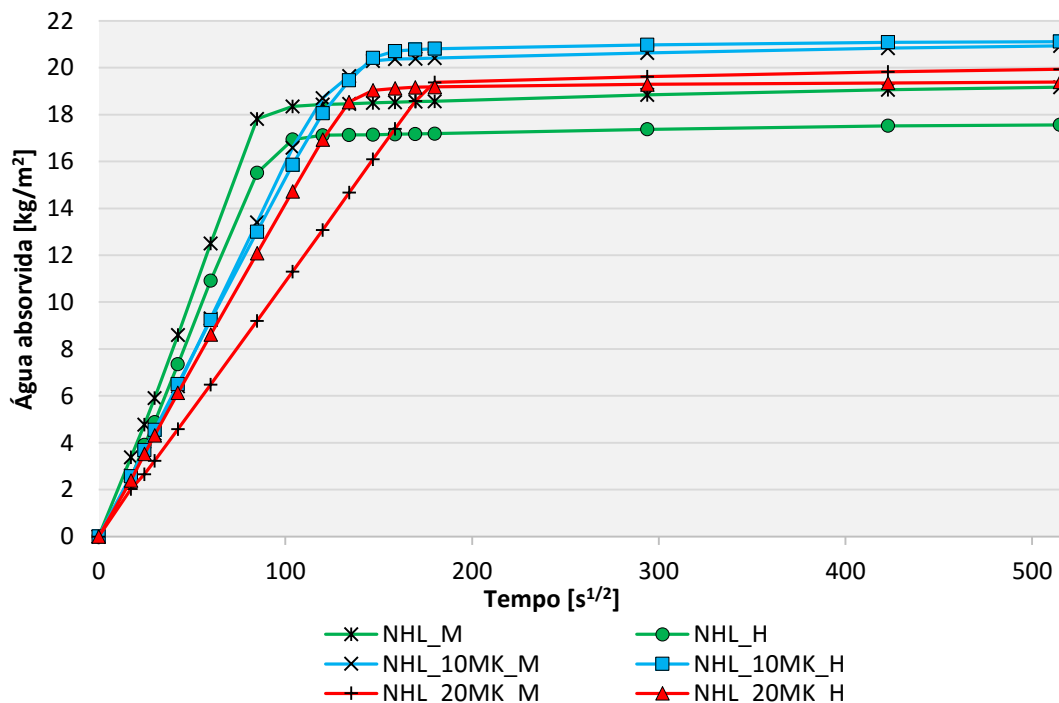


Figura 4.9 – Curvas de absorção de água por capilaridade após 3 anos de cura marítima e húmida – Ensaio com água potável

Como referido anteriormente, o aumento da percentagem de metacaulino na constituição das argamassas leva a uma gradual redução do coeficiente de capilaridade, CC. Desta forma, as argamassas que mais depressa

atingem o ponto de “quase-saturação” são as argamassas de referência NHL, facto esse que tinha sido observado durante a realização do ensaio, com as faces superiores dos respetivos provetes a ficarem húmidas mais rapidamente que as dos restantes. No lado oposto encontram-se as argamassas de NHL_20Mk, em particular a de cura marítima, que regista uma velocidade inicial de absorção mais lenta.

Em relação ao valor assintótico não existem grandes disparidades entre os valores das diferentes argamassas que possam ser realçados, sendo que os VA se situam entre os 17 e os 21 kg/m². A evolução dos resultados pode ser comparada na Figura 4.10

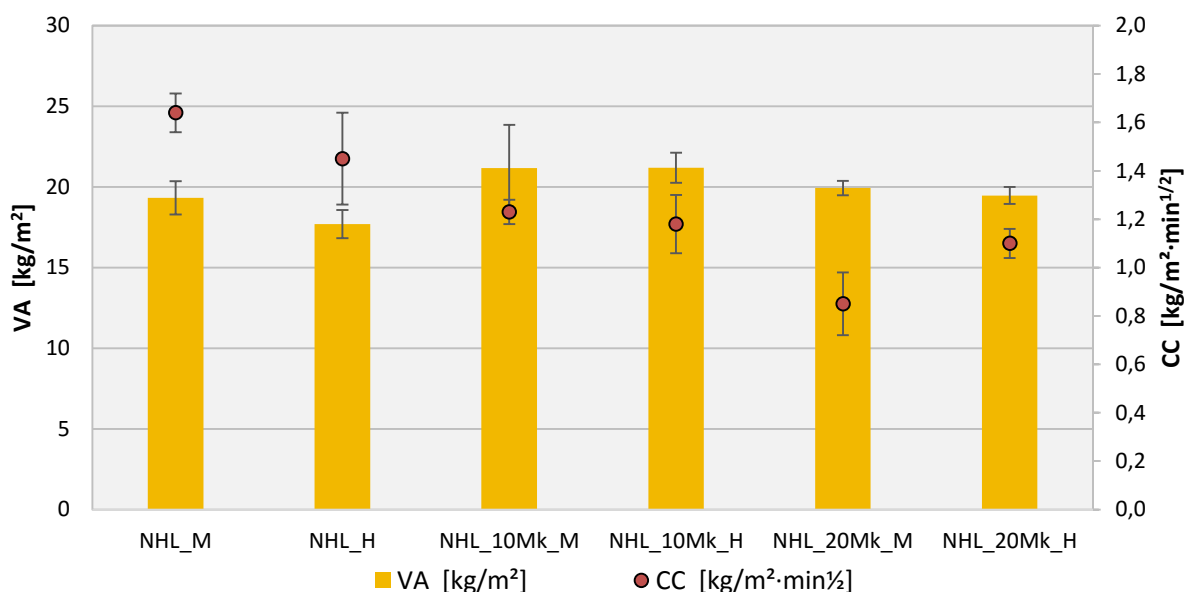


Figura 4.10 – Valor assintótico e respetivo coeficiente de capilaridade das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Ensaio com água potável

4.5.2 Ensaio com água do mar

Na Figura 4.11, são representadas as curvas de absorção de água em função da raiz do tempo. Nesta figura é possível observar que o troço inicial do ensaio, que é representado por uma linha reta, se prolonga por um maior período de tempo em relação ao ensaio com água potável, sendo possível observar que as argamassas com maior declive do troço reto são as argamassas de referência, confirmando os maiores valores de CC.

Pela observação da Figura 4.12, e à semelhança do que se verificou para o ensaio com água potável, conclui-se que o aumento da percentagem de metacaulino na constituição das argamassas faz reduzir gradualmente o coeficiente de capilaridade. Acontece que, ao contrário das argamassas de referência, a cura marítima apresenta CC mais baixos quando comparadas com as argamassas em cura húmida. Assim, as argamassas com maiores CC são as argamassas de referência e as com valores mais reduzidos são as NHL_10Mk e NHL_20Mk, ambas na cura húmida.

Mais uma vez não é possível identificar qualquer padrão em relação ao valor assintótico (Figura 4.12). Algo que fica bem claro é o facto da cura húmida apresentar, em todas as argamassas um menor valor assintótico quando em comparação com as argamassas da cura M.

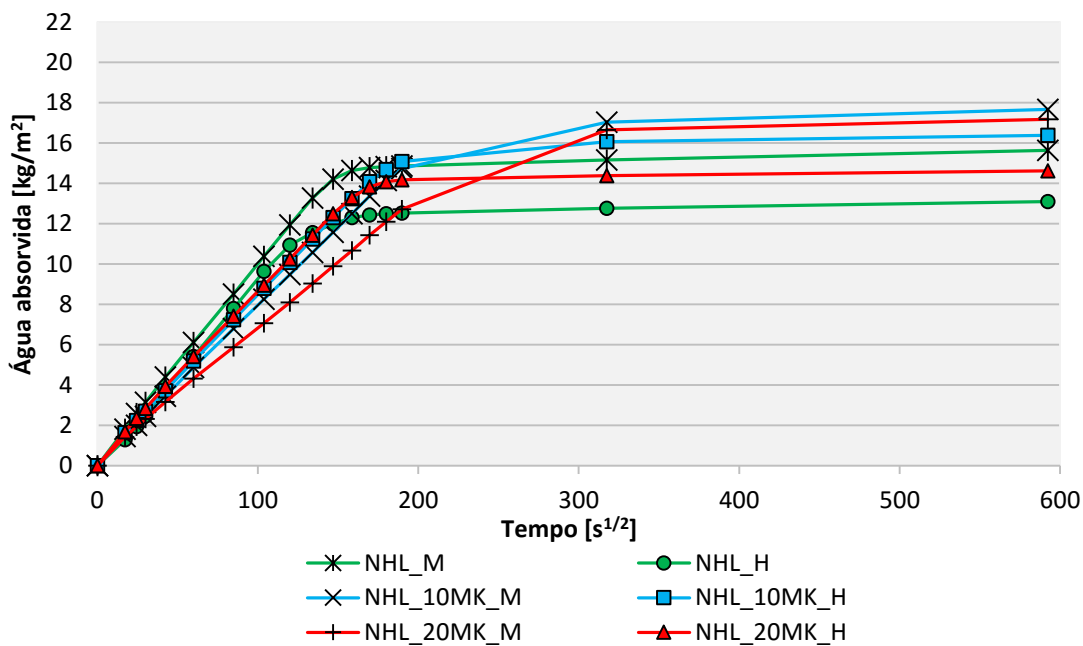


Figura 4.11 - Curvas de absorção de água por capilaridade após 3 anos de cura marítima e húmida – Ensaio com água do mar

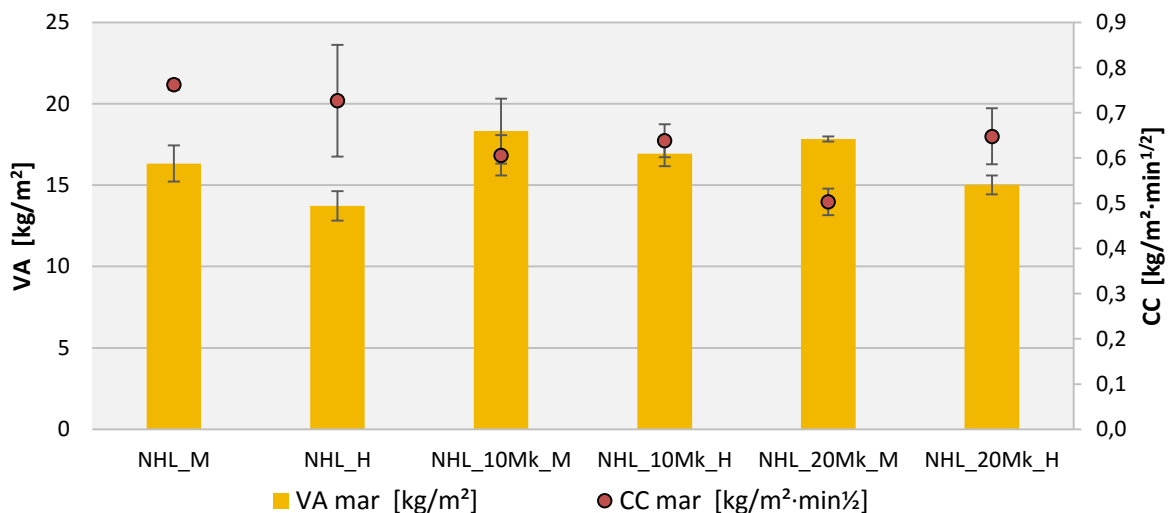


Figura 4.12 – Valor assintótico e respetivo coeficientes de capilaridade das argamassas a 3 anos – Ensaio com água do mar

A comparação de ambos os parâmetros deste ensaio, CC e VA, utilizando água potável e água do mar mostra que existe um decréscimo acentuado, em todas as argamassas, a quando da utilização da água do mar na realização do ensaio (Figura 4.13). Os valores dos CC utilizando água do mar apresentaram uma redução na ordem dos $48 \pm 7 \%$ quando em comparação com o mesmo ensaio utilizando água potável. No mesmo sentido decrescente, mas de uma forma menos acentuada, tem-se uma redução de VA na ordem dos $18 \pm 5\%$ a quando da realização do ensaio com água do mar.

Como referido no capítulo anterior, o ensaio de capilaridade utilizando água do mar realizou-se a seguir ao final do ensaio de secagem, já depois de realizado o ensaio de capilaridade com água potável. Durante a realização do ensaio com água do mar foi possível observar a reduzida velocidade com que os provetes

absorviam a água, com as faces superiores destes a permanecerem secas durante as primeiras horas de realização do ensaio, ao contrário do que tinha sucedido com a realização do ensaio com água potável.

Este decréscimo dos valores dos CC e dos VA podem ser explicados pelo facto da água do mar ter uma maior viscosidade, em relação à água potável, por conter sais e outras impurezas, dificultando assim a subida de água pelos poros da argamassa. A este fator acresce ainda o facto dos cristais de cloreto de sódio presentes na água do mar se irem depositando nas paredes dos poros da argamassa, tornando-os mais estreitos, dificultando, mais uma vez, a subida de água.

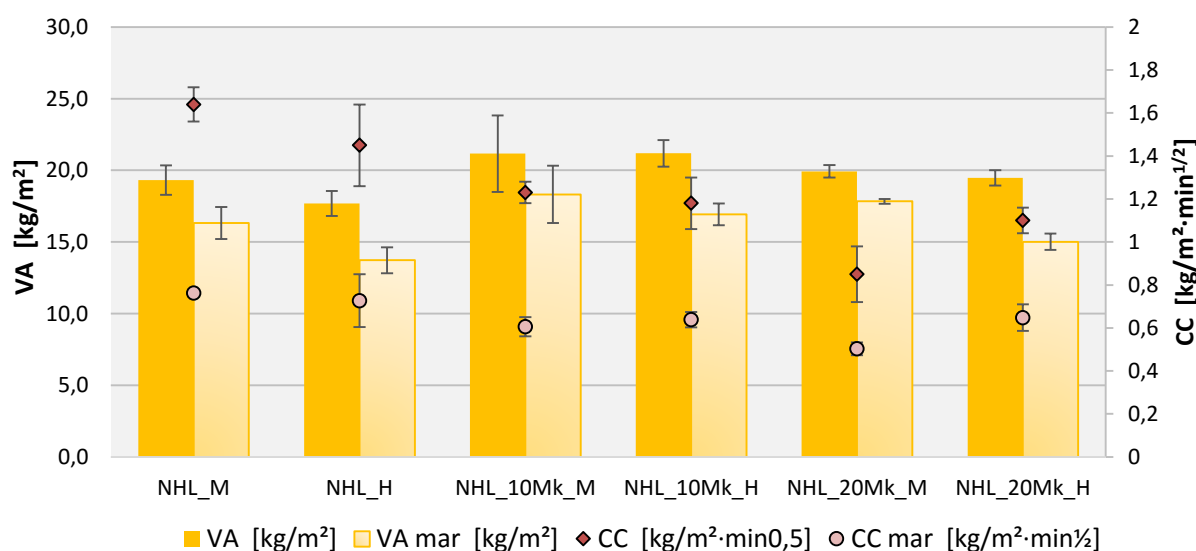


Figura 4.13 – Valores assintóticos e coeficientes de capilaridade – Água do mar Vs água potável

4.6 Ensaio de secagem

A apresentação dos resultados do ensaio de secagem será feita de duas maneiras distintas: uma primeira em que se utiliza a norma europeia em vigor desde Outubro de 2013, e uma segunda em que o tratamento dos resultados foi efetuado segundo GRILO *et al.* (2014), com base em recomendações da RILEM (1980) e em norma italiana NORMAL 29/88 (CRN-ICR, 1968), e que permite uma comparação direta com os resultados obtidos por autores com estudos publicados anteriores à data de publicação da norma.

Segundo a EN 16322:2013 apresentam-se o índice de secagem, IS, duas taxas de secagem, D1 e D2 e ainda o “*knick-point*”. Segundo a metodologia seguida por GRILO *et al.* (2014) apresentam-se o índice de secagem, IS, e a taxa de secagem, TS, que é semelhante ao parâmetro D1. Importa realçar que o IS é um parâmetro dependente da duração do ensaio, pelo que apenas se devem comparar índices de secagem com tempos de ensaio similares.

4.6.1 Análise dos resultados segundo a EN 16322

De um modo geral, são mais favoráveis as argamassas que apresentem menores valores de IS [S. ANDREJKOVIČOVÁ *al.*, 2013], correspondendo a uma maior facilidade de secagem global e maiores valores de D1 e D2, correspondendo a maiores velocidades de secagem em ambas as fases do processo de secagem.

Secagem após capilaridade com água potável

Nas Figuras 4.14 e 4.14a é possível observar as curvas de ambas as fases de secagem das argamassas após a realização do ensaio de capilaridade em água potável. À escala apresentada, as argamassas parecem relativamente similares, pelo que terá que se consultar a Figura 4.15 para melhor análise dos resultados.

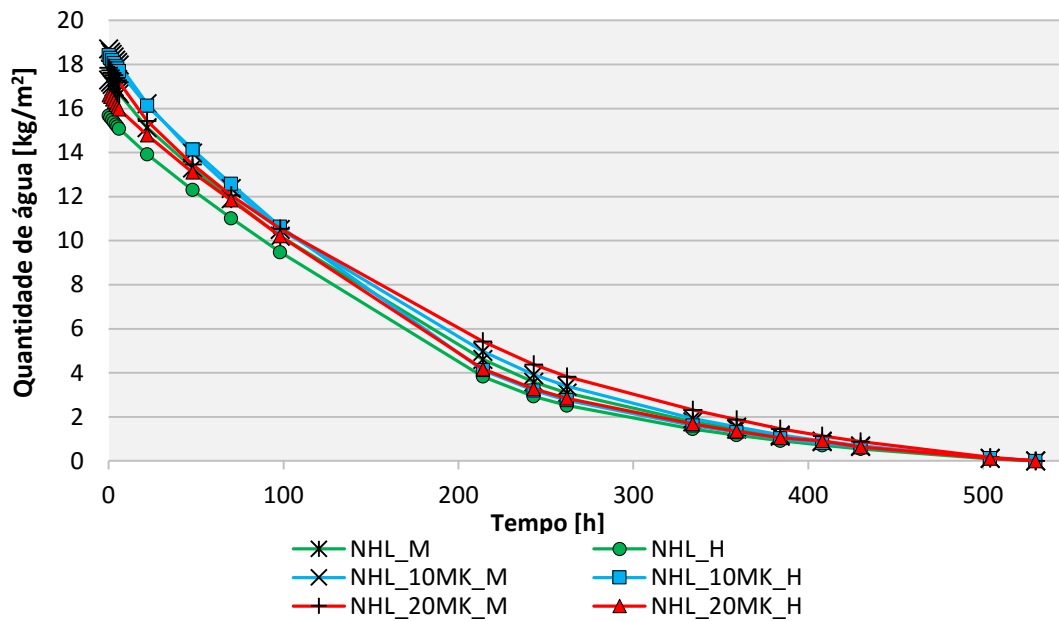


Figura 4.14 - Curvas da primeira fase de secagem das argamassas – Água potável

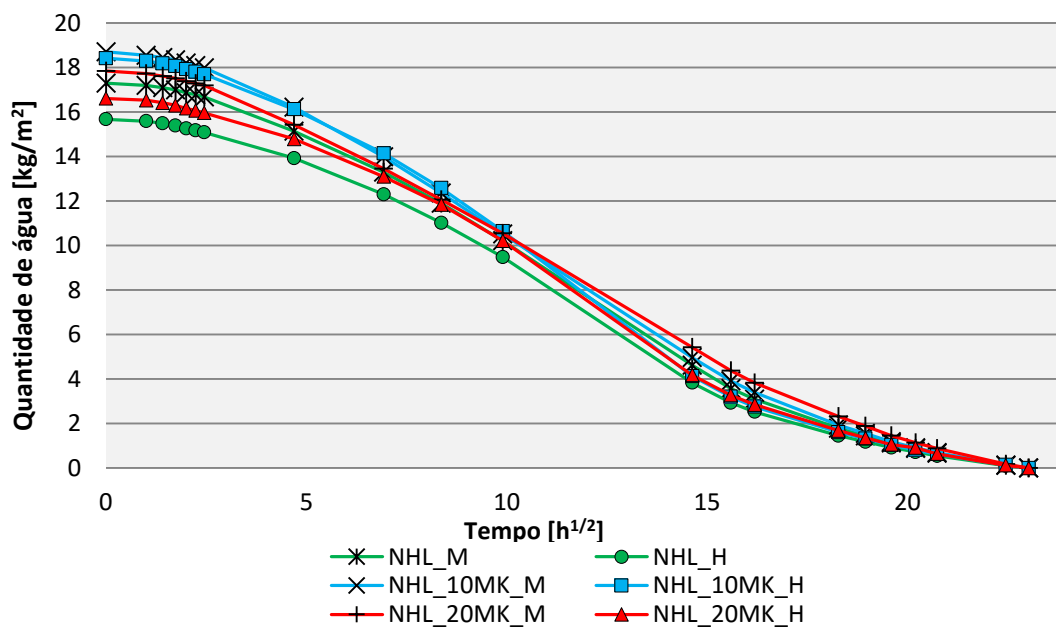


Figura 4.14a - Curvas da segunda fase de secagem das argamassas – Água potável

Observando a Figura 4.15 conclui-se que, em relação ao parâmetro D1, não é possível identificar um padrão de evolução à medida que se aumenta o teor de Mk por substituição da NHL, sendo apenas de realçar que as argamassas com menor velocidade de secagem na 1ª fase são as de referência. Pode-se admitir assim que o Mk tem um efeito benéfico neste parâmetro. Pode-se também concluir que o tipo de cura não tem qualquer influência nos resultados obtidos. Em relação ao parâmetro D2, as conclusões são muito idênticas às

do parâmetro D1, com exceção da argamassa NHL_20Mk na cura M que apresenta uma velocidade na 2ª fase de secagem inferior às restantes amostras - mas que, pelo facto de possuir um desvio padrão bastante elevado, pode induzir em erro. Apesar disso, tal como no parâmetro anterior, as argamassas com mais rápida secagem na 2ª fase são as argamassas NHL_10Mk.

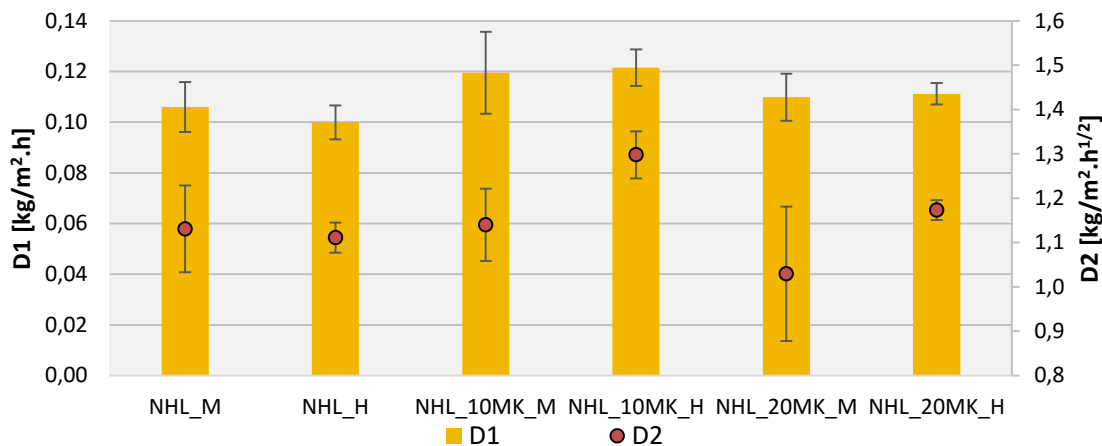


Figura 4.15 – Valores dos coeficientes de secagem da primeira (D1) e segunda (D2) fases das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável

Em relação ao IS também não é possível tirar grandes conclusões, sendo que por observação da Figura 4.16, se conclui que as argamassas que estiveram sujeitas à cura H apresentam índices de secagem ligeiramente inferiores em comparação com as na cura M. Este parâmetro foi calculado para um tempo total de ensaio de 530h.

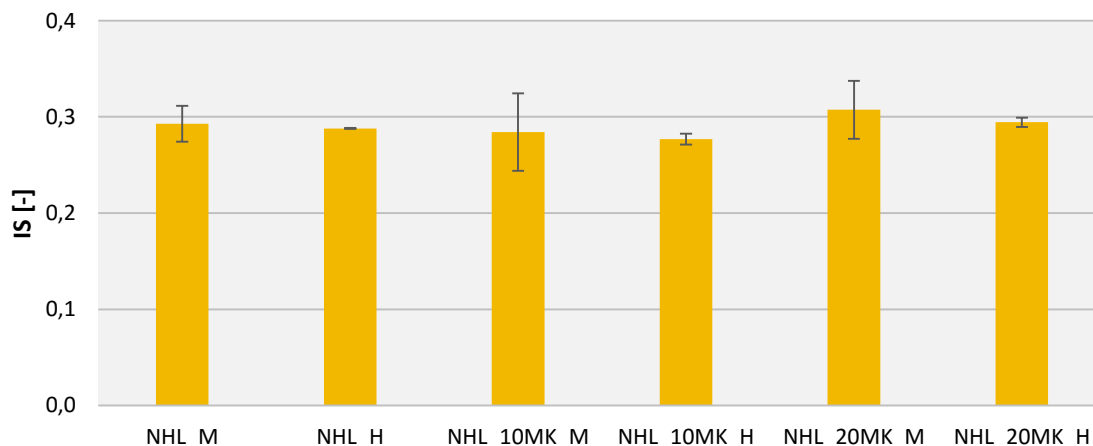


Figura 4.16 – Valores do índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida - 530h

Secagem após capilaridade com água do mar

Os resultados obtidos neste ensaio mostram que não existe um padrão bem delineado que correlacione a substituição por Mk e o aumento, ou redução, dos parâmetros de secagem. Na Figura 4.17 e 4.17a é possível observar as curvas de ambas as fases de secagem de todas as argamassas após conclusão do ensaio de capilaridade com água do mar. Ao analisar a Figura 4.18, chega-se facilmente à conclusão, que a cura H resulta em parâmetros D1 e D2 inferiores aos obtidos na cura M. Em relação ao parâmetro D1, tal como no ensaio

com água potável, as argamassas de referência são as que conduzem aos valores mais reduzidos, sendo as argamassas NHL_10Mk as que registam maior capacidade de secagem na 1ª fase. Em relação ao parâmetro D2 a análise não é tão perceptível, sendo que, mais uma vez, as argamassas que registam maior capacidade de secagem na 2ª fase são as argamassas NHL_10Mk.

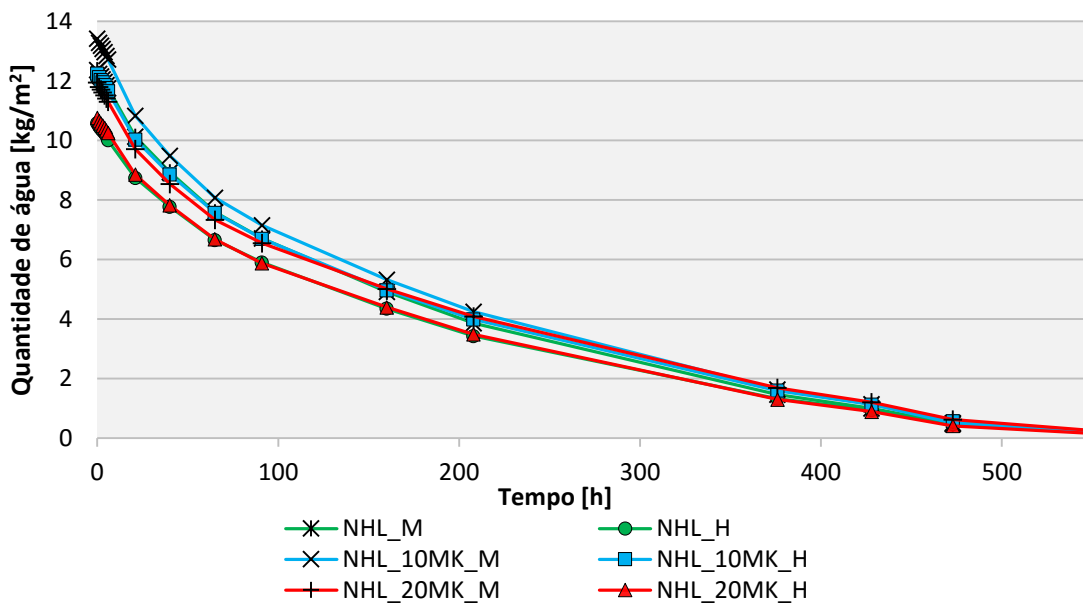


Figura 4.17 - Curvas mostrando os troços rectos da primeira fase de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida- Água do mar

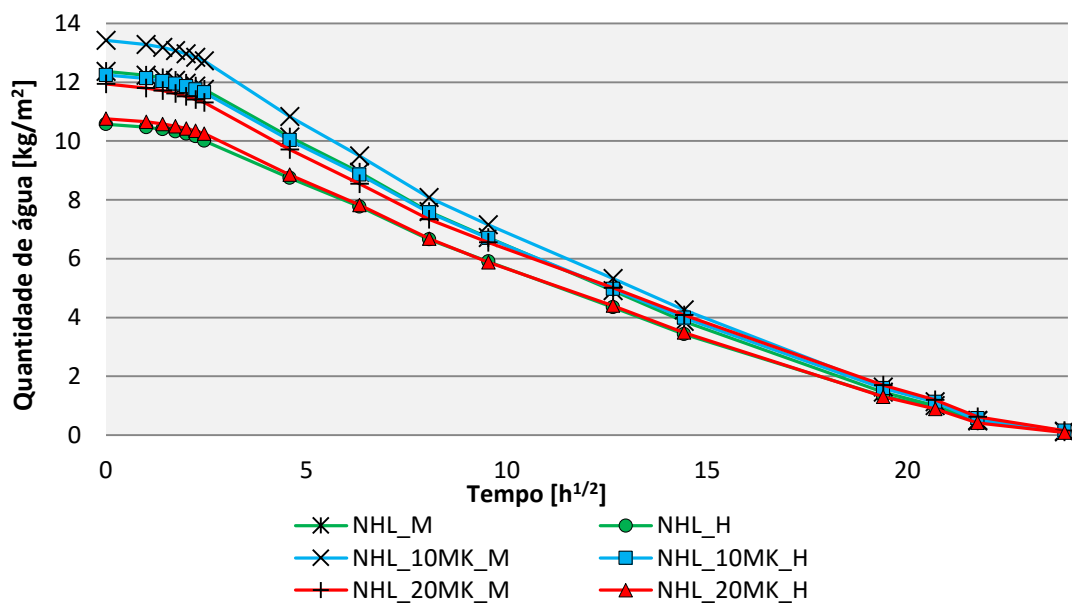


Figura 4.17a - Curvas mostrando os troços rectos da segunda fase de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida - Água do mar

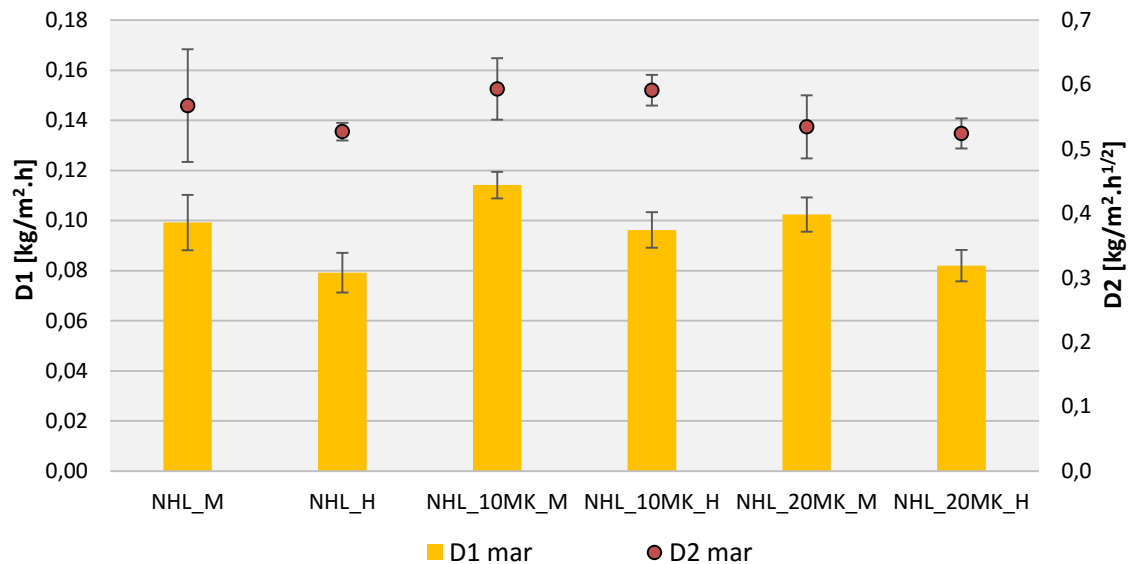


Figura 4.18 - Valores dos coeficientes de secagem da primeira (D1) e segunda (D2) fases das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar

Em relação ao IS não é possível tirar grandes conclusões sendo que pela observação da Figura 4.19 se conclui que todas as argamassas possuem semelhantes índices de secagem. Este parâmetro foi calculado para um tempo total de ensaio de 600h.

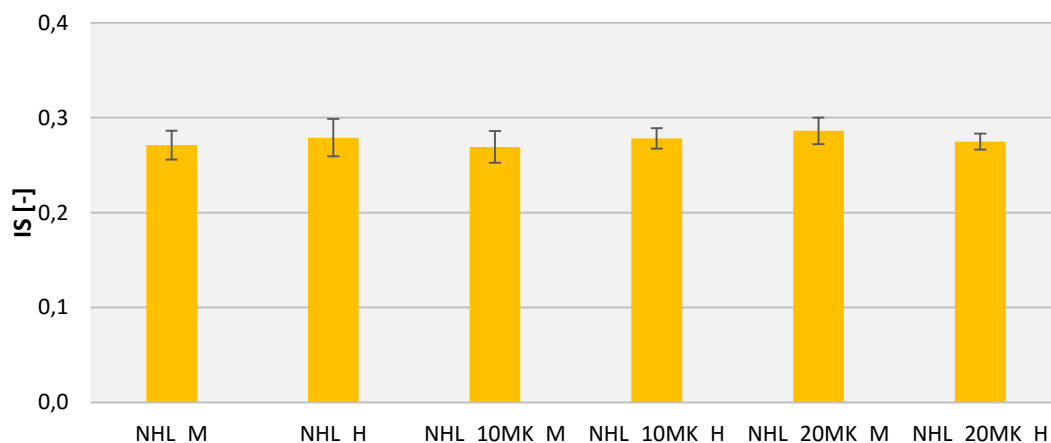


Figura 4.19 - Valores do índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida - 600h

Secagem após capilaridade com água potável VS água do mar

Pela observação da Figura 4.20 conclui-se que os parâmetros de secagem, D1 e D2, a quando da secagem após os ensaios de capilaridade com água do mar, diminuem, em todas argamassas, quando comparados com o mesmo ensaio após a capilaridade com água potável. É ainda possível concluir que a diferença entre ensaios é bastante menor nas argamassas sujeitas à cura M, com essa diferença a rondar os $6 \pm 1\%$. Por outro lado, a diferença entre ensaios nas argamassas sujeitas à cura H apresentam uma diferença de $23 \pm 3\%$. No que toca ao parâmetro D2, a diferença entre ensaios é bastante maior do que no parâmetro D1, com a diferença entre ensaios a situar-se à volta dos $51 \pm 4\%$, sempre com valores inferiores no que toca aos ensaios realizados com água do mar.

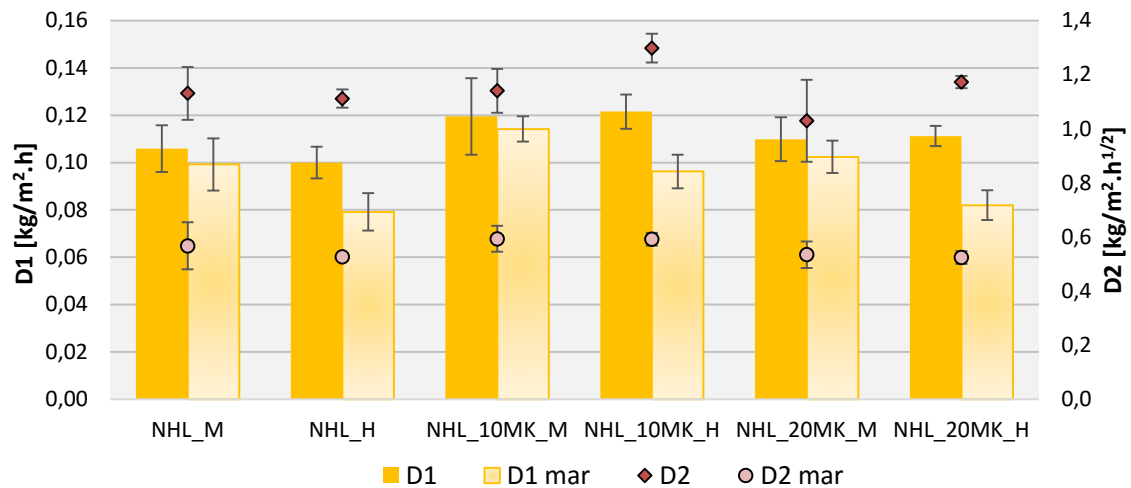


Figura 4.20 - Valores dos coeficientes de secagem da primeira (D1) e segunda (D2) fases das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar Vs água potável

Também é feita a comparação dos IS, para um tempo de ensaio semelhante, pois só assim os IS são comparáveis. Como o ensaio de secagem após a capilaridade com água potável teve a duração total de 530h contra as 600h do ensaio de secagem após capilaridade com água do mar, optou por se considerar que o último valor registado do ensaio com água potável se prolongou das 530h para às 600h. Após se realizar este ajuste, é possível observar, na Figura 4.21, que os valores do IS são sempre superiores no ensaio de secagem após a capilaridade com água do mar, sendo este o resultado esperado devido à influência dos sais nos poros da argamassa resultando numa maior dificuldade de secagem, ou seja, uma secagem mais lenta.

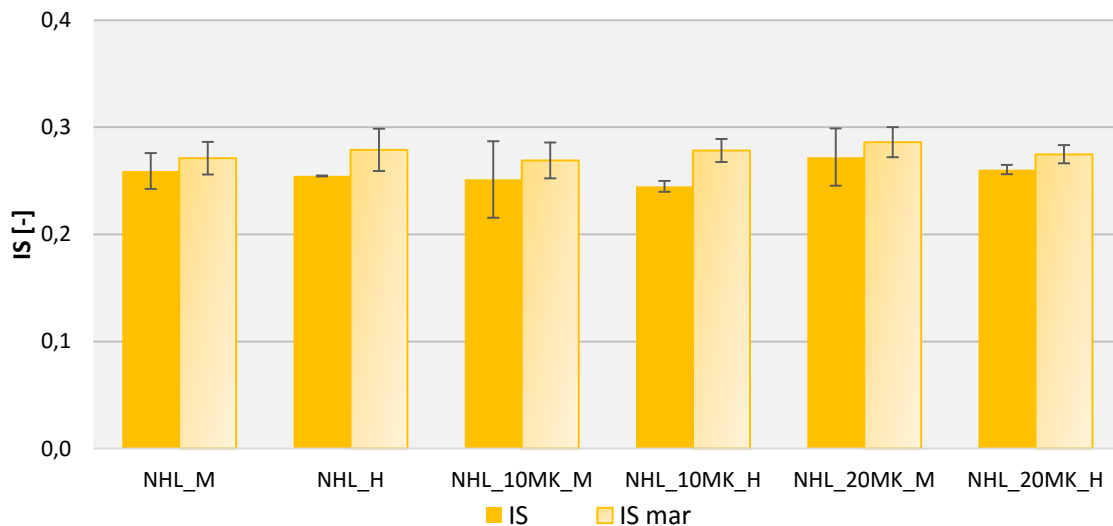


Figura 4.21- IS dos ensaios de secagem de água potável VS água do mar das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

4.6.2 Análise dos resultados segundo GRILO *et al.* (2014)

Tal como referido anteriormente, de um modo geral, são mais favoráveis as argamassas que apresentem menores valores de IS, correspondendo a uma maior facilidade de secagem global, e maiores valores de TS, correspondendo a uma maior velocidade de secagem inicial [S. ANDREJKOVIČOVÁ *al.*, 2013]

Secagem após capilaridade com água potável

Na Figura 4.22 apresentam-se as curvas de secagem de todas as argamassas após a realização do ensaio de capilaridade com água potável com o tratamento dos dados segundo GRILO *et al.* (2014). Fica bastante evidente que, à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas, a curva de secagem tende a desloca-se para cima, resultando, em quantidades mais elevadas de água no início e no fim do ensaio.

Na Figura 4.23 é possível consultar os valores da taxa de secagem de todas as argamassas em estudo. Este parâmetro resulta em valores algo similares e sem um padrão bem definido, com exceção da argamassa NHL_20Mk da cura H que apresenta o valor mais reduzido. Importa realçar que, à primeira vista, a adição de Mk na mistura das argamassas não influencia de forma direta os valores da taxa de secagem, quando em comparação com os valores das argamassas de referência.

Em relação ao índice de secagem é possível observar um aumento dos seus valores à medida que se aumenta progressivamente o teor de Mk, à exceção da argamassa NHL_10Mk da cura H (Figura 4.23). Além disso, as argamassas com adição de Mk e que foram sujeitas à cura H apresentam valores mais reduzidos quando comparados com as mesmas argamassas sujeitas à cura M.

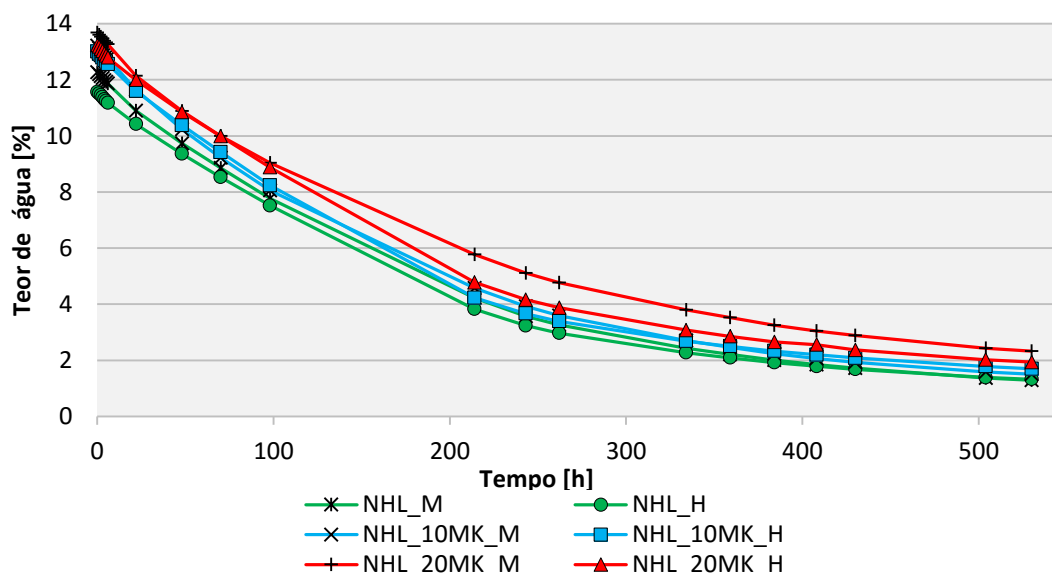


Figura 4.22 – Curvas de secagem segundo GRILO *et al* (2014) das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável

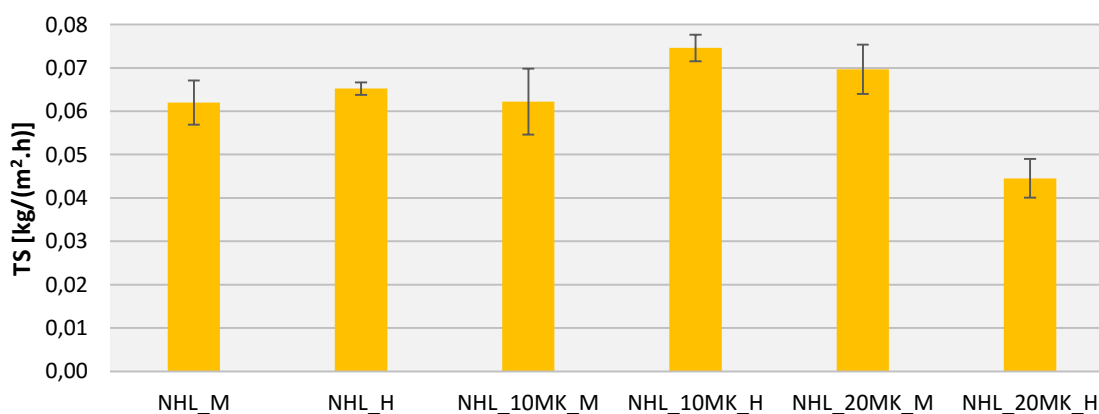


Figura 4.23 – Taxa de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável

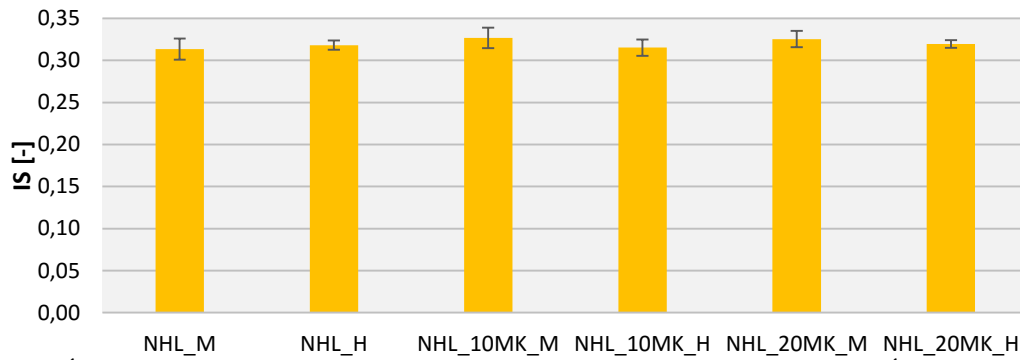


Figura 4.24 – Índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água potável (530h)

Secagem após capilaridade com água do mar

Na Figura 4.25 apresentam-se as curvas de secagem de todas as argamassas após a realização do ensaio de capilaridade com água do mar com o tratamento dos dados segundo GRILO *et al.* (2014). Verifica-se que, as argamassas de referência são as que possuem o teor de água mais reduzido, e à medida que se aumenta o teor de Mk, a curva de secagem tende a deslocar-se para cima, resultando, em quantidades mais elevadas de água no início e no fim do ensaio, com exceção da argamassa NHL_20Mk da cura H que apresenta um comportamento muito semelhante ao das argamassas de referência.

Na Figura 4.26 é possível consultar os valores da taxa de secagem de todas as argamassas em estudo. Este parâmetro apresenta, na cura M, um aumento dos seus valores com a adição de Mk em relação à argamassa de referência. O mesmo não se pode dizer em relação à cura H onde os valores são muito similares, levando a crer que o Mk tem pouca influência no que toca à TS. Importa realçar que os valores da TS são sempre superiores nas amostras que estiveram sujeitas à cura M.

Em relação ao IS é possível observar, na Figura 4.27, um ligeiro aumento dos valores à medida que se aumenta progressivamente o teor de Mk. Além disso, as argamassas com adição de Mk e que foram sujeitas à cura H apresentam valores mais reduzidos quando comparados com as mesmas argamassas sujeitas à cura M. Estas duas conclusões não podem ser tomadas como verdades absolutas devido a um desvio padrão bastante elevado em algumas argamassas, o que dificulta bastante a análise deste parâmetro.

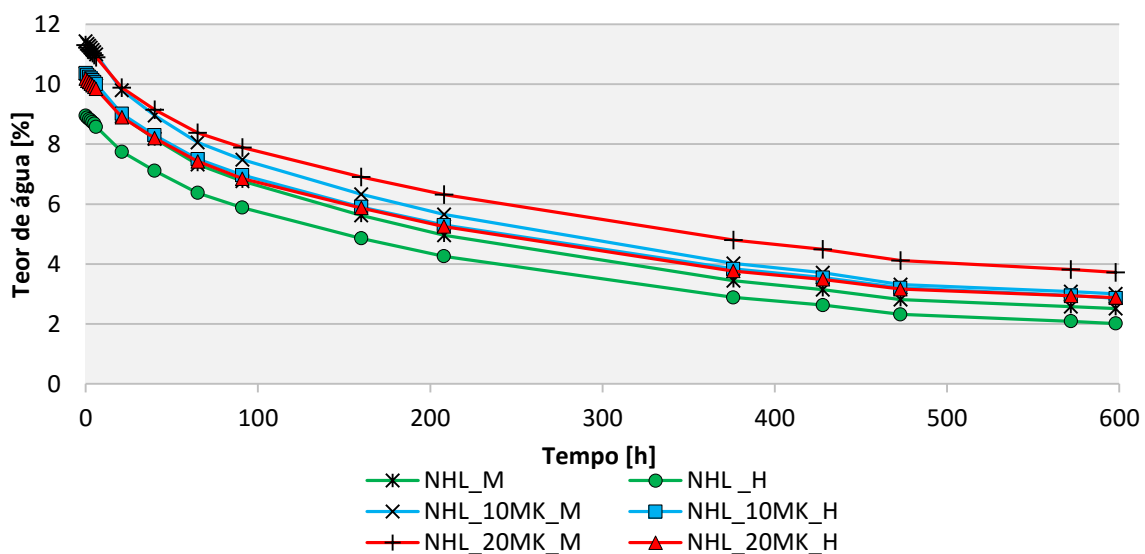


Figura 4.25 – Curvas de secagem segundo GRILO *et al.* (2014) das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar

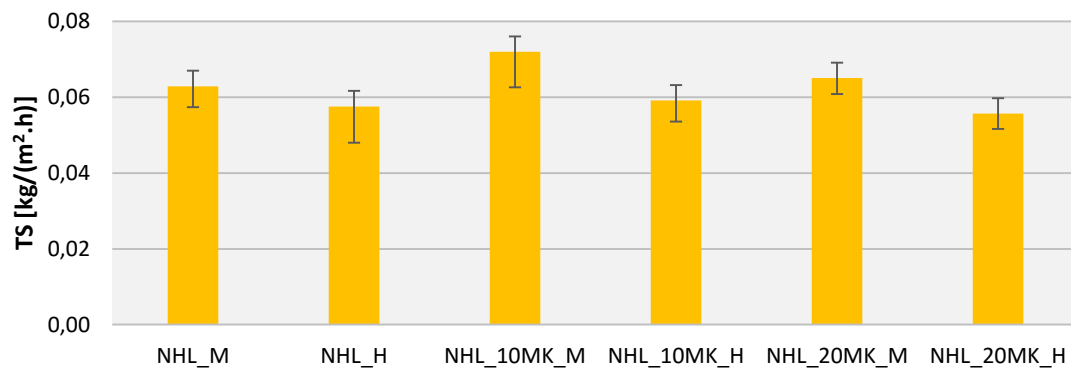


Figura 4.26 – Taxa de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar

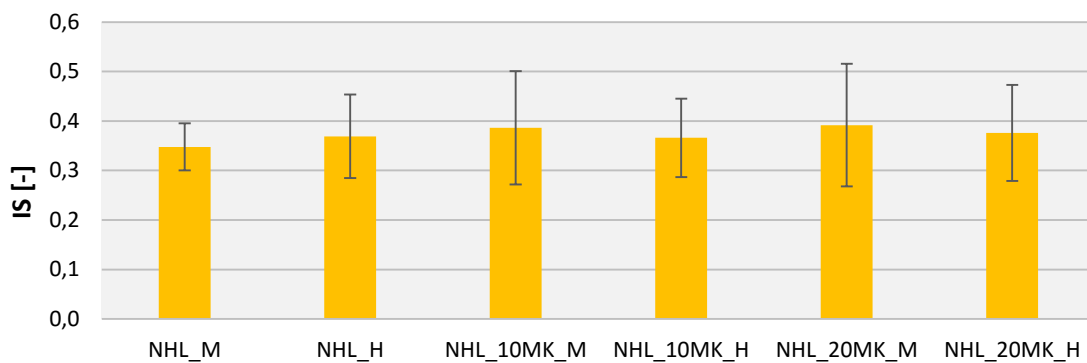


Figura 4.27 - Índice de secagem das argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida – Água do mar (600h)

Secagem após capilaridade com água potável VS água do mar

Na Figura 4.28 pode-se observar a comparação entre as taxas de secagem após saturação com água potável e após saturação com água do mar, sendo que não se verifica um padrão bem definido em qualquer uma das argamassas. No entanto de um modo geral e tendo em conta o desvio-padrão, verifica-se que não há grandes variações em função de ser água potável ou do mar.

Após se realizar o ajuste das 530h para as 600h, é possível observar na Figura 4.29 que os valores do IS são sempre superiores no ensaio de secagem após saturação com água do mar, sendo este o resultado esperado pois maiores IS implicam uma maior dificuldade de secagem resultante da deposição de sais nos poros da argamassa. No entanto a diferença pode não ser muito significativa tendo em conta os elevados desvios padrão obtidos nos ensaios com a água do mar.

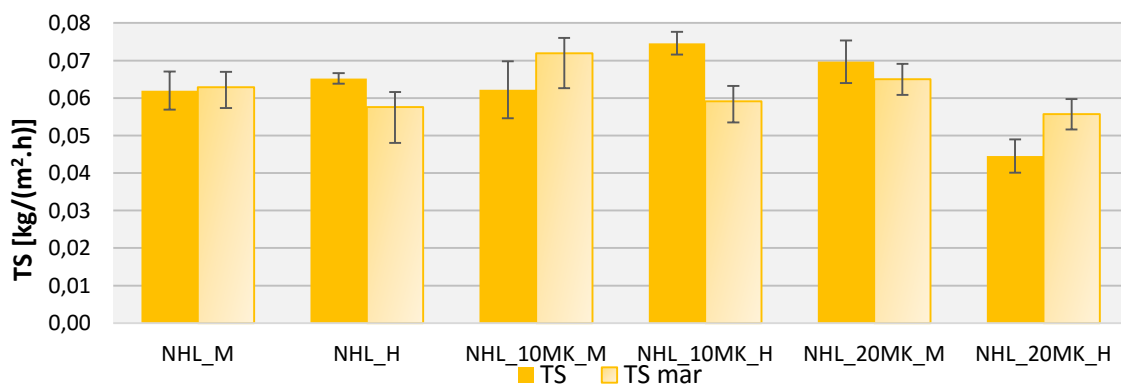


Figura 4.28 – Taxas de secagem após o ensaio de capilaridade com água potável Vs água do mar. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

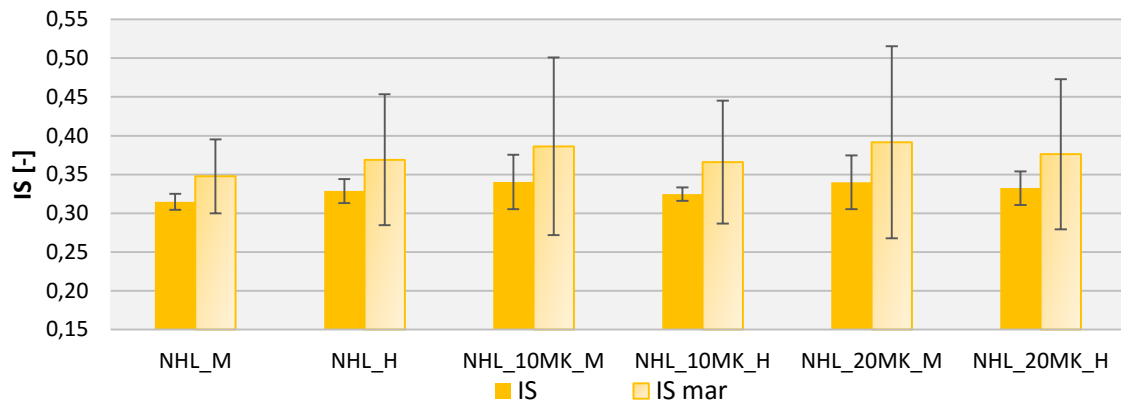


Figura 4.29 - Índice de secagem após o ensaio de capilaridade com água potável Vs água do mar. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

4.7 Porosidade aberta (P_{ab}), massa volúmica aparente por pesagem hidrostática (MVA_h) e massa volúmica aparente por método geométrico (MVA_g)

Como é possível observar na Figura 4.30, a MVA_h e MVA_g possuem o mesmo padrão de evolução à medida que se aumenta o teor de Mk na argamassa, nomeadamente o decréscimo desse valor à medida que a percentagem de Mk aumenta. De facto, sabe-se que a MVA é inversamente proporcional à P_{ab} o que vai ao encontro da tendência da P_{ab} aumentar à medida que se aumenta o teor de Mk presente na argamassa. Assim sendo, à medida que se aumenta o teor de Mk, reduz-se a MVA, aumentando a P_{ab} . Conclui-se assim que as argamassas de referência possuem os valores de porosidade aberta mais reduzidos, sendo as argamassas NHL_20Mk as mais porosas.

Qualquer das duas formas de calcular a massa volúmica aparente conduz a valores bastante próximos e com desvios padrão bastante reduzidos no geral.

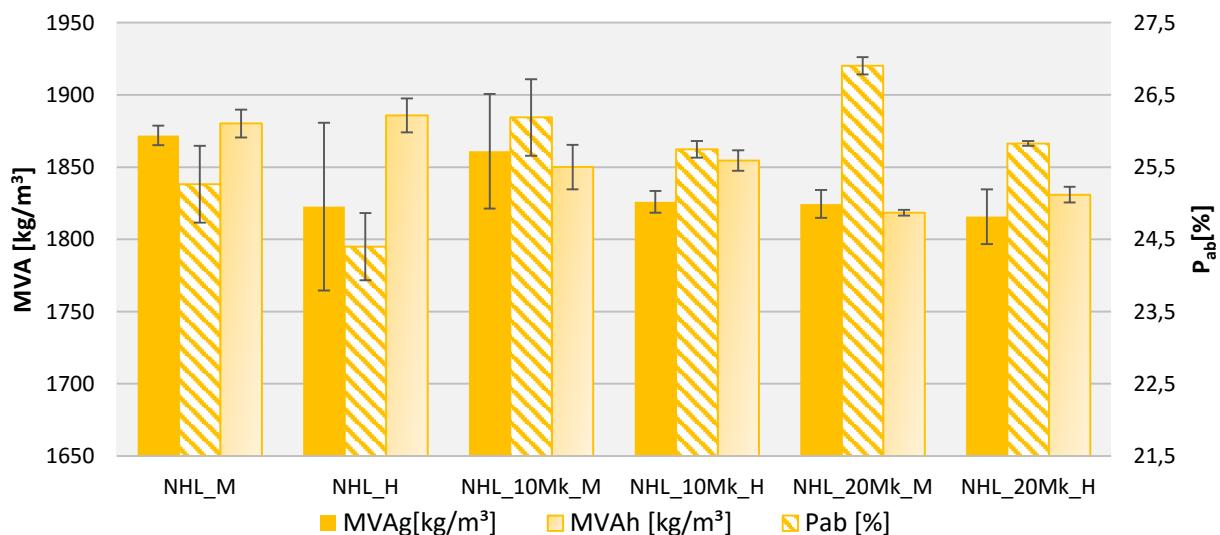


Figura 4.30 – Massa volúmica aparente por geometria e pesagem hidrostática VS porosidade aberta. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

Na Figura 4.31 fica bem vincada a tendência crescente da porosidade aberta à medida que se aumenta o teor de Mk presente nas argamassas, o que vai de encontro ao estudo realizado por FARIA *et al.* (2010) que conclui que em argamassas de NHL existe uma tendência de aumento da porosidade aberta a quando de substituições percentuais de cal por Mk. Além disso torna-se claro que a cura M resulta em argamassas mais

porosas quando comparadas com as argamassas da cura H. Esta diferença de P_{ab} entre as mesmas argamassas nas diferentes curas é de $3 \pm 1\%$.

Em relação à MVA_h (listas na Figura 4.32), pode-se concluir que o tipo de cura não influencia significativamente este parâmetro. Por outro lado a MVA_g (sem listas na Figura 4.32) apresenta valores um pouco mais reduzidos nas argamassas da cura H.

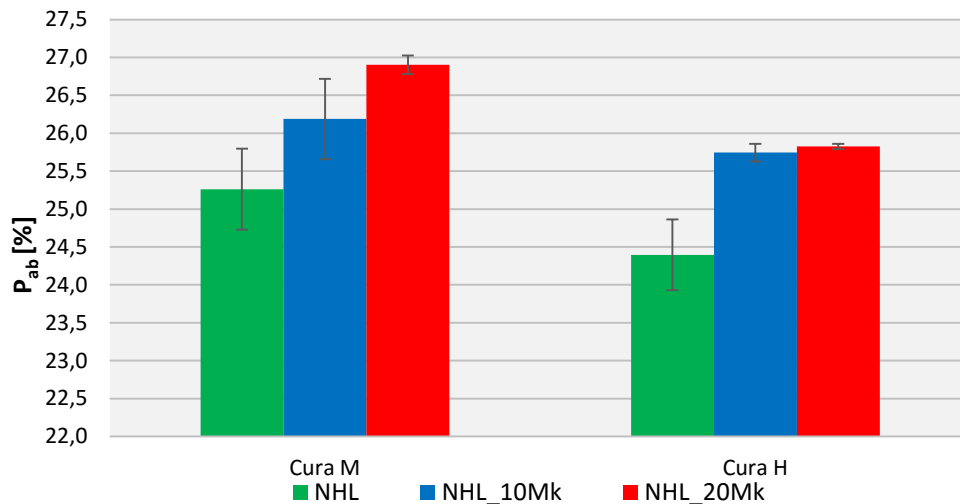


Figura 4.31 – Porosidade aberta – comparação por curas. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

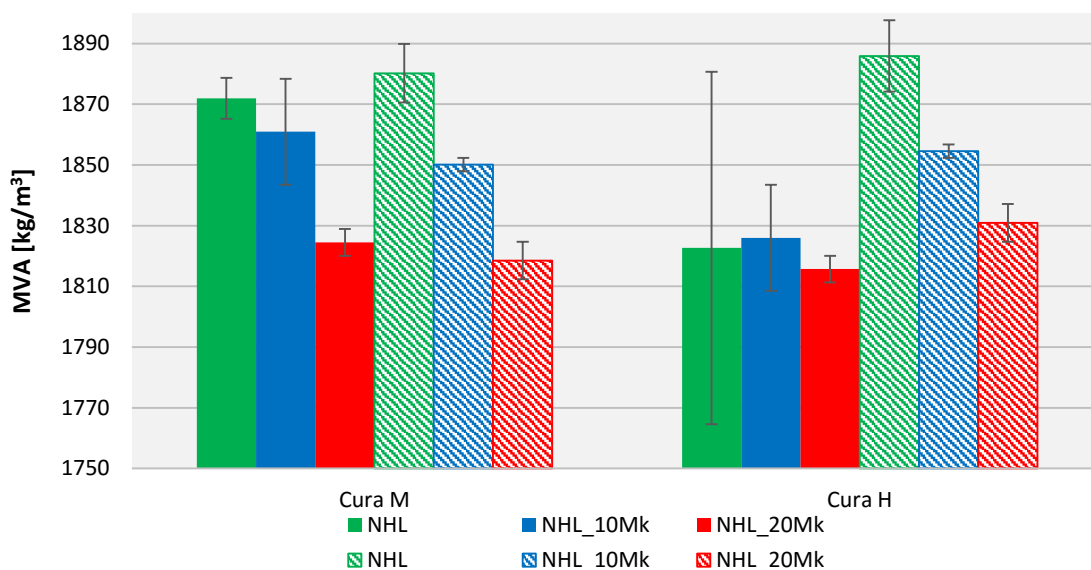


Figura 4.32 – Massa volumica aparente através do método geométrico (a cheio) VS pesagem hidrostática (a listado). Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

4.8 Resistência aos sais da água do mar

Como referido no capítulo anterior, este ensaio foi realizado utilizando água do mar em vez da habitual solução de sulfato de sódio. Talvez por esta razão os provetes não sofreram uma perda de massa tão agravada como habitualmente acontece no ensaio original, sendo que a perda de massa se deu sobretudo à superfície, desgastando e arredondando os vértices e arestas dos provetes. Interessa referir que valores menores de perda de massa correspondem a melhor comportamento face aos sais [FARIA *et al.*,2010].

Este ensaio é geralmente caracterizado por um aumento de massa das amostras, nos primeiros ciclos de ensaio, devido à deposição e cristalização de sais, nomeadamente cloreto de sódio (NaCl). De seguida verifica-

se normalmente uma variação de massa resultante da competição entre a deposição de sais e a danificação da amostra. Por fim dá-se uma predominante perda de massa por ação mecânica (relativa a tensões desenvolvidas por variação entre o estado dissolvido e cristalizado dos sais) e eventualmente reações químicas, nomeadamente desenvolvendo sulfoaluminatos hidratados expansivos [ANGELI *et al.* (2007)]. Pelo tipo de degradação mais superficial ocorrida nos provetes em análise, em princípio esta ação destrutiva expansiva não ocorreu nestas argamassas, o que é bastante positivo.

Por observação da Figura 4.33 conclui-se que as argamassas com o pior comportamento foram as argamassas NHL_10Mk em ambas as curas, sendo que as argamassas de referência (NHL) e as NHL_20Mk revelaram comportamentos bastante similares no que toca ao tipo de cura. Assim sendo, as argamassas com o melhor comportamento face à resistência aos sais são as argamassas NHL e NHL_20Mk, ambas em cura H, seguidas das argamassas com a mesma composição mas em cura M.

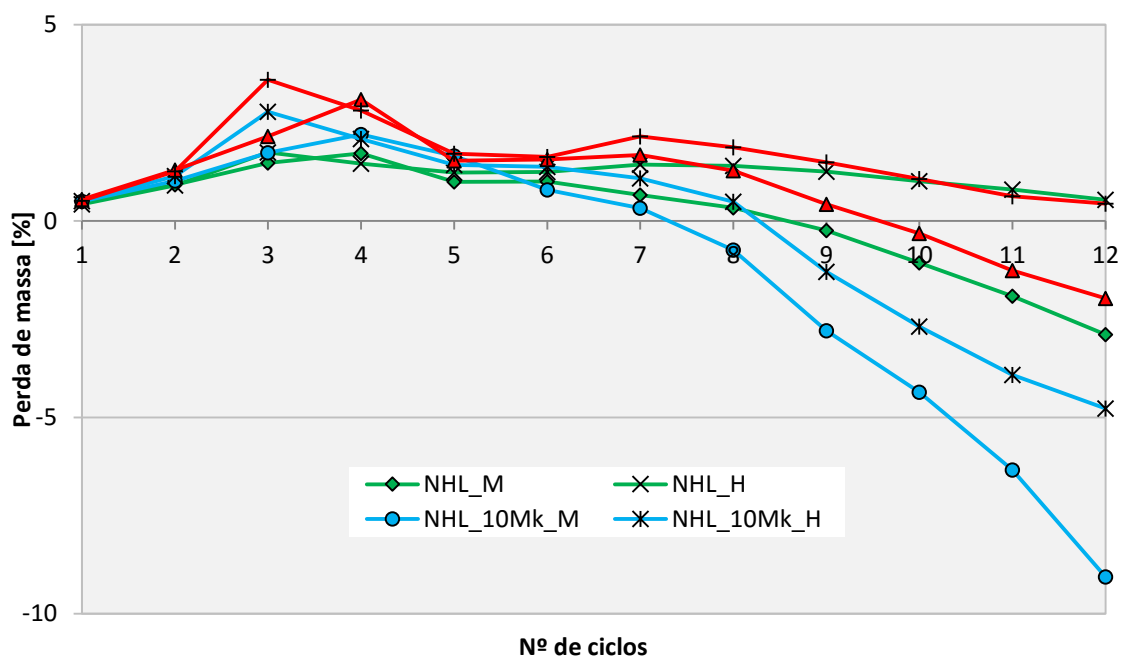


Figura 4.33 – Resistência aos sais da água do mar. Argamassas após 3 anos de cura marítima e húmida

4.9 Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)

A análise realizada, recorrendo à porosimetria de mercúrio permite obter informações sobre o tamanho dos poros e a sua distribuição em termos quantitativos. Com a informação dada pelo programa de cálculo do porosímetro é possível traçar gráficos com abcissas logarítmicas, que permitem uma boa visualização da distribuição do tamanho dos poros.

Na Figura 4.34 é possível observar a distribuição dos poros das argamassas na cura H e a sua evolução com o aumento do teor de Mk na mistura. A argamassa NHL apresenta a maioria dos seus poros com diâmetros entre os 0,5 e os 2 μ m, com alguma concentração nos diâmetros entre 10 e 70 μ m. A argamassa NHL_10Mk apresenta uma maior distribuição dos diâmetros dos poros, com a grande maioria destes a situarem-se entre os 0,1 e os 2 μ m, assim como a redução dos diâmetros máximos a não ultrapassar os 10 μ m. Nas argamassas NHL_20Mk dá-se novamente a redução dos poros, com os maiores a situarem-se entre os 1 e 2 μ m, sendo que a grande maioria se situa entre os 0,1 e os 0,5 μ m.

Conclui-se assim, com o auxílio da Figura 4.35, que o aumento do teor de Mk na mistura das argamassas resulta numa melhor distribuição do diâmetro dos poros, na redução do diâmetro máximo médio dos poros e consequente redução dos seus diâmetros máximos. Por outro lado o aumento do teor de Mk implica um consecutivo aumento da área de poros acumulada o que está de acordo com o ensaio de porosidade aberta. Admite-se que estes resultados já seriam esperados pois vão ao encontro das conclusões da bibliografia estudada, nomeadamente [AGGELAKOPOULOU *et al.*,2011; GRILO *et al.*, 2014a].

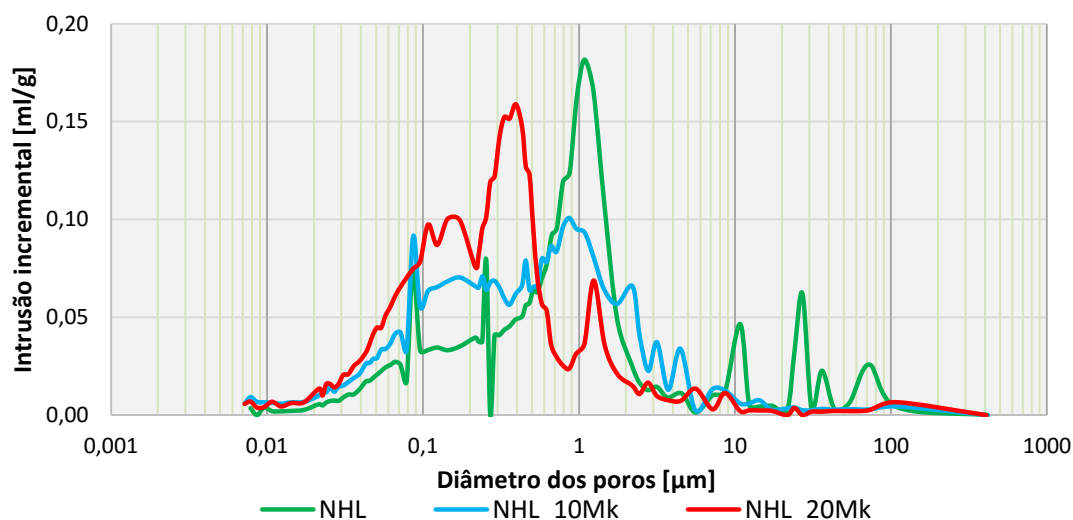


Figura 4.34 – Distribuição do tamanho de poros por porosimetria de mercúrio – Argamassas após 3 anos de cura H

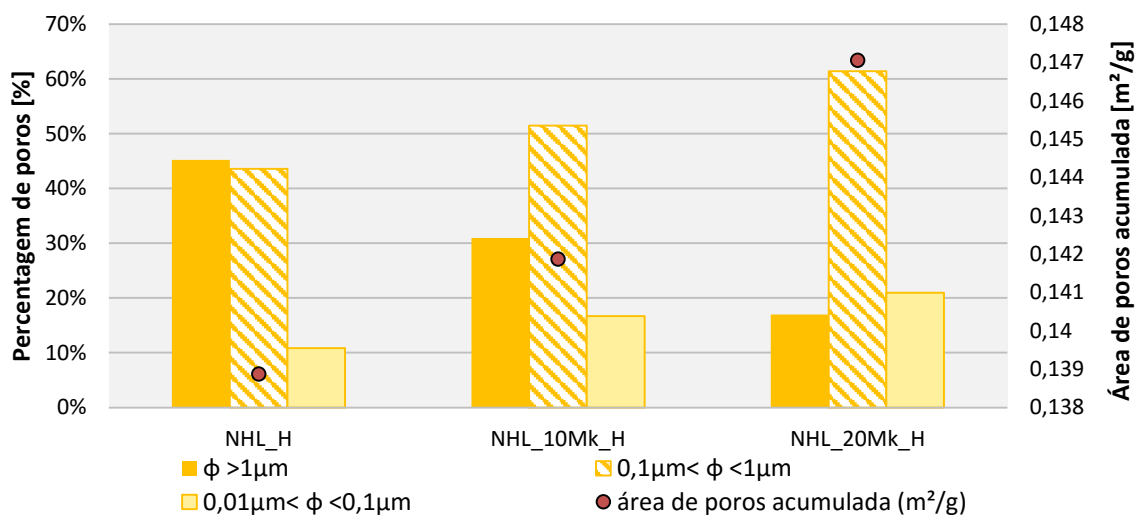


Figura 4.35 - Percentagem de poros nos intervalos de diâmetros mais relevantes e área de poros acumulada – Argamassas após 3 anos de cura H

Na Figura 4.36, é possível observar a distribuição dos poros das argamassas que estiveram presentes na cura M e a sua evolução com o aumento do teor de Mk na mistura. Nesta cura, a argamassa NHL apresenta a maioria dos seus poros com diâmetros entre os 0,5 e os 3 μm, com uma reduzida concentração nos diâmetros acima de 3 μm. A argamassa NHL_10Mk apresenta uma maior distribuição dos diâmetros dos poros, com a grande maioria destes a situarem-se entre os 0,1 e 1 μm, com um ligeiro aumento dos diâmetros máximos - que apesar disso não ultrapassam os 10 μm. Nas argamassas NHL_20Mk observa-se a redução do diâmetro médio

dos poros, com o maior intervalo a situar-se entre os 0,1 e 0,5 μ m, sendo que existe um pico de poros entre os 3 e os 4 μ m, algo que não sucedia nas argamassas anteriores.

Conclui-se assim, e à semelhança do verificado na cura H, que o aumento do teor de Mk na mistura das argamassas na cura M resulta numa melhor distribuição do diâmetro dos poros e consequente realocização do intervalo médio dos poros para valores mais reduzidos, aumentando consequentemente a área de poros acumulada, como é possível observar na Figura 4.37.

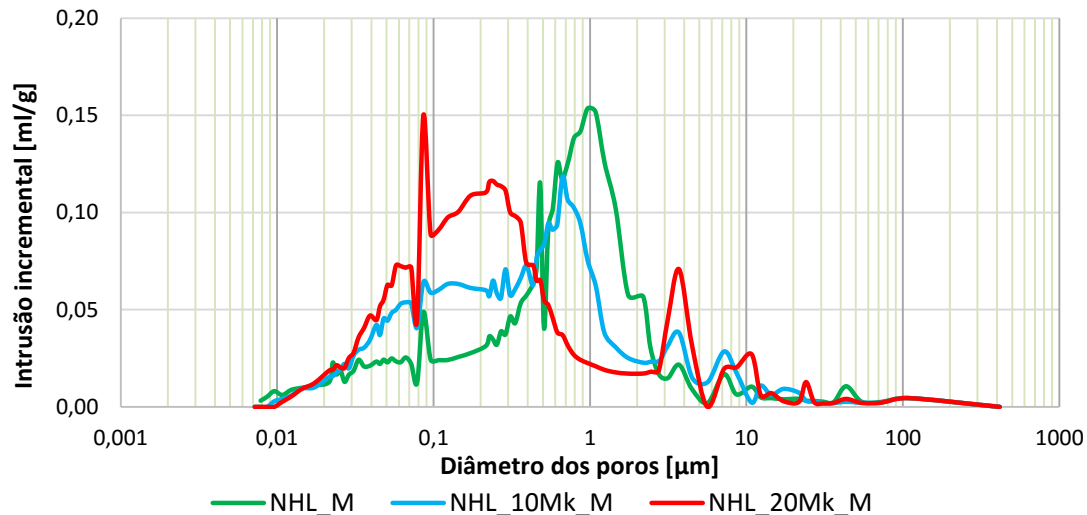


Figura 4.36 – Distribuição do tamanho de poros por porosimetria de mercúrio – Argamassas após 3 anos de cura M

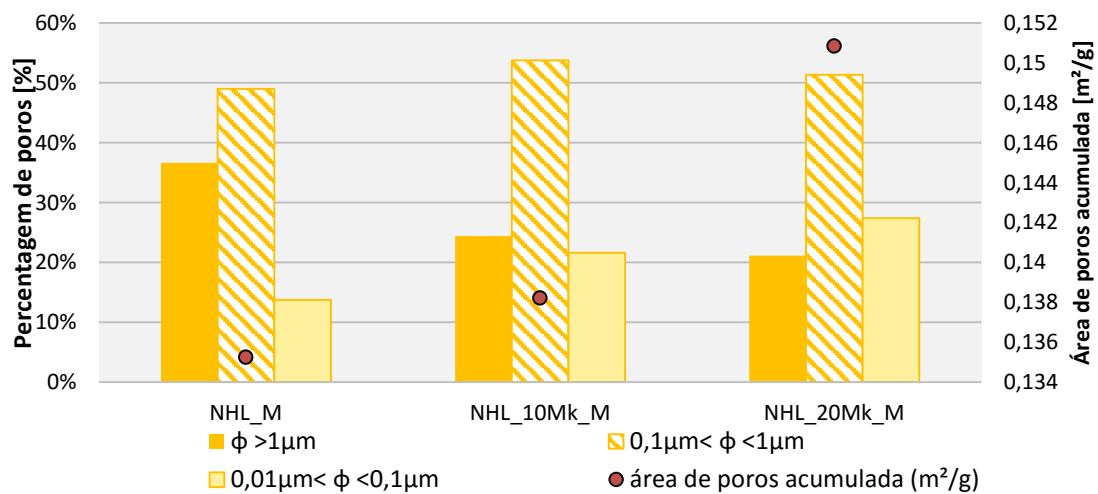


Figura 4.37 - Percentagem de poros nos intervalos de diâmetros mais relevantes e área de poros acumulada – Argamassas após 3 anos de cura M

4.10 Caracterização química, mineralógica e microestrutural

4.10.1 Análise DRX

O resultado desta análise expressa-se num difratograma, que consiste num espetro com os picos caraterísticos dos compostos cristalinos presentes na amostra. Cada composto cristalino identificado pela análise DRX passa a ser designado por uma notação específica (1 ou 2 letras) nos difratogramas.

No Quadro 4.1 apresentam-se os compostos cristalinos identificados pelo DRX nas amostras estudadas ao passo que no Quadro 4.2 apresentam-se os compostos cristalinos identificados por GRILO (2013) a quando

do DRX feito às matérias-primas utilizadas, sendo elas a cal NHL3.5, o metacaulino (Mk) e os agregados utilizados (areias siliciosas).

Quadro 4.1 – Compostos cristalinos identificados nas amostras e respetiva notificação utilizada nos Difratoogramas

Composto	Formula química	Notação
Aragonite	CaCO ₃	A
Calcite	CaCO ₃	C
Etringite	Ca ₆ .Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	E
Feldspatos	(K,Na,Ca)AlSi ₃ O ₈	F
Mica	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Mi
Monocarboaluminato	4CaO.Al ₂ O ₃ CO ₂ .11H ₂ O	M
Quartzo	SiO ₂	Q
Vaterite	CaCO ₃	V

Quadro 4.2 – Compostos cristalinos identificados nas matérias primas utilizadas [GRILO, 2013]

Composto	Formula química	Notação
Portlandite	Ca(OH) ₂	P
Calcite	CaCO ₃	C
Belite/larnite	2CaO.SiO ₂	L
Quartzo	SiO ₂	Q
Moscovite	KAl ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂	Mt
Anatase	TiO ₂	A
Feldspato potássico	KAlSi ₃ O ₈	F

Nas Figuras 4.38 a 4.40, ilustram-se os difratogramas dos materiais utilizados no fabrico das argamassas em estudo. Estes difratogramas são essenciais para a determinação dos compostos cristalinos presentes nestes materiais, permitindo assim a identificação e análise da evolução de novos compostos formados.

Os compostos identificados na cal NHL3.5 foram sobretudo calcite e portlandite, sendo que ainda foram detetados larnite e quartzo. No Mk foram identificados minerais de quartzo, moscovite e anatase, sendo estes associados a impurezas na matéria-prima pois esta é supostamente composta por material amorfo, responsável pela reatividade pozolânica. Por fim, a mistura de areias siliciosas é constituída sobretudo por quartzo e algum feldspato do tipo potássico.

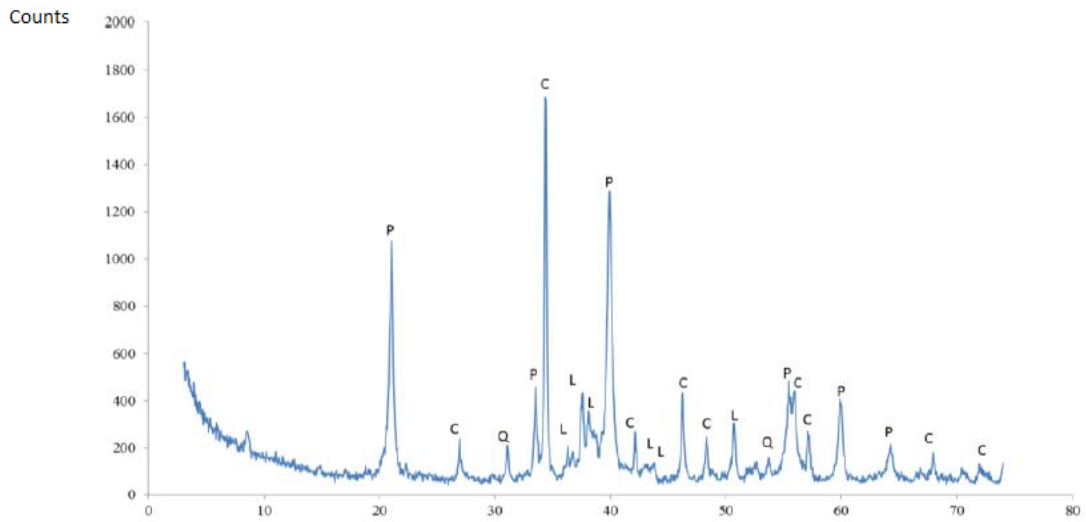


Figura 4.38 – Difractograma da cal NHL3.5 [GRILO, 2013]

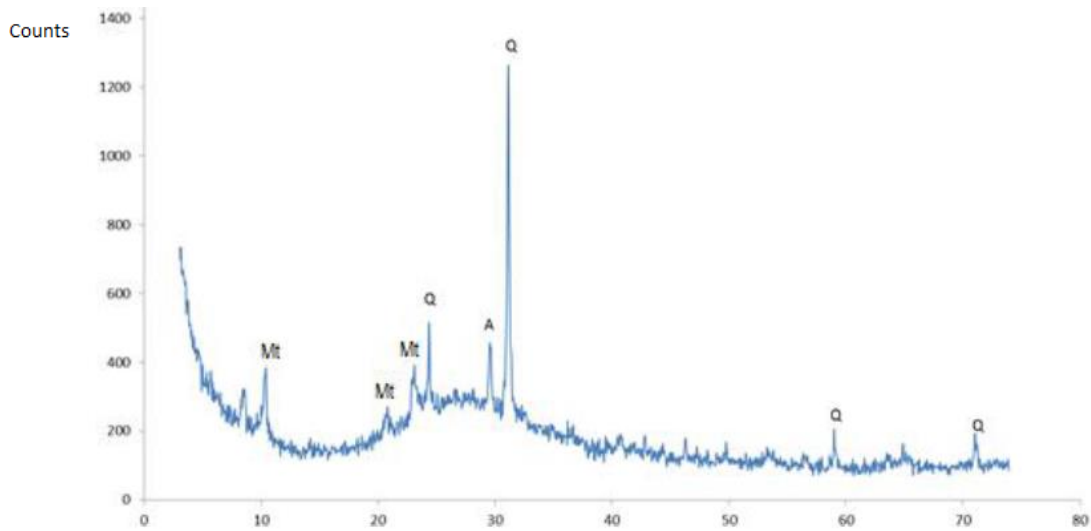


Figura 4.39 - Difractograma do Mk [GRILO, 2013]

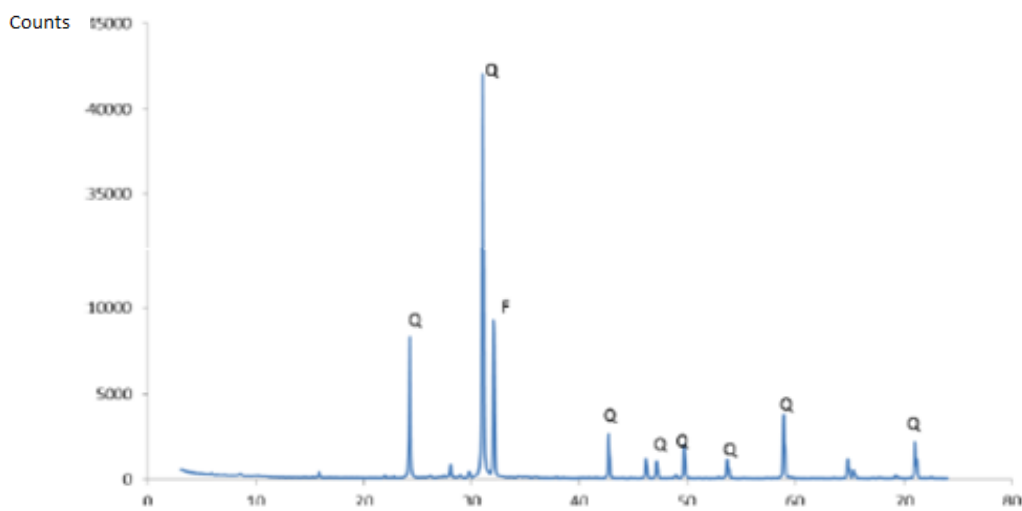


Figura 4.40 -Difractograma da mistura de areias [GRILO, 2013]

Na Figura 4.41 ilustram-se os difratogramas das argamassas (Frações Finas) da cura M e no Quadro 4.3 apresenta-se a correspondente composição mineralógica qualitativa obtida. Nas Figuras 4.41 e 4.42 a cor vermelha está associada à argamassa NHL, a azul à NHL_10Mk e a verde à NHL_20Mk.

Em termos gerais as argamassas apresentam compostos mineralógicos muito semelhantes entre si e nas mesmas quantidades, sendo que o composto predominante é a calcite. A presença de compostos hidratados como o monocarboaluminato ou a hidrocalumite é apenas vestigial, e apenas nas argamassas com Mk, enquanto a portlandite já não é detetada o que traduz o término das reações de hidratação e carbonatação. De referir, que a análise DRX apenas permite a identificação de compostos cristalinos não permitindo identificar a presença de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados de natureza amorfa, compostos esses habituais em argamassas de ligante hidráulico e na presença de adições pozolânicas.

É ainda de realçar o facto de na cura M não existir qualquer vestígio de componentes químicos que indiquem exposição a um ambiente salino, facto esse que já tinha sido verificado por *GRILO et al.*, (2014) em argamassas com idades mais recentes.

Quadro 4.3 – Composição mineralógica qualitativa da análise DRX – Cura M

Compostos cristalinos identificados	Argamassas		
	NHL	NHL_10Mk	NHL_20Mk
Calcite	+++ /++++	+++ /++++	+++ /++++
Portlandite	-	-	-
Aragonite	-	-	vtg
Feldspato	vtg	vtg	vtg
Hidrocalumite	-	vtg	-
Monocarboaluminato	-	?	?
Quartzo	+	+	+
Vaterite	-	?	vtg
Etringite	-	?	-
Larnite	-	-	-

Notação: (++++) composto predominante; (+++) proporção elevada; (++) proporção média (+) reduzida proporção; (vtg) vestígios; (-) não detetado; (?) dúvidas na presença

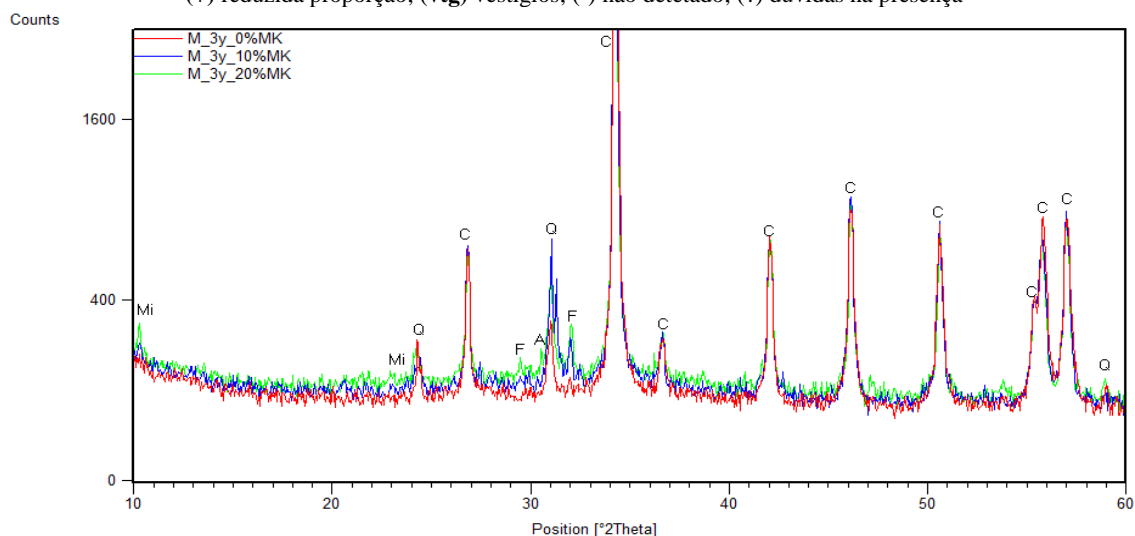


Figura 4.41 – Difratogramas das argamassas após 3 anos na cura M
Notação: Mi – Mica; Q – Quartzo; C – Calcite; F – Feldspatos; A – Aragonite.

Na Figura 4.42 apresentam-se os difratogramas das argamassas na cura H e no Quadro 4.4 apresenta-se a respetiva composição mineralógica qualitativa obtida.

Nas argamassas com Mk é notória a presença de vaterite e aragonite, compostos polimorfos de calcite, e que aumentam com o teor de Mk. Em sentido inverso, é possível observar a redução dos picos de calcite à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas, estando estas duas propriedades interligadas, pois a redução da calcite implica a formação dos compostos de vaterite e aragonite por recristalização.

Quadro 4.4 - Composição mineralógica qualitativa da análise DRX – Cura H

Compostos cristalinos identificados	Argamassas		
	NHL	NHL_10Mk	NHL_20Mk
Calcite	++++	+++ /++++	+++ /++++
Portlandite	-	-	-
Aragonite	-	?	vtg/+
Feldspato	?	vtg/+	vtg
Hidrocalumite	-	?	-
Monocarboaluminato	vtg	vtg	?
Quartzo	+	+	+
Vaterite	-	+ /++	+ /++
Etringite	-	?	?
Larnite	?	-	-

Notação: (++++) composto predominante; (+++) proporção elevada; (++) proporção média (+) reduzida proporção; (vtg) vestígios; (-) não detetado; (?) dúvidas na presença

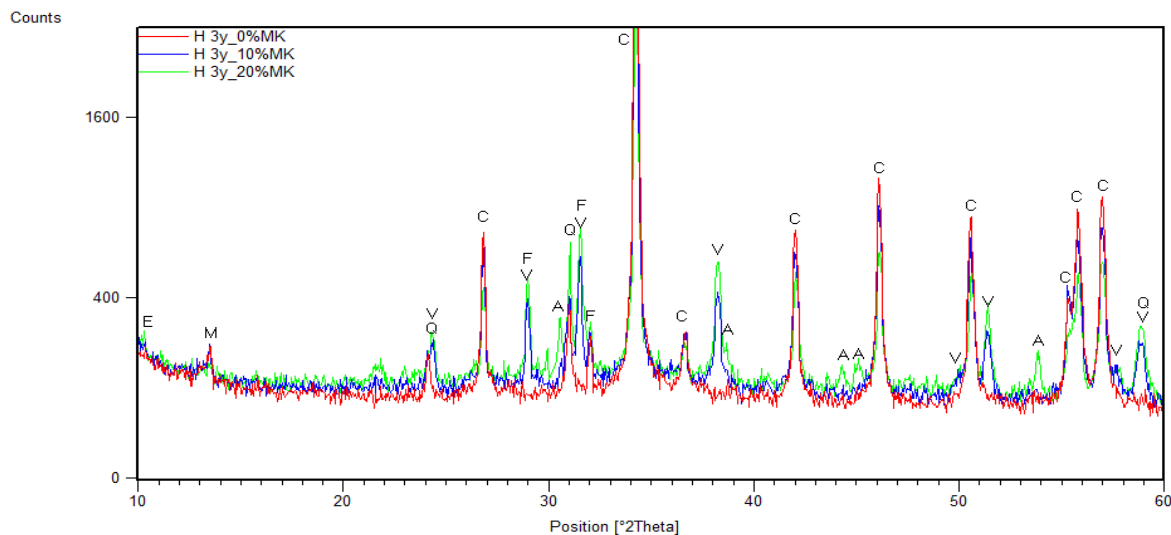


Figura 4.42 – Difratogramas das argamassas após 3 anos na cura H

Notação: M – Monocarboaluminatos; Q – Quartzo; C – Calcite; E – Etringite; V – Vaterite; F – Feldspatos; A – Aragonite.

Nas Figuras 4.43, 4.44 e 4.45 comparam-se as argamassas individualmente em ambas as curas de modo a ilustrar a influência que o tipo de cura tem sobre os compostos formados. Assim a cor azul representa a cura M e a vermelha a cura H.

Antes de se iniciar a observação das figuras referidas anteriormente, torna-se importante esclarecer os processos físicos que dão origem aos compostos de vaterite, aragonite e calcite que são diferentes formas de cristalização do carbonato de cálcio. Os compostos mencionados anteriormente são compostos polimorfos do

carbonato de cálcio que possuem a mesma constituição química (CaCO_3) mas que cristalizam de forma diferente. A calcite apresenta cristais romboidais, a aragonite apresenta cristais prismáticos ou com forma de agulhas e a vaterite apresenta formas policristalinas de esferólitos; [CIZER *et al.*, 2012]. Estes diferentes tipos de cristalização tornam esses compostos mais ou menos estáveis, sendo a calcite a forma de cristalização mais estável e a vaterite a forma de cristalização mais instável. A maior presença da vaterite e aragonite nas argamassas da cura H deve-se ao facto destes serem originados através da recristalização da calcite quando em ambientes com elevada humidade [NEHRKE *et al.*, 2006].

Por observação da Figura 4.43, onde se faz a comparação das argamassas NHL, é possível concluir que existem muitas semelhanças nos compostos formados com exceção do monocarboaluminato que se forma na cura H e que não é observável na cura M. É também possível observar que a proporção de calcite é ligeiramente superior na cura H.

Na Figura 4.44 comparam-se as argamassas NHL_10Mk em cura M e H, sendo possível observar a presença vaterite na cura H, composto esse inexistente na cura M. É ainda possível observar que as proporções de calcite da cura H são ligeiramente inferiores às observadas na cura M, sendo este facto justificável com o aumento de cristais de vaterite resultantes da dissolução e posterior recristalização da calcite em forma de vaterite. Continua a ser possível observar monocarboaluminatos na cura H ao invés da cura M.

Na Figura 4.45 é feita a comparação das argamassas NHL_20Mk em ambas as curas. Uma observação mais detalhada permite identificar, um composto que até agora não tinha sido observado, a aragonite. Mais uma vez, este composto apenas é detetado na cura H, juntamente com a vaterite, sendo ambos exclusivos deste tipo de cura. É possível constatar também que as proporções de calcite são bastante inferiores na cura H, em resultado da alteração mineralógica nos compostos derivados da calcite. Nestas argamassas não se observa monocarboaluminato em nenhuma das curas.

Por fim, conclui-se que a ausência de portlandite em todas as argamassas revela que as reações de carbonatação e hidratação, e conseqüentemente também a pozolânica, estão terminadas.

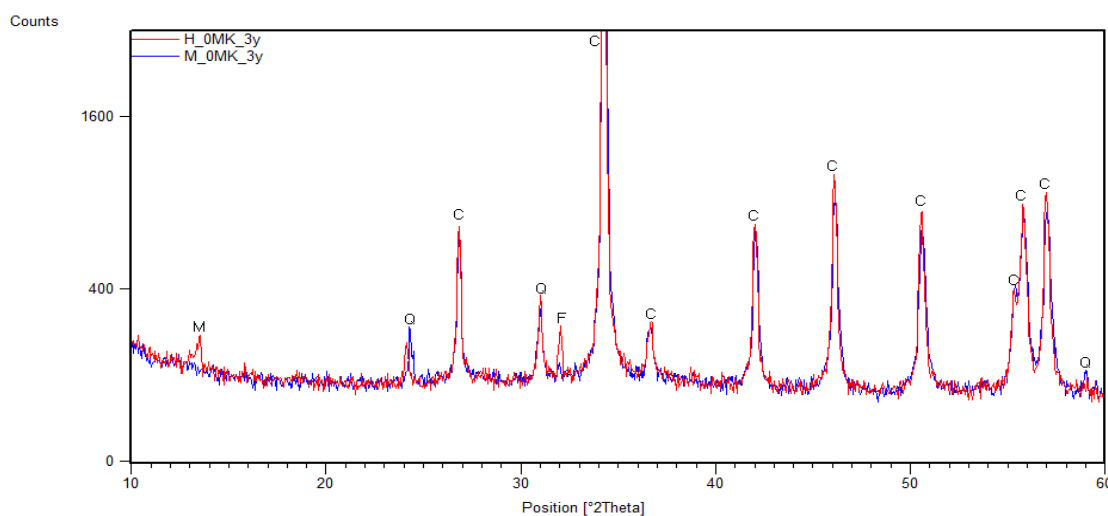


Figura 4.43 – Difratogramas das argamassas NHL após 3 anos de cura H e M

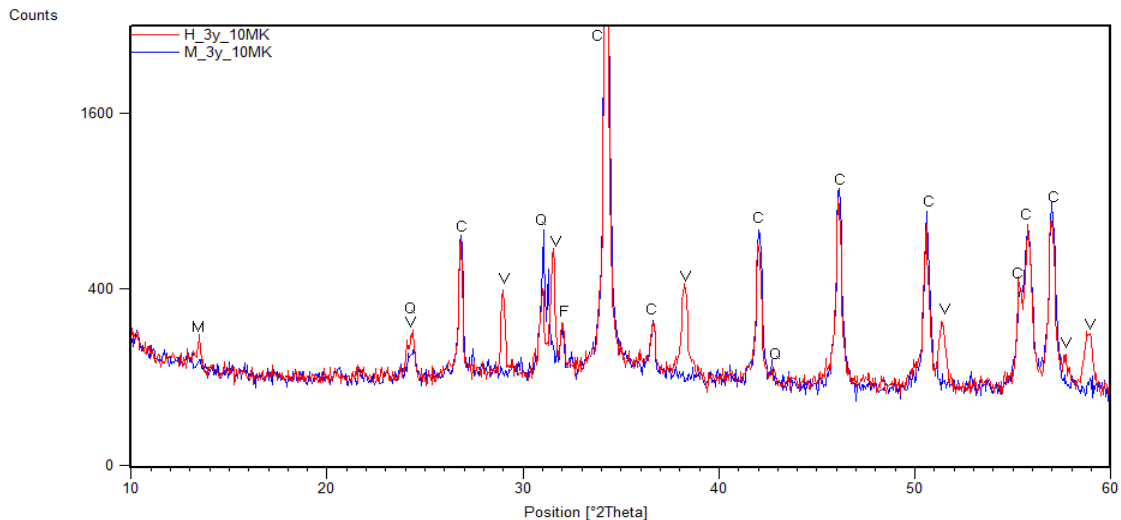


Figura 4.44 – Difractogramas das argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H e M

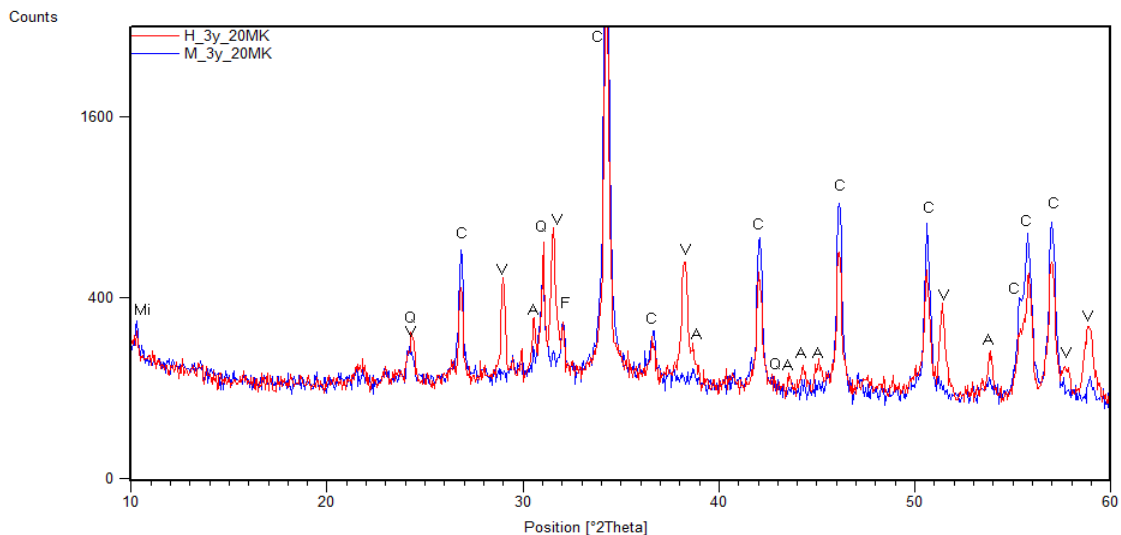


Figura 4.45 – Difractogramas das argamassas NHL_20Mk após 3 anos de cura H e M

4.10.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Na Figura 4.46 ilustram-se as curvas dTG de todas as argamassas na cura M, sendo possível verificar que, à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas, ocorre um aumento da perda de massa na zona de desidratação dos compostos hidratados, ao mesmo tempo que se dá a redução da perda de massa na zona de descarbonatação (consultar Quadro 4.5 para melhor visualização). Esta conclusão já seria de prever pois a substituição do teor de NHL por Mk faz reduzir a quantidade de carbonato de cálcio livre para reagir ao mesmo tempo que faz aumentar a quantidade de compostos hidratados na mistura. É importante realçar que a zona de desidratação de portlandite não apresenta perda de massa, o que leva à conclusão que não existe cal livre por reagir.

A Figura 4.47 ilustra as curvas dTG das argamassas que foram sujeitas à cura H, sendo possível chegar a conclusões semelhantes às tiradas para as argamassas sujeitas à cura M. O aumento da perda de massa na zona de desidratação dos compostos hidratados é semelhante ao da cura M mas o pico da perda na zona de descarbonatação é muito diferente neste caso. É possível observar que o pico de descarbonatação resulta em

valores mais reduzidos e tem início mais cedo, a temperaturas inferiores, havendo um ombro antes do pico principal. Este efeito traduz a presença de carbonatos de menor dimensão, o que juntamente com a informação avançada pela DRX, estão associados à descarbonatação da aragonite e vaterite.

À medida que se aumenta o teor de Mk na mistura, o pico de descarbonatação reduz de intensidade e ao mesmo tempo aumenta a perda de massa devida à desidratação dos compostos hidratados. Também neste caso não se deteta qualquer perda de massa devida à desidratação da portlandite, e que vem confirmar a informação da DRX.

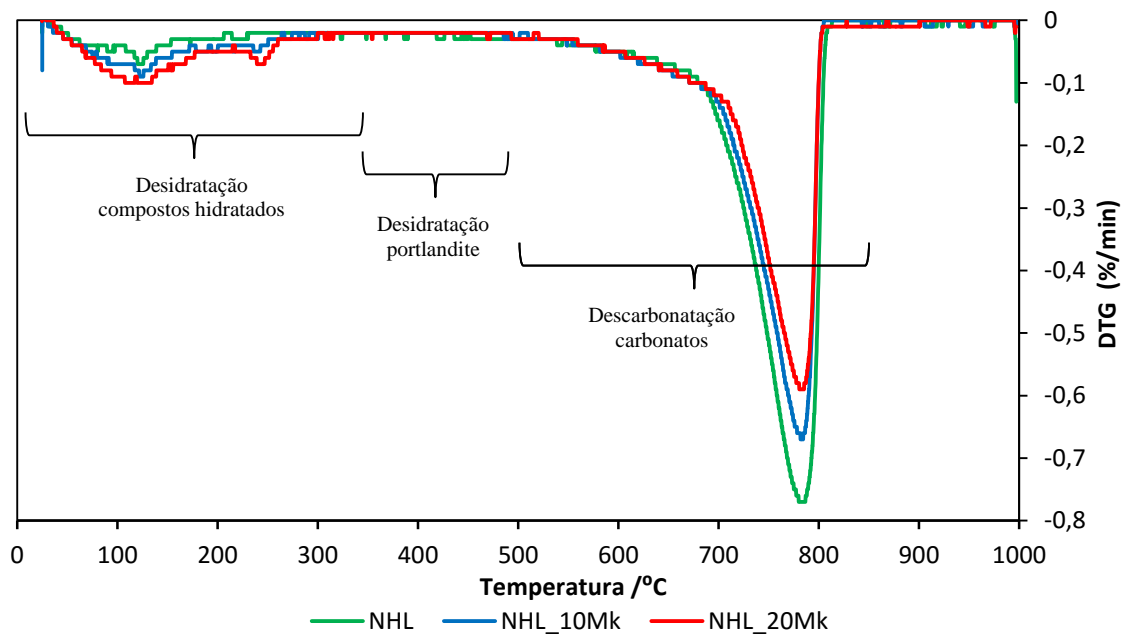


Figura 4.46 - Curva dTG das argamassas após 3 anos de cura M

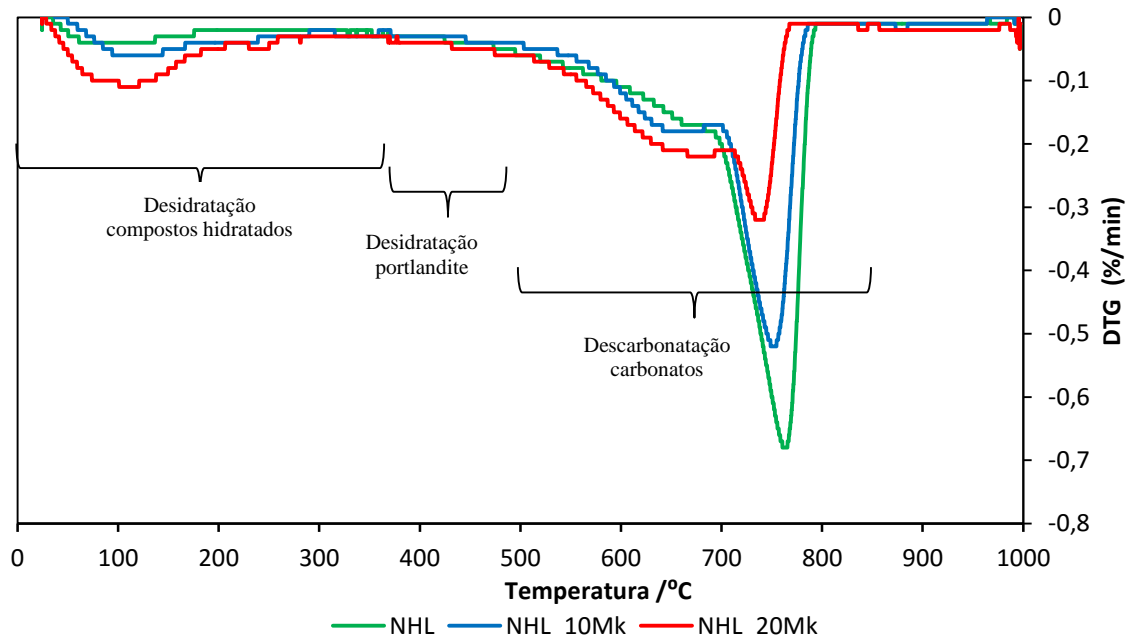


Figura 4.47 - Curva dTG das argamassas após 3 anos de cura H

Da análise das curvas dTG verifica-se que, no geral, existem três intervalos de temperaturas onde ocorrem as perdas de massa que correspondem a:

- **Temperatura ambiente a 380°C** – Zona de perda de massa devido à perda de água quimicamente ligada aos compostos hidráulicos, denominada zona de desidratação dos compostos hidráulicos.
- **380°C a 500°C** – Zona de perda de massa devido a desidratação da portlandite (equação 4.1).



- **500°C a 850°C** – Zona de perda de massa referente à descarbonatação dos carbonatos - calcite, vaterite, aragonite e carboaluminatos (equação 5.2), e que para a calcite é:



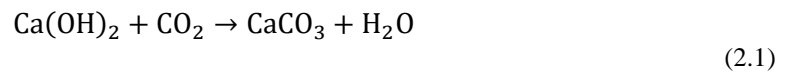
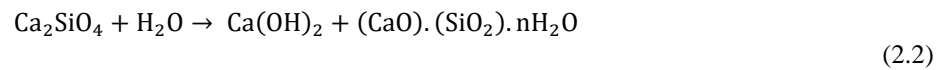
Como observado nas Figuras 4.46 e 4.47 já não existe cal livre por reagir (intervalo 380-500°C). Apesar disso, consultando o Quadro 4.5, observa-se que existe uma reduzida percentagem de perda de massa. Este valor deve-se muito provavelmente à presença de silicatos e aluminatos de cálcio amorfos, compostos que sofrem desidratação até temperaturas da ordem dos 500 °C. É possível observar ainda que à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas, aumenta a quantidade de massa perdida no intervalo da desidratação dos compostos hidratados ($T_{\text{amb}} - 380^\circ\text{C}$), reduzindo simultaneamente a perda de massa no intervalo da descarbonatação dos carbonatos (500°C – 850°C), corroborando o facto da presença de Mk desviar parte da portlandite utilizada nas reações de carbonatação para as reações de hidratação.

Quadro 4.5 – Perda de massa nos diferentes intervalos de temperatura

Argamassa	Perda de massa [%]			
	$T_{\text{amb}} - 380^\circ\text{C}$ (Desid. comp. Hidratados)	380 - 500°C (Desid. portlandite)	500- 850°C (Desc. carbonatos)	Perda ao rubro
NHL_M	0,90	0,30	4,36	7,51
NHL_10MK_M	1,26	0,25	3,89	6,81
NHL_20MK_M	1,49	0,25	3,47	6,55
NHL_H	0,85	0,45	5,96	7,67
NHL_10MK_H	1,02	0,40	5,07	6,71
NHL_20MK_H	1,76	0,55	4,48	7,16

A determinação dos valores das perdas de massa nos três intervalos de temperatura permite, recorrendo às correspondentes reações químicas e relações molares dos compostos envolvidos, determinar as percentagens de cal (Ca(OH)_2) consumida nas reações de carbonatação, hidratação e pozolânica. O método utilizado para este cálculo foi desenvolvido pelo LNEC no âmbito do projeto FCT-METACAL, tendo sido publicados artigos sobre o assunto, nomeadamente o de GRILO *et al.* (2014b).

Nas argamassas de cal hidráulica a portlandite é proveniente essencialmente da matéria-prima inicial mas também é formada durante as reações de hidratação de carbonatos e dos silicatos de cálcio (equação 4.4). Nas argamassas NHL com adição de Mk, uma parte da portlandite é consumida na reação de carbonatação dando origem a calcite (equação 4.5) enquanto outra é consumida em reações pozolânicas.



Através da perda de massa (pm) no intervalo de temperatura de 500 a 850°C, correspondente à descarbonatação dos carbonatos (equação 4.2), é possível determinar o teor de CaCO_3 presente na amostra, utilizando a equação 4.6:

$$\text{teor} [\text{CaCO}_3] = pm_{500-850^\circ\text{C}} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad (4.4)$$

onde $pm_{500-850^\circ\text{C}}$ corresponde à perda de massa de CO_2 no intervalo 500 a 850°C e $\frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}$ é a relação molar entre a calcite (CaCO_3) e o dióxido de carbono (CO_2). No entanto é necessário ter em conta que a matéria-prima incorpora alguma calcite, pelo que o teor de calcite formada na reação de carbonatação deve ser corrigido para ter em conta esse valor inicial e que depende do teor de NHL utilizado, equação 4.7:

$$\text{teor} [\text{CaCO}_3]_{arg} = pm_{500-850^\circ\text{C}} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} - \text{teor} [\text{CaCO}_3]_{\text{NHL}} \times \% \text{NHL}_{arg} \quad (4.5)$$

Tendo em conta o teor de calcite presente na argamassa e a razão molar entre a portlandite e a calcite, é possível calcular o teor de portlandite consumido na reação de carbonatação segundo a equação 4.8:

$$\text{teor} [\text{Ca(OH)}_2]_{carb} = \text{teor} [\text{CaCO}_3]_{arg} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (4.6)$$

Sabendo que não existe portlandite livre e após o cálculo da portlandite consumida na reação de carbonatação (equação 4.8), falta determinar os valores de portlandite formados nas reações de hidratação e os valores consumidos na reação pozolânica. Em argamassas sem Mk não existe reação pozolânica, pelo que a quantidade total de portlandite presente na argamassa é igual ao teor de portlandite carbonatada:

$$\text{teor} [\text{Ca(OH)}_2]_{total\ arg} = \text{teor} [\text{Ca(OH)}_2]_{carb} \quad (4.7)$$

Em argamassas com adição de Mk, sabe-se que uma parcela do teor de portlandite é consumida pela reação pozolânica, pelo que a quantidade total de portlandite é determinada pela soma do teor de portlandite consumido na reação pozolânica com o teor de portlandite consumido na reação de carbonatação, segundo a equação 4.10:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg(Mk)} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz} + \text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb} \quad (4.8)$$

Como referido anteriormente, sabe-se que existe uma parte do teor de portlandite que é formado nas reações de hidratação e para determinação desse teor assume-se que essa formação ocorre na mesma proporção com ou sem Mk. Desta forma, o teor de portlandite obtido por hidratação é determinado a partir da diferença entre o teor de portlandite determinado pelas equações 4.9 e 4.10 e o teor inicial de portlandite existente na matéria-prima, determinado pela equação 4.11:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ NHL} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ agr} - \text{teor } [Ca(OH)_2]_{NHL} \times \%NHL_{arg} \quad (4.9)$$

Nota: Por vezes o valor do teor de $[Ca(OH)_2]_{hidr\ NHL}$ toma valores negativos, pelo facto da hipótese adotada da extensão da hidratação, com ou sem Mk, ser sempre igual poder não ser válida. Nesses casos deve-se assumir que o teor de hidratação vale zero.

Após o cálculo do teor de portlandite produzido pelas reações de carbonatação e hidratação é possível determinar os teores relativos destas mesmas reações de acordo com as equações 4.12 e 4.13:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb\ relativo} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg}} \times 100 \quad (4.10)$$

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ NHL\ relativo} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ NHL}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg}} \times 100 \quad (4.11)$$

No caso das argamassas com adição de Mk, é necessário ter em conta que a portlandite não é somente consumida na reação de carbonatação, sendo consumida também na reação pozolânica, o que implica ter em conta o consumo da portlandite nessa reação. Como se desconhece o teor de portlandite presente nas argamassas de NHL com adição de Mk, considera-se que esse teor seria igual ao das argamassas NHL diluído da percentagem de substituição de Mk, como se observa na equação 4.14 [GRILO *et al.*, 2014 e CARDOSO *et al.*, 2013].

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ Mk} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ NHL} \times \%Mk_{arg} \quad (4.12)$$

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{NHL} \times \%NHL_{arg} + \text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ Mk} - \text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ agr} \quad (4.13)$$

Após o cálculo do teor de portlandite consumida na reação pozolânica é possível determinar os teores relativos de cal consumida na reação pozolânica e da cal produzida na reação de hidratação das argamassas com Mk, de acordo com as equações 4.16 e 4.17:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{poz relativo}} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{poz}}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{total arg(Mk)}}} \times 100 \quad (4.14)$$

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{hidr Mk relativo}} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{hidr Mk}}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{total arg(Mk)}}} \times 100 \quad (4.15)$$

Por fim, como confirmação dos cálculos efetuados, verifica-se o teor relativo de portlandite presente na argamassa que corresponde à soma do teor de portlandite relativa consumida na reação de carbonatação (equação 4.12) e pozolânica (equação 4.16) e cujo valor deve ser 100%.

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{presente}} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{carb relativo}} + \text{teor } [Ca(OH)_2]_{\text{poz relativo}} = 100\% \quad (4.18)$$

Exemplo de cálculo para a argamassa NHL_M

- 1) Determinação do teor de calcite presente na amostra:

$$\text{teor } [CaCO_3] = pm_{500-850^{\circ}C} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} = 4.36 \times \frac{100}{44} = 9.91\%$$

onde

$$M_{CaCO_3} = M_{Ca} + 3 \times M_O + M_C = 40 + 3 \times 16 + 12 = 100 \text{ g/mol}$$

$$M_{CO_2} = M_C + 2 \times M_O = 12 + 2 \times 16 = 44 \text{ g/mol}$$

- 2) Determinação do teor de calcite presente na argamassa:

$$\begin{aligned} \text{teor } [CaCO_3]_{\text{arg}} &= pm_{500-850^{\circ}C} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} - \text{teor } [CaCO_3]_{\text{NHL}} \times \%NHL_{\text{arg}} \\ &= 4.36 \times \frac{100}{44} - 24.32 \times \frac{16.8}{100} = 5.83\% \end{aligned}$$

onde

$$\text{teor } [CaCO_3]_{\text{NHL}} = pm_{500-850^{\circ}C} (\text{NHL}) \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} = 10.7 \times \frac{100}{44} = 24.32\%$$

$$\%NHL_{\text{arg}} = \frac{m_{\text{cal}}}{m_{\text{arg total}}} \times 100 = \frac{902.5}{5383.7} \times 100 = 16.8\%$$

- 3) Determinação do teor de portlandite consumido na reação de carbonatação:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb} = \text{teor } [CaCO_3]_{arg} \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaCO_3}} = 5.83 \times \frac{74}{100} = 4.32\%$$

onde

$$M_{Ca(OH)_2} = M_{Ca} + 2 \times M_O + 2 \times M_H = 40 + 2 \times 16 + 2 \times 1 = 74 \text{ g/mol}$$

- 4) Determinação do teor total de portlandite presente na argamassa:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total \text{ arg}} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb} = 4.32\%$$

- 5) Determinação do teor de portlandite formado na reação de hidratação:

$$\begin{aligned} \text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr \text{ NHL}} &= \text{teor } [Ca(OH)_2]_{total \text{ agr}} - \text{teor } [Ca(OH)_2]_{NHL} \times \%NHL_{arg} \\ &= 4.32 - 29.56 \times \frac{16.8}{100} = -0.64 = 0 \end{aligned}$$

onde

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{NHL} = pm_{300-500^\circ C} (NHL) \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2O}} = 7.19 \times \frac{74}{18} = 29.56$$

- 6) Determinação do teor de portlandite relativo consumido na reação de carbonatação

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb \text{ relativo}} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total \text{ arg}}} \times 100 = \frac{4.32}{4.32} \times 100 = 100\%$$

- 7) Determinação do teor de portlandite relativo consumido na reação de hidratação

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr \text{ NHL relativo}} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr \text{ NHL}}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total \text{ arg}}} \times 100 = \frac{0}{4.32} \times 100 = 0\%$$

- 8) Confirmação dos cálculos efetuados

$$\begin{aligned} \text{teor } [Ca(OH)_2]_{presente} &= \text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb \text{ relativo}} + \text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz \text{ relativo}} \\ &= 100\% + 0\% = 100\% \end{aligned}$$

Exemplo de cálculo para a argamassa NHL_20Mk_M

- 1) Determinação do teor de calcite presente na amostra:

$$\text{teor } [CaCO_3] = pm_{500-850^\circ C} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} = 3.47 \times \frac{100}{44} = 7.89\%$$

onde

$$M_{CaCO_3} = M_{Ca} + 3 \times M_O + M_C = 40 + 3 \times 16 + 12 = 100 \text{ g/mol}$$

$$M_{CO_2} = M_C + 2 \times M_O = 12 + 2 \times 16 = 44 \text{ g/mol}$$

2) Determinação do teor de calcite presente na argamassa:

$$\begin{aligned} \text{teor } [CaCO_3]_{arg} &= pm_{500-850^aC} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} - \text{teor } [CaCO_3]_{NHL} \times \%NHL_{arg(20Mk)} \\ &= 3.47 \times \frac{100}{44} - 24.32 \times \frac{13.4}{100} = 4.63\% \end{aligned}$$

onde

$$\text{teor } [CaCO_3]_{NHL} = pm_{500-850^aC(NHL)} \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} = 10.7 \times \frac{100}{44} = 24.32\%$$

$$\%NHL_{arg(20Mk)} = \frac{m_{cal}}{m_{arg\ total}} \times 100 = \frac{722}{5383.7} \times 100 = 13.4\%$$

3) Determinação do teor de portlandite consumido na reação de carbonatação:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb} = \text{teor } [CaCO_3]_{arg} \times \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{CaCO_3}} = 4.63 \times \frac{74}{100} = 3.42\%$$

onde

$$M_{Ca(OH)_2} = M_{Ca} + 2 \times M_O + 2 \times M_H = 40 + 2 \times 16 + 2 \times 1 = 74 \text{ g/mol}$$

4) Determinação do teor total de portlandite presente na argamassa:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb} = 3.42\%$$

5) Determinação do teor de portlandite formado na reação de hidratação:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ Mk} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ NHL} \times \%Mk_{arg} = 0 \times 0.8 = 0$$

6) Determinação do teor de portlandite da argamassa com Mk:

$$\begin{aligned} \text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg(20Mk)} &= \text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz} + \text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb} = 0.54 + 3.42 \\ &= 3.96\% \end{aligned}$$

7) Determinação do teor de portlandite relativo consumido na reação de carbonatação:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb\ relativo} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg}} \times 100 = \frac{3.42}{3.96} \times 100 = 86\%$$

8) Determinação do teor de portlandite relativo consumido na reação pozolânica:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz\ relativo} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg(Mk)}} \times 100 = \frac{0.54}{3.96} \times 100 = 14\%$$

9) Determinação do teor de portlandite relativo consumido na reação de hidratação:

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ Mk\ relativo} = \frac{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{hidr\ Mk}}{\text{teor } [Ca(OH)_2]_{total\ arg(Mk)}} \times 100 = \frac{0}{3.96} \times 100 = 0\%$$

10) Confirmação dos cálculos efetuados

$$\text{teor } [Ca(OH)_2]_{presente} = \text{teor } [Ca(OH)_2]_{carb\ relativo} + \text{teor } [Ca(OH)_2]_{poz\ relativo} = 86 + 14 = 100\%$$

Com base no procedimento descrito anteriormente, apresentam-se no Quadro 4.6, os valores correspondentes ao consumo de cal nas reações de carbonatação e pozolânica, em todas as argamassas. É possível observar que aos 3 anos não existe cal livre por reagir, provando que ambas as reações estão completas, sendo que a reação de carbonatação é claramente a reação dominante. Conclui-se também que as argamassas com 20% de Mk apresentam o mesmo consumo de cal na carbonatação e na reação pozolânica que as argamassas com apenas 10% de Mk o que pode indicar que apesar da redução da quantidade do ligante NHL por substituição com Mk nas argamassas NHL_20Mk, existe a mesma distribuição de cal para cada uma das reações. Pela observação do Quadro 4.6 é ainda possível afirmar que a cura H favorece o consumo da cal na reação de carbonatação.

Quadro 4.6 – Cal consumida nas reações e cal livre nas argamassas com 3 anos

Argamassa	Consumo de cal na R. Carbonatação [%]	Consumo de cal na R. Pozolânica [%]	Cal livre [%]
NHL_M	100	0	0
NHL_H	100	0	0
NHL_10Mk_M	86	14	0
NHL_10Mk_H	92	8	0
NHL_20Mk_M	86	14	0
NHL_20Mk_H	91	9	0

4.10.3 Microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de raios X (MEV/EDS)

Para complementar o ensaio de resistência aos sais (água do mar), procedeu-se à observação ao MEV/EDS das amostras de argamassa após o ensaio com vista à observação da sua estrutura porosa. Infelizmente não sobraram amostras de argamassa sem contaminação por sais o que impossibilitou fazer a comparação da estrutura porosa das argamassas antes e após a contaminação. Ainda assim o ensaio conduziu a resultados bastantes interessantes e que se apresentarão de seguida.

De cada argamassa observaram-se diferentes amostras, as quais foram retiradas nos provetes prismáticos a várias profundidades (Figura 4.48). Todas as amostras têm uma face lisa, que pertence à superfície exterior do provete e que se considerou até 1 mm de profundidade, designada por “superfície”. Entre 1 e 2mm de

profundidade localiza-se a zona designada por “1mm da superfície” e de 2mm até ao centro da amostra localiza-se a região designada por “centro. Da zona centro até à face oposta à superfície lisa localiza-se a região designada por “interior”

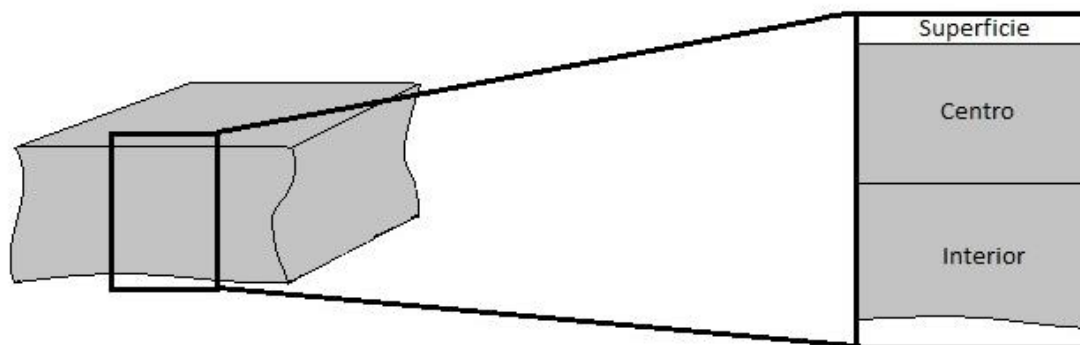


Figura 4.48 – Esquema representativo das zonas das amostras de argamassa observadas ao MEV/EDS

Observação e análise das argamassas NHL

As análises ao MEV/EDS das argamassas NHL, envelhecidas 3 anos nas curas M e H, e após ensaio de resistência aos sais, mostram argamassas com uma microestrutura semelhante embora com diferenças essencialmente ao nível da microporosidade. Os provetes da cura H apresentam pastas mais compactas nas zonas mais interiores das argamassas, com presença de formações de vaterite (Figura 4.49) e calcite, enquanto as da cura M são mais compactas nas zonas mais externas, com grande predominância de sais de cloreto de sódio.

Na matriz hidratada do ligante, o cálcio é o elemento químico maioritário, com presença ainda em menores quantidades dos elementos silício, alumínio e magnésio, principais constituintes da NHL – Figuras 4.49c e 4.49d.

Na Figura 4.50a detetam-se formações cristalinas alongadas que o EDS (Figura 4.50b) indica serem ricas em cálcio, presumivelmente vaterite pela forma cristalina apresentada.

Na Figura 4.51a detetam-se formações cristalinas planas com diferentes configurações que os EDS que os EDS (b) e (c) indicam serem partículas de NaCl e sílica, respetivamente.

Na composição da pasta deteta-se ainda a presença de cloro, em resultado do ataque pela água do mar. Esse ataque motivou a precipitação de sais de cloreto de sódio essencialmente nas zonas mais externas da argamassa (Figuras 4.52a, 4.53b, 4.54^a) provavelmente por serem zonas de maior porosidade.

Para além da presença de vaterite, cuja formação está associada a fenómenos de dissolução-recristalização de carbonatos em condições de elevada humidade, não se detetaram outras alterações na composição química das argamassas. Observam-se ainda formações aciculares (Figura 4.53b) que o EDS (Figura 4.53d) indica serem de CSH. Na Figura 4.56a é possível observar diferentes formações cristalinas que os EDS (b), (c) e (d) indicam ser cloretos, silicatos e aluminosilicatos.

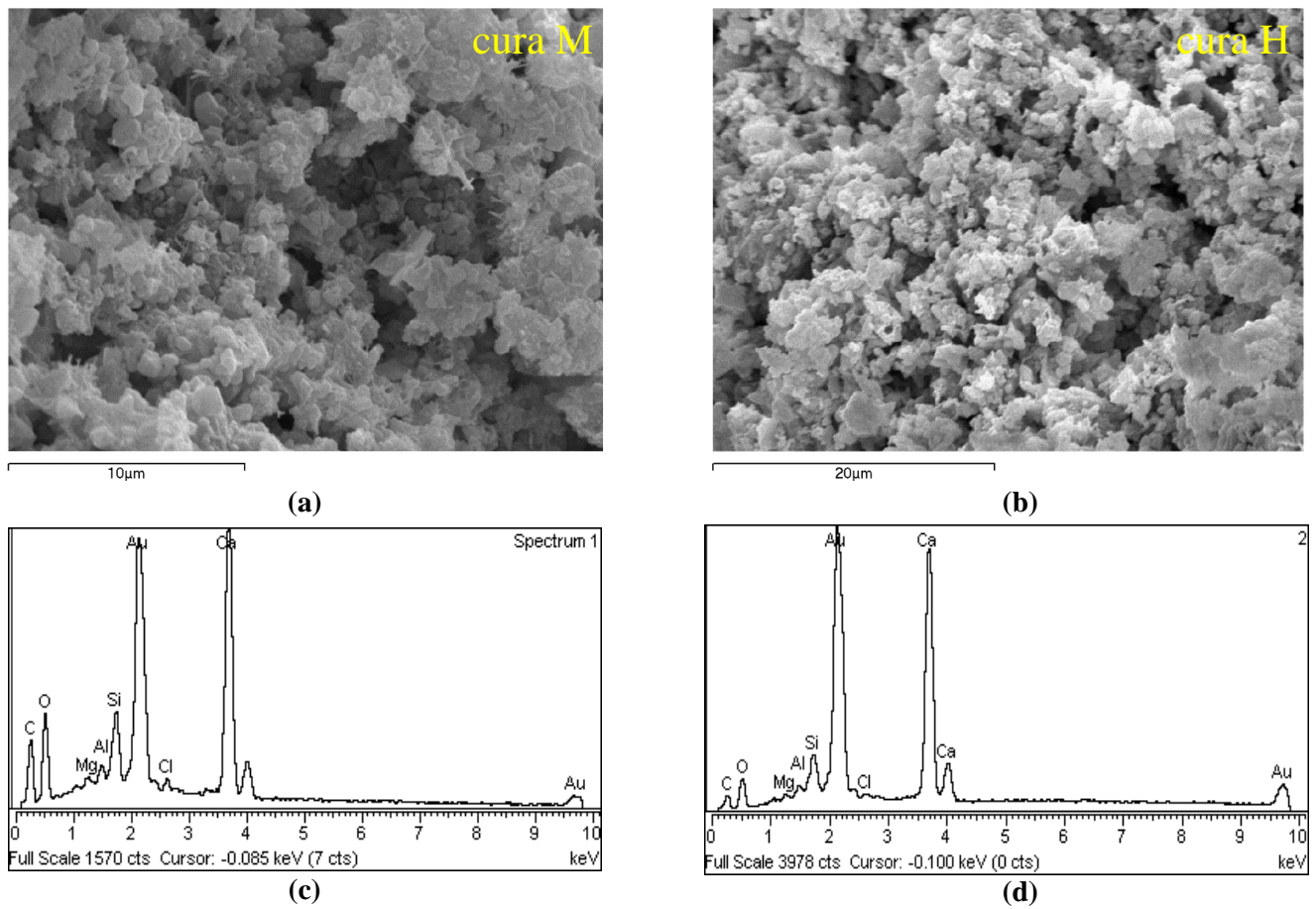


Figura 4.49- a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **interior** dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

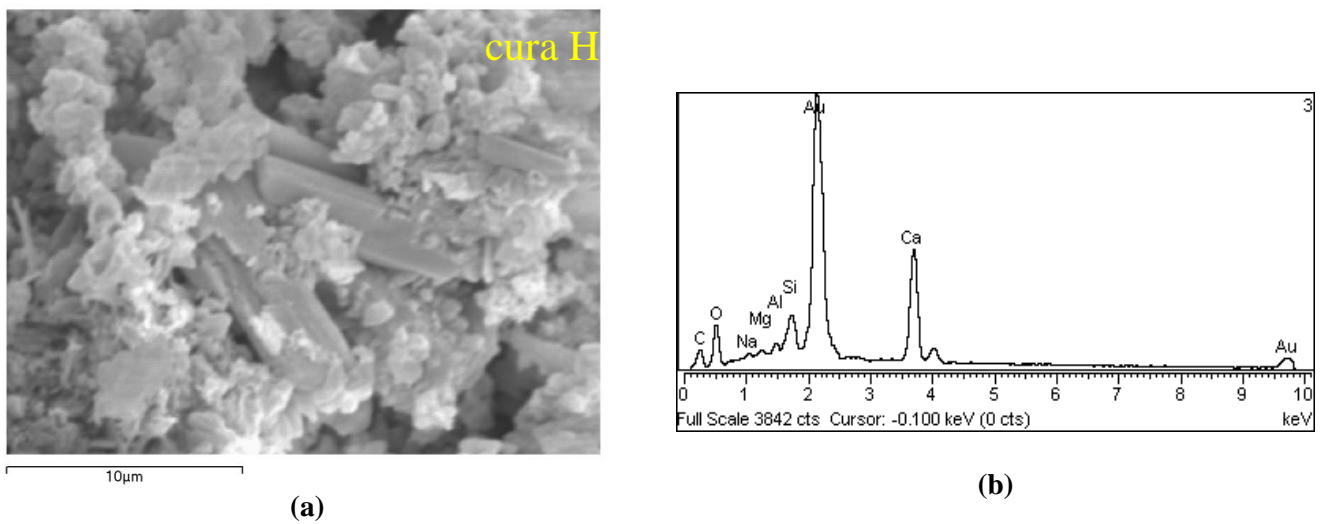


Figura 4.50 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura do **interior** da pasta da argamassas NHL após 3 anos de cura H.

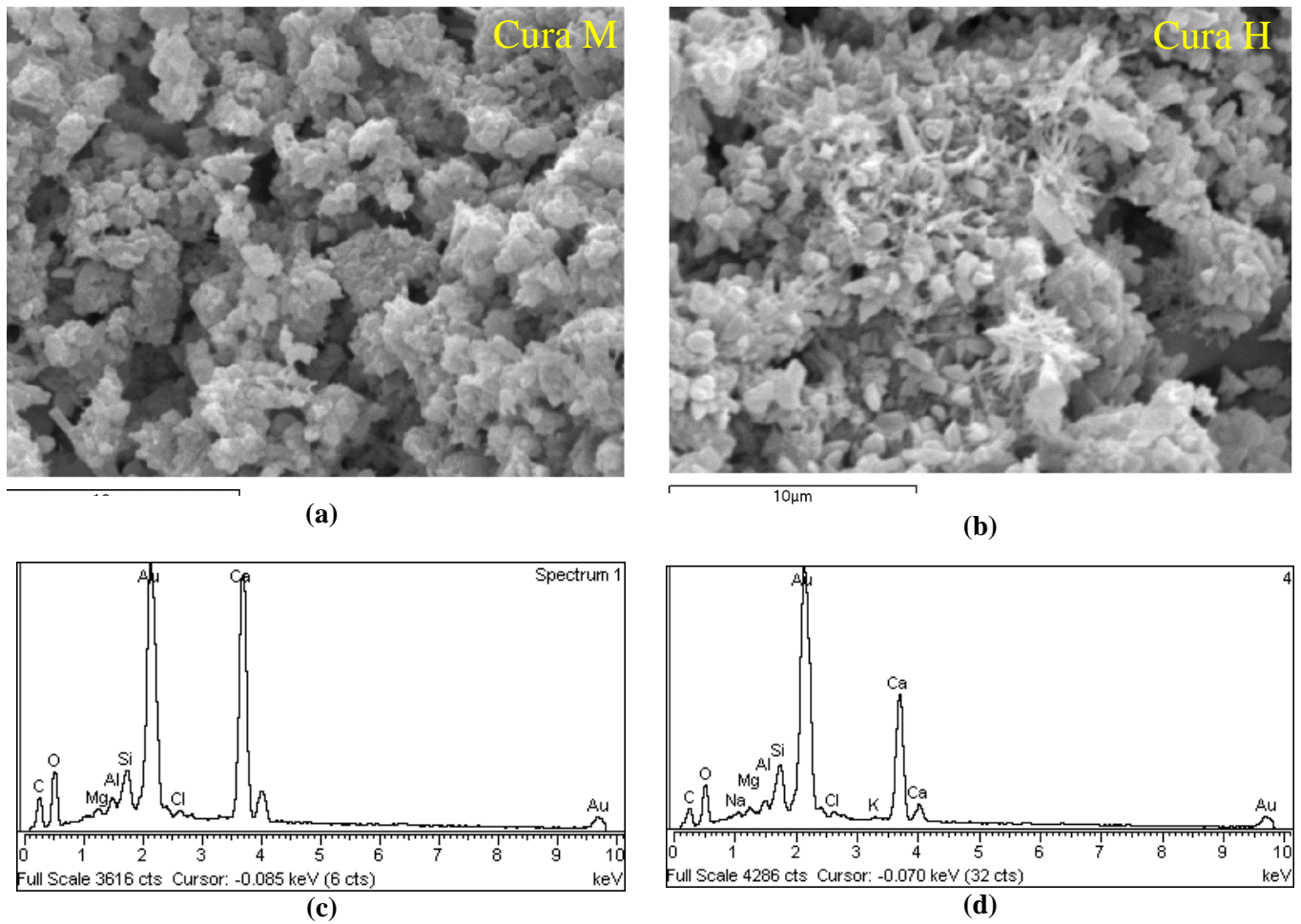


Figura 4.51 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **centro** dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

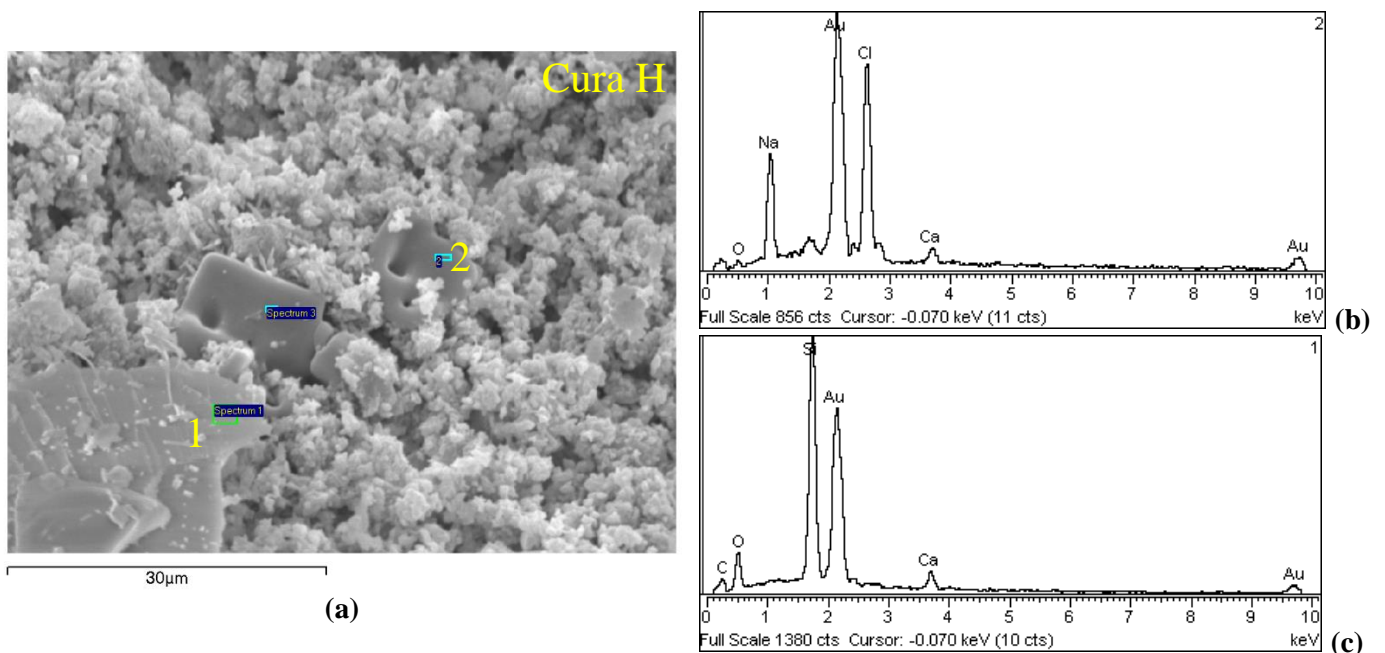


Figura 4.52 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura do **centro** pasta da argamassas NHL após 3 anos de cura H; b,c) EDS correspondentes às formações cristalinas 2 e 1 respetivamente.

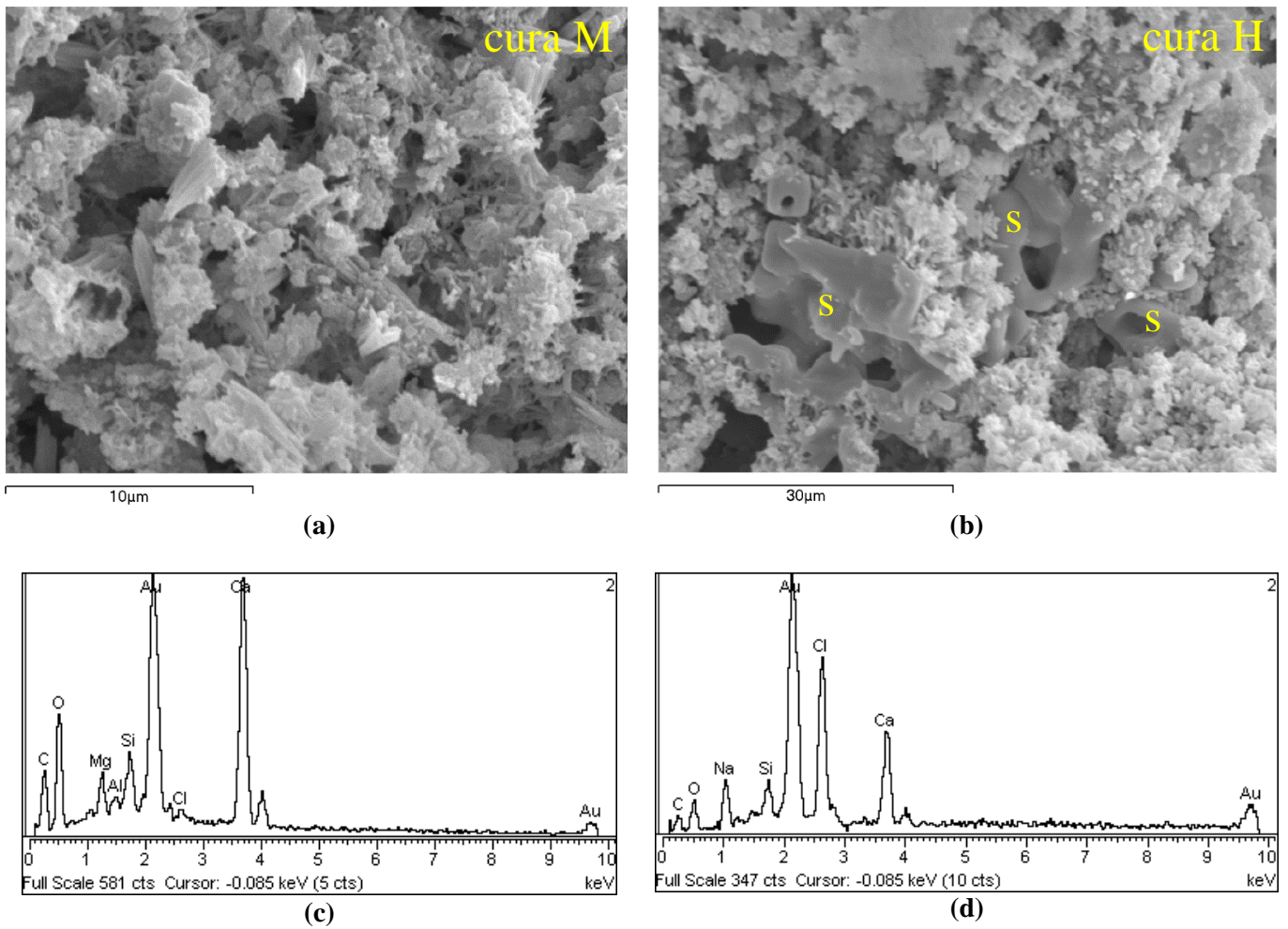


Figura 4.53 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a **1 mm da superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

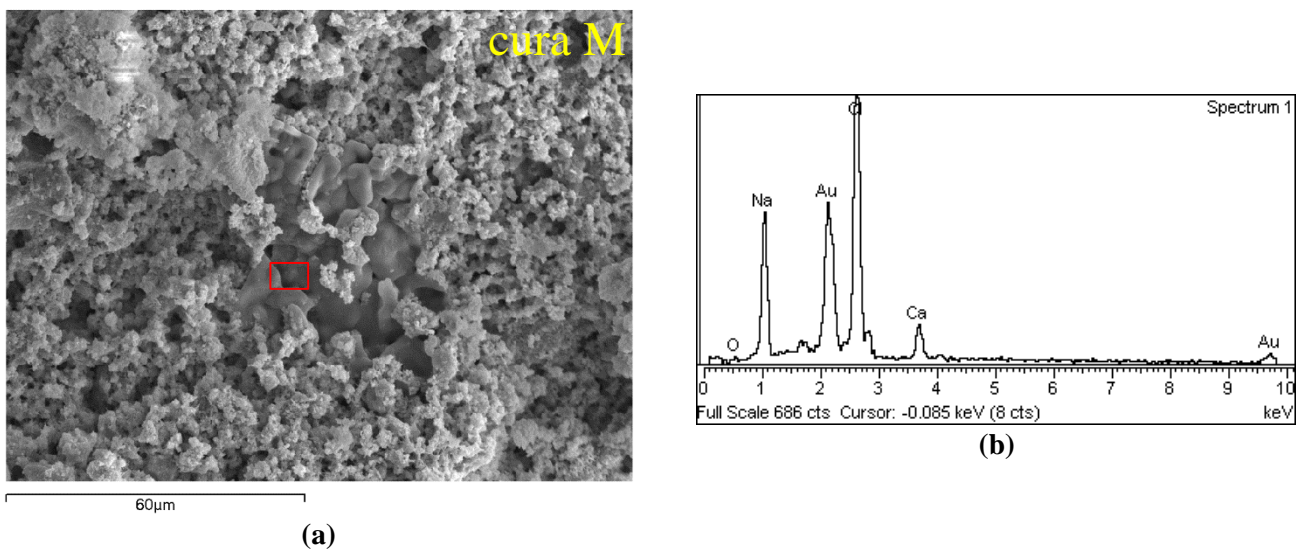


Figura 4.54 – a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura a **1 mm da superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M; b) Espetro EDS correspondente à área assinalada a vermelho em (a).

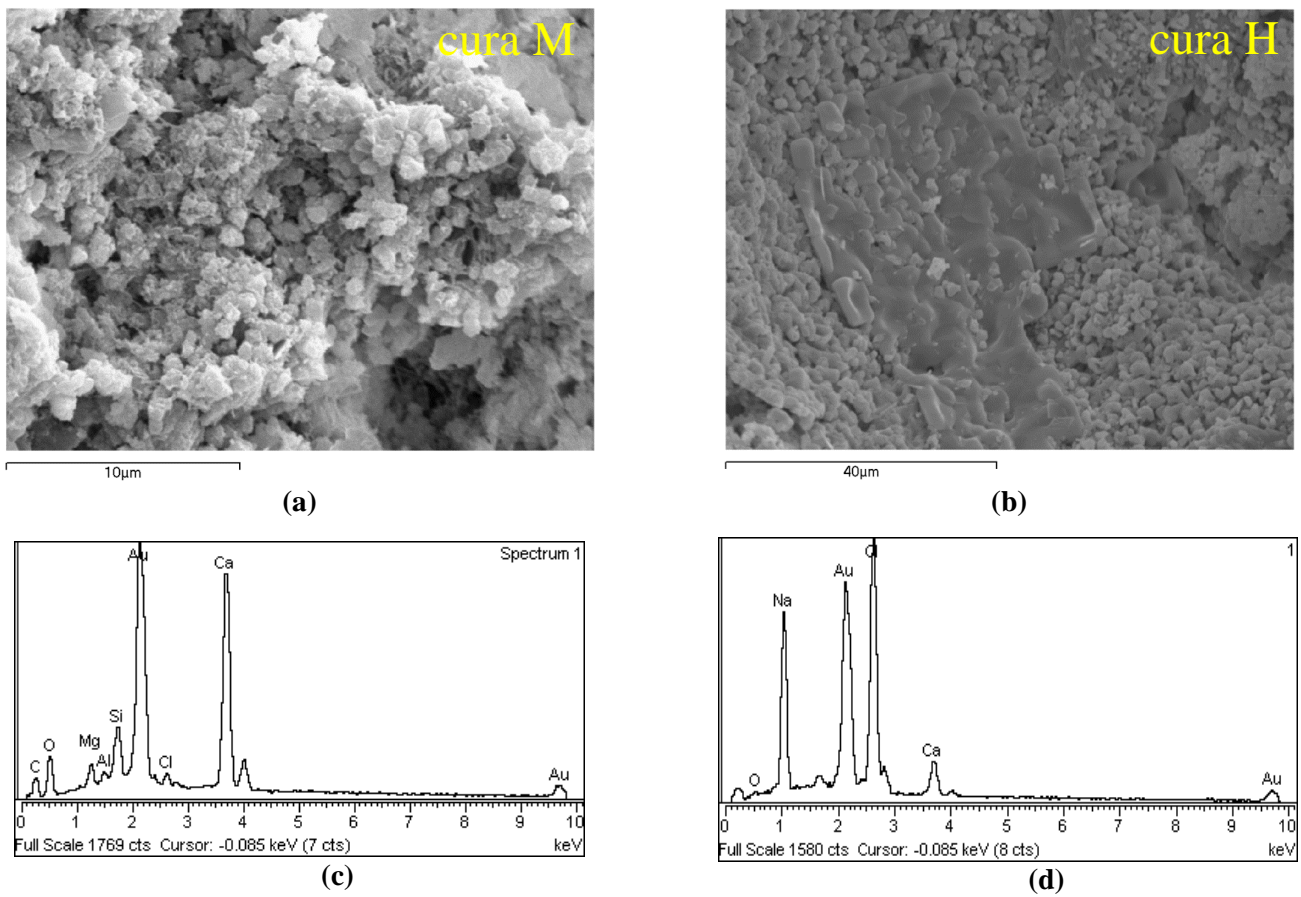


Figura 4.55 - a) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da **superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

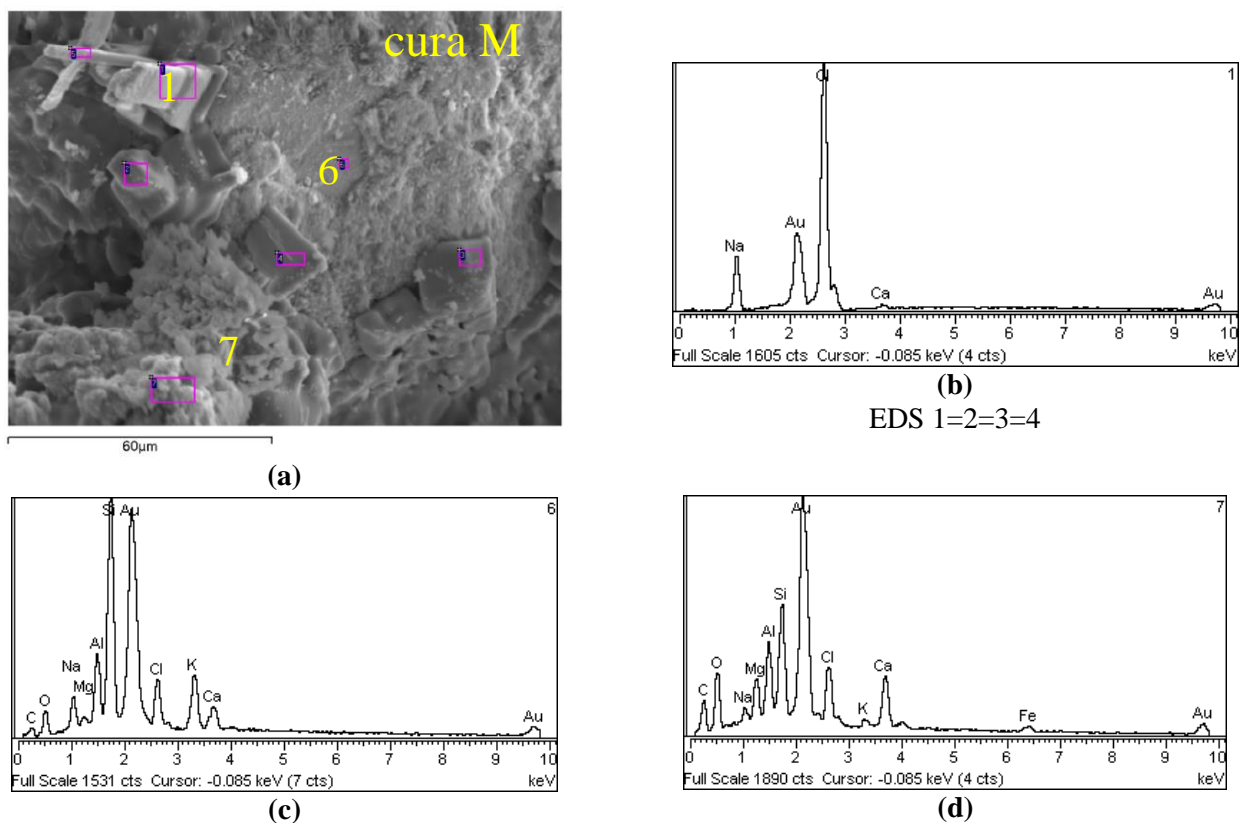


Figura 4.56 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da **superfície** da pasta da argamassas NHL após 3 anos de cura M; b, c, d) EDS correspondentes às formações cristalinas 1, 6 e 7 respetivamente.

Observação e análise das argamassas NHL_10Mk

As análises ao MEV/EDS das argamassas NHL_10Mk, envelhecidas 3 anos nas curas M e H, e após ensaio de resistência aos sais, mostram argamassas com uma microestrutura semelhante com diferenças essencialmente ao nível da microporosidade. Os provetes da cura M apresentam pastas mais compactas nas zonas mais interiores e menos compactas nas zonas exteriores das argamassas sendo que na cura H existe a presença de formações de vaterite (Figura 4.66b) e calcite. As argamassas de ambas as curas apresentam formações cristalinas de sulfato de cálcio, com a cura H a apresentar maiores quantidades (Figuras 4.58b, 4.61b e 4.62a)

Na composição da pasta, no interior das argamassas NHL_10Mk de ambas as curas (Figura 4.57b e 4.58a), deteta-se a presença de cloro, em resultado do ataque pela água do mar, contrariando o que tinha sido observado nas argamassas NHL. Esse ataque motivou a precipitação de sais de cloreto de sódio essencialmente nas zonas mais externas da argamassa – Figuras 4.63a, 4.64b, 4.66a, 4.66b e 4.67a provavelmente por serem zonas de maior porosidade.

Na matriz hidratada do ligante, o cálcio é o elemento químico maioritário, juntamente com os elementos silício e alumínio cujas maiores quantidades estão associadas à presença do metacaulino – Figura 4.59c. Para além da presença de vaterite, cuja formação está associada a fenómenos de dissolução-recristalização de carbonatos em condições de elevada humidade, não se detetaram outras alterações na composição química das argamassas. Observam-se formações em forma de palhetas hexagonais (Figuras 4.59a e 4.64a) nas argamassas sujeitas à cura M, cujos EDS indicam ser de aluminossilicatos de cálcio. Isto, por comparação com a cal NHL, prova a formação de compostos pozolânicos uma vez que há maior teor de silício e alumínio, que são os elementos principais do Mk. Observam-se ainda formações aciculares nas Figuras 4.60a e Figuras 4.60b, que os EDS das respetivas figuras indicam serem de CSH

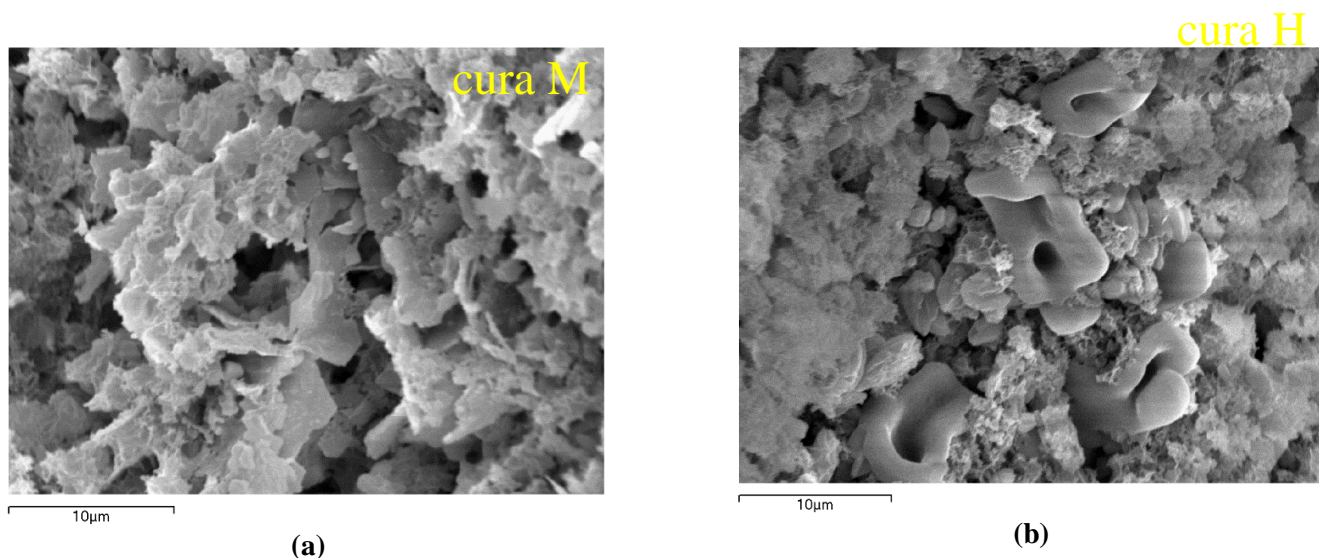
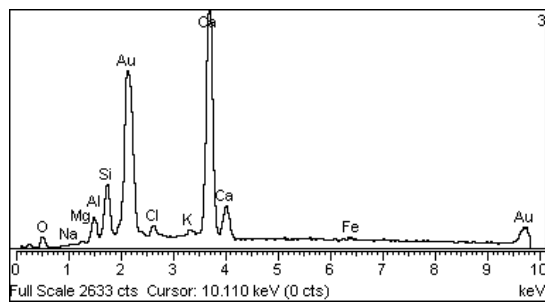
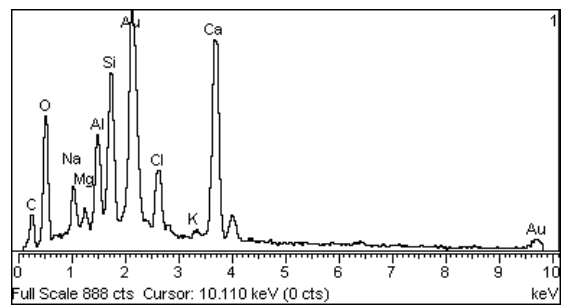


Figura 4.57 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **interior** dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente

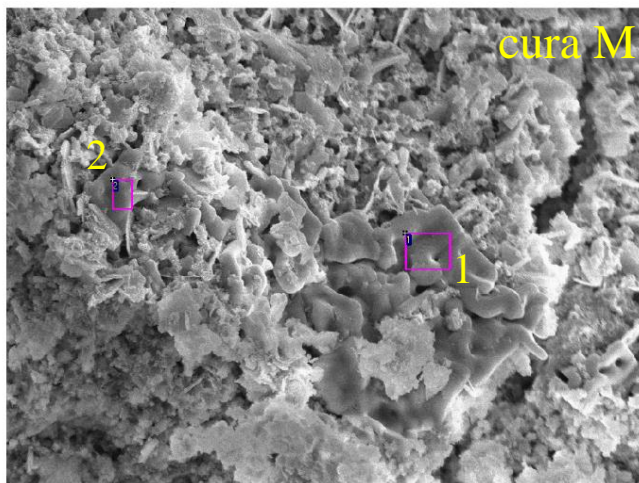


(c)



(d)

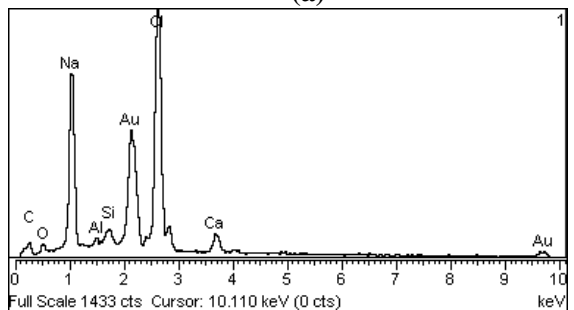
Figura 4.57 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **interior** dos provetes de argamassa NHL após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente (cont.)



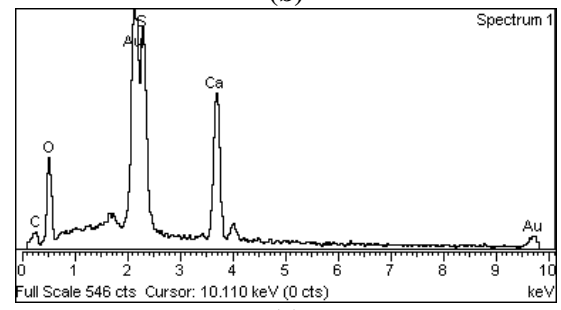
(a)



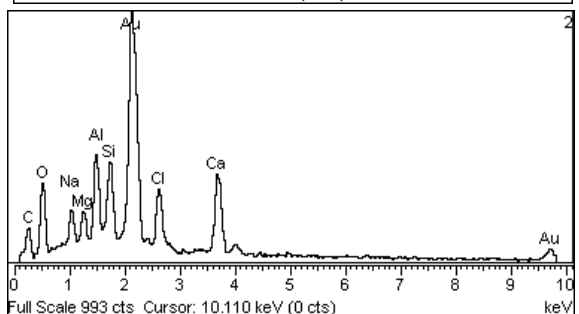
(b)



(c)



(e)



(d)

Figura 4.58 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta do **interior** argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M; c, d) EDS correspondente às formações cristalinas de (a) 1 e 2 respetivamente; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura H; (e) EDS correspondente a (b).

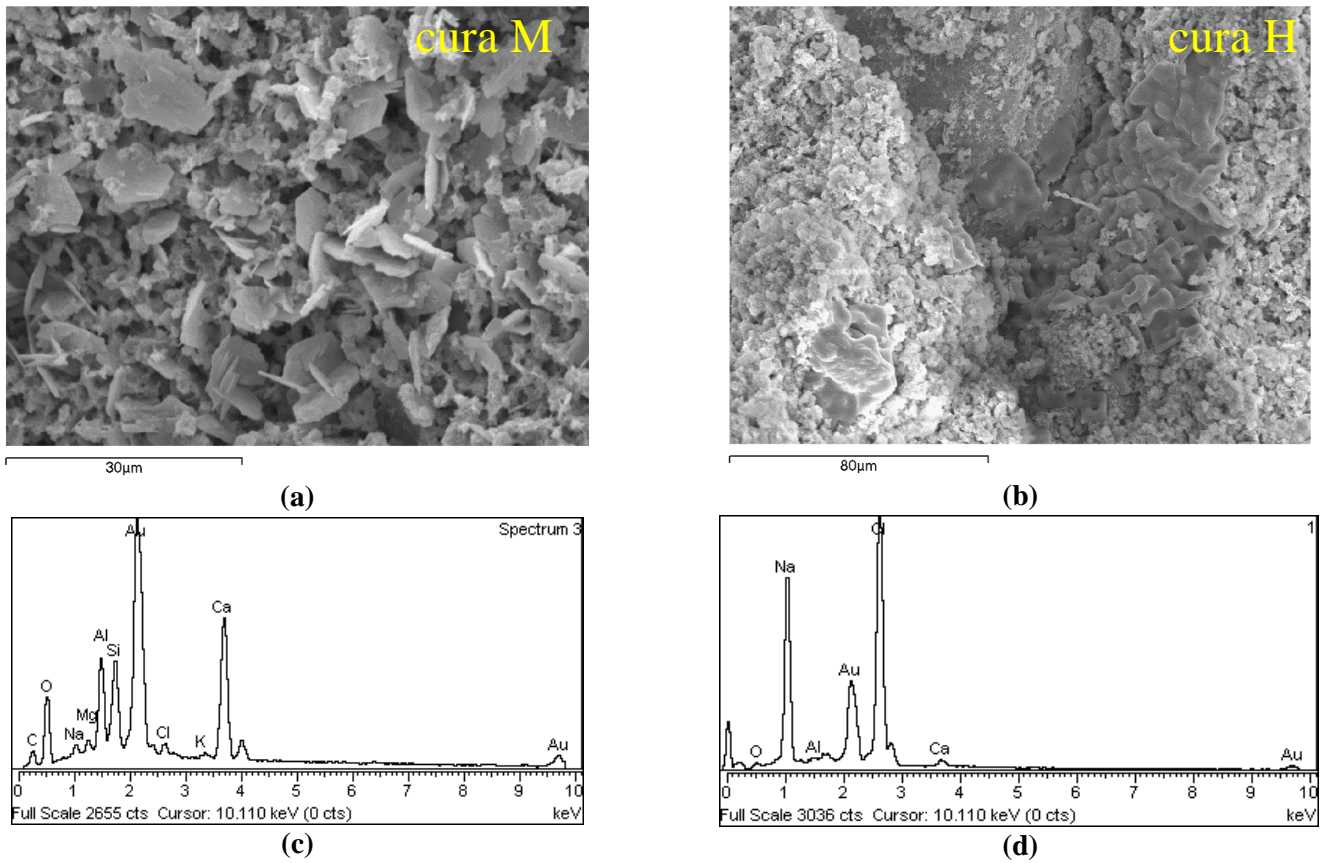


Figura 4.59 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **interior** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H e respetivo EDS (d) em zona de interface de grão e pasta.

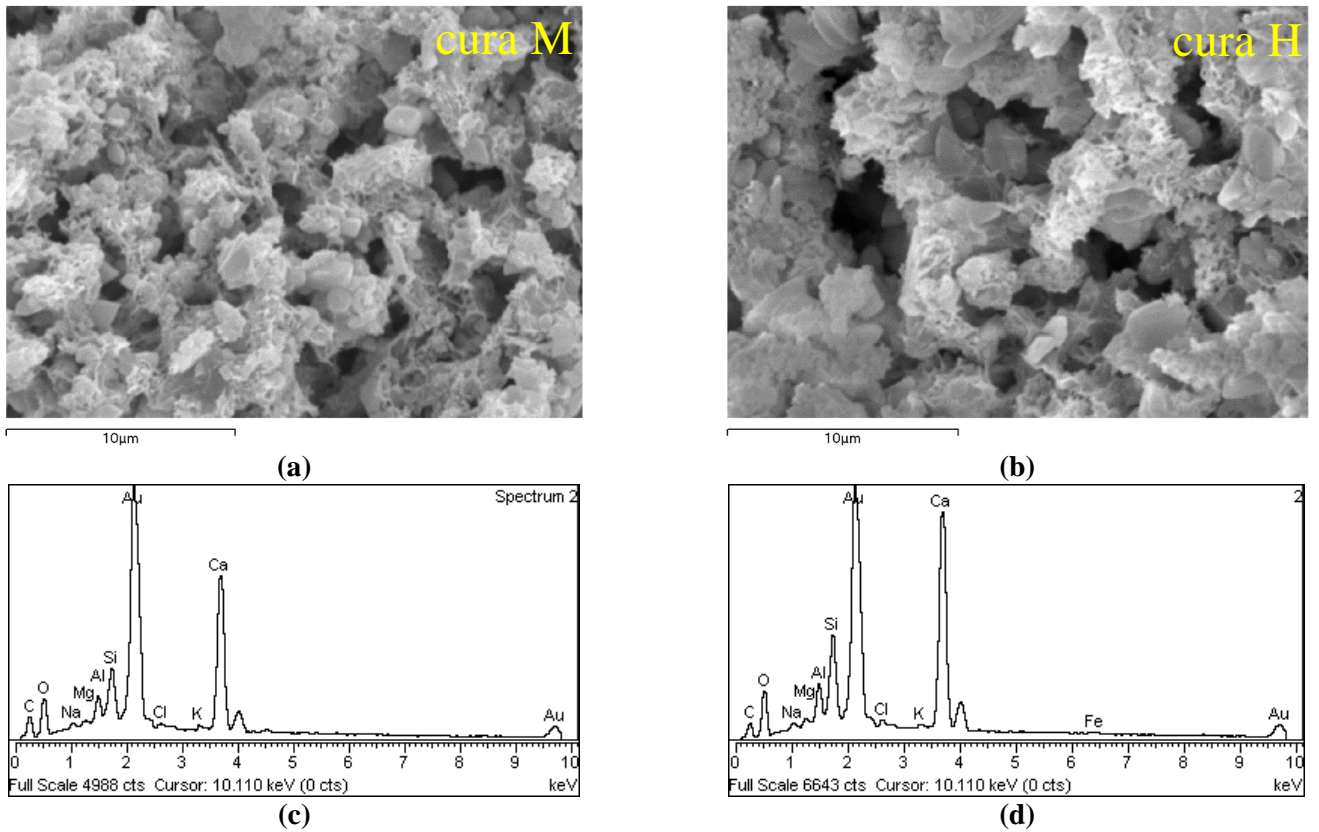


Figura 4.60 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **centro** dos provetes de argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

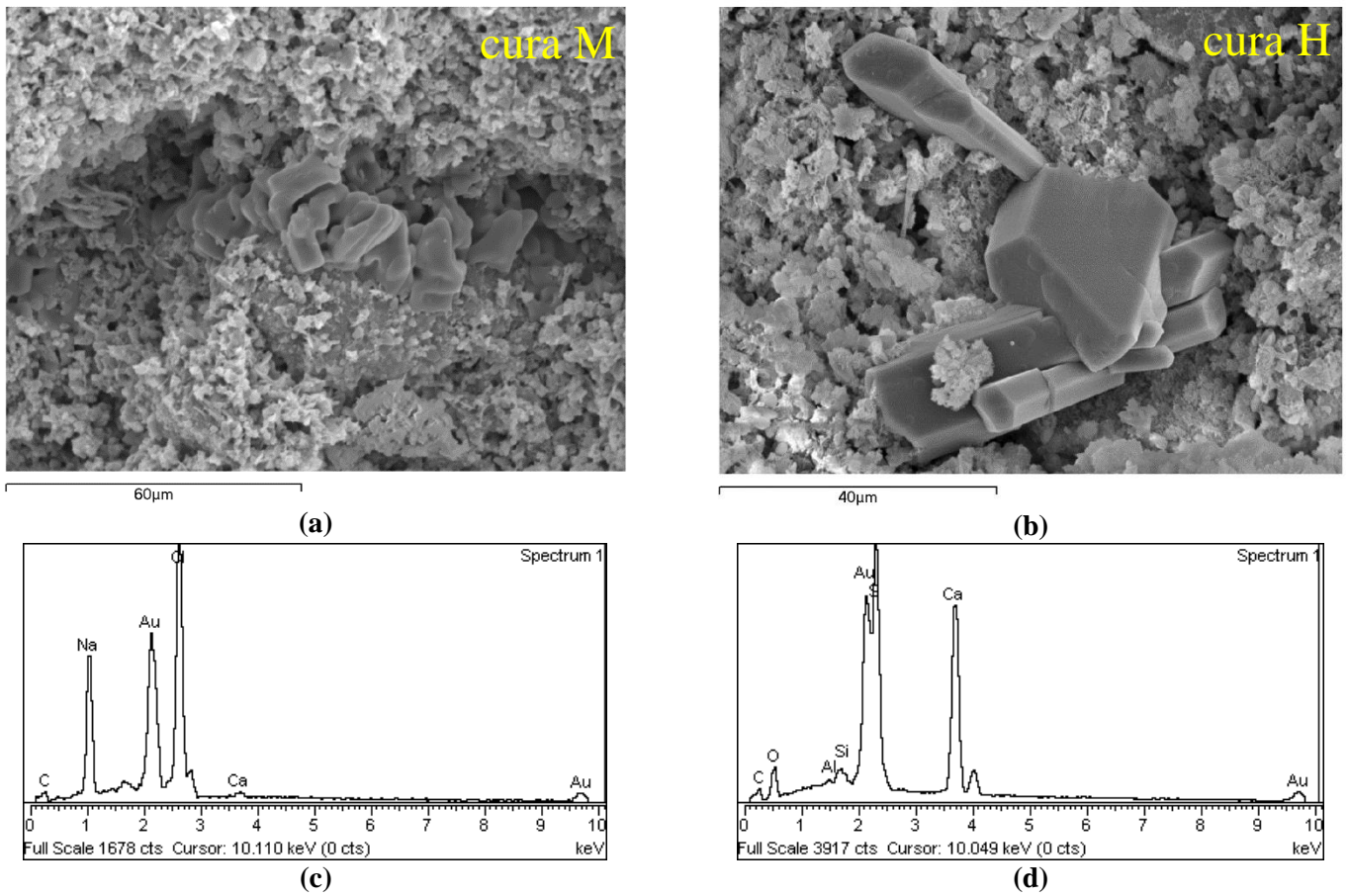


Figura 4.61 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **centro** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS em (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H e respetivo EDS em (d).

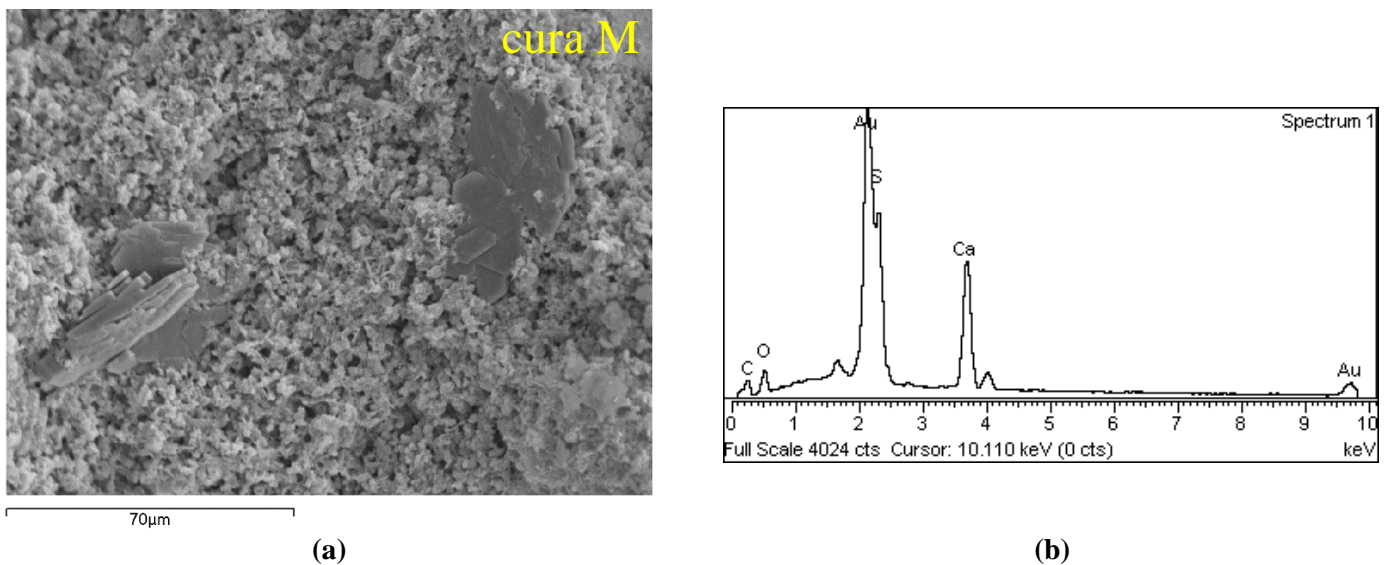


Figura 4.62 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **centro** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M; b) EDS correspondente às formações cirtalinas observadas em (a).

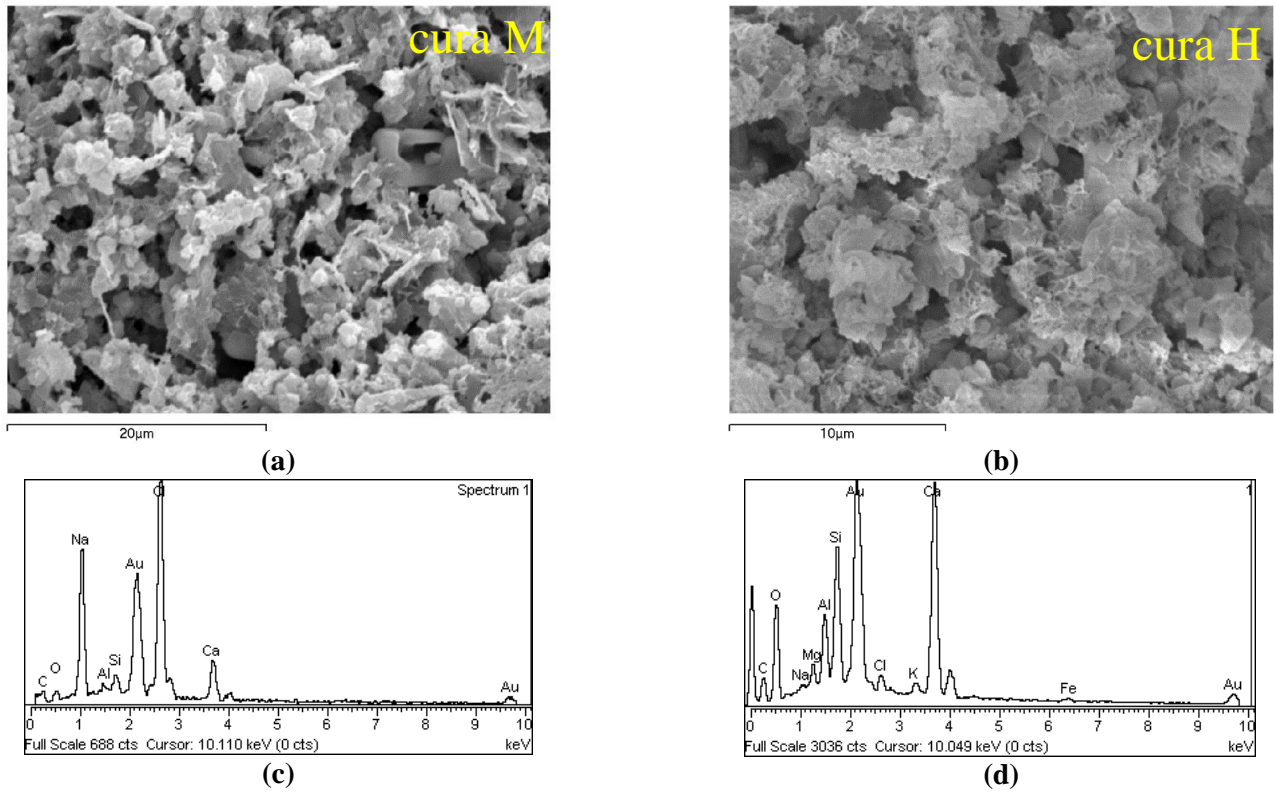


Figura 4.63 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a **1mm da superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c) EDS confirmando cloretos na pasta em (a); d) Espetro EDS correspondentes à pastas em (b)

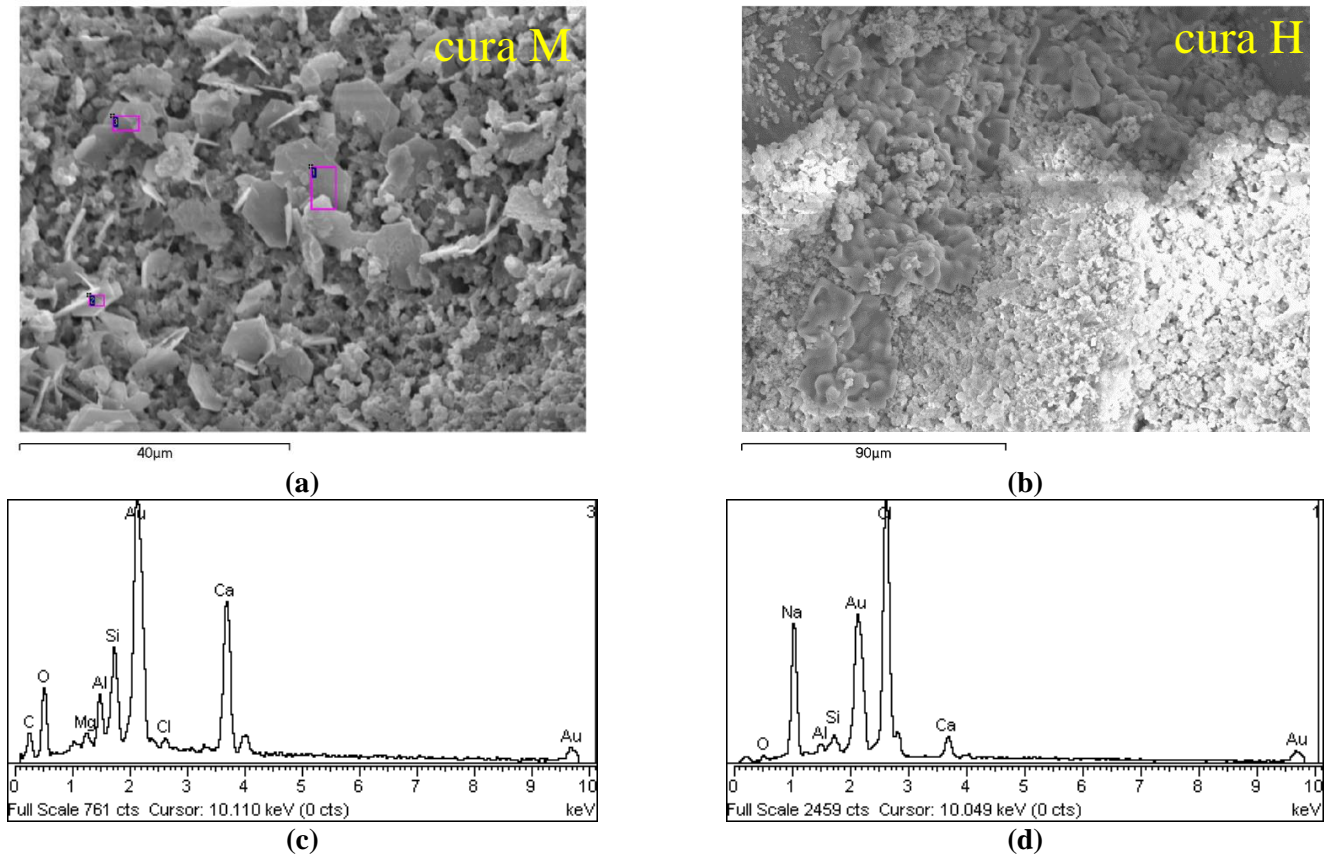


Figura 4.64 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta a **1mm da superfície** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H numa zona de interface agregado/pasta; d) EDS das formações em (b)

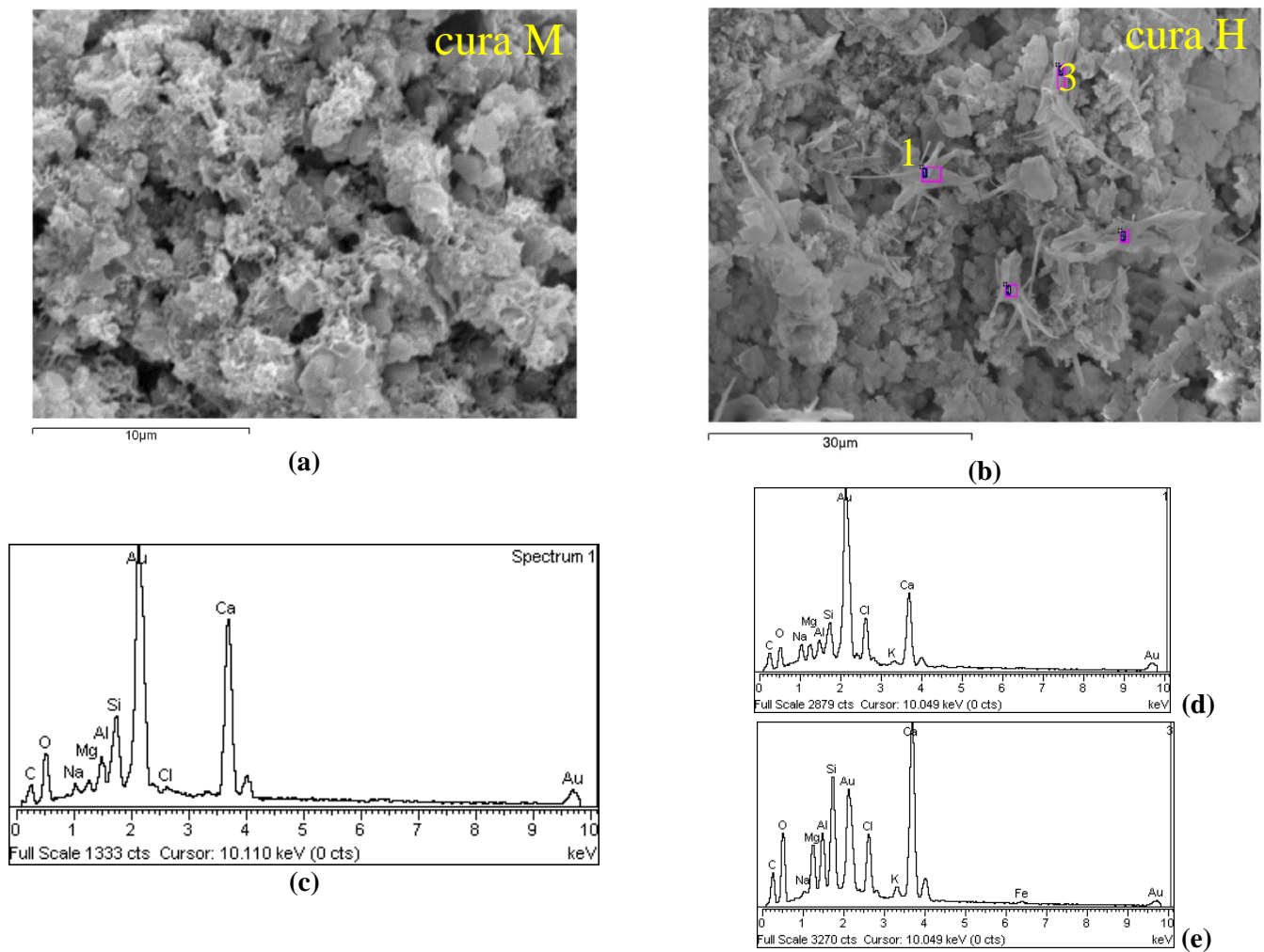


Figura 4.65– a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta na **superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c) EDS da pasta em (a); d) Espetro EDS de (b) correspondente aos cristais filamentosos em 1; e) Espetro EDS de (b) correspondente a 3.

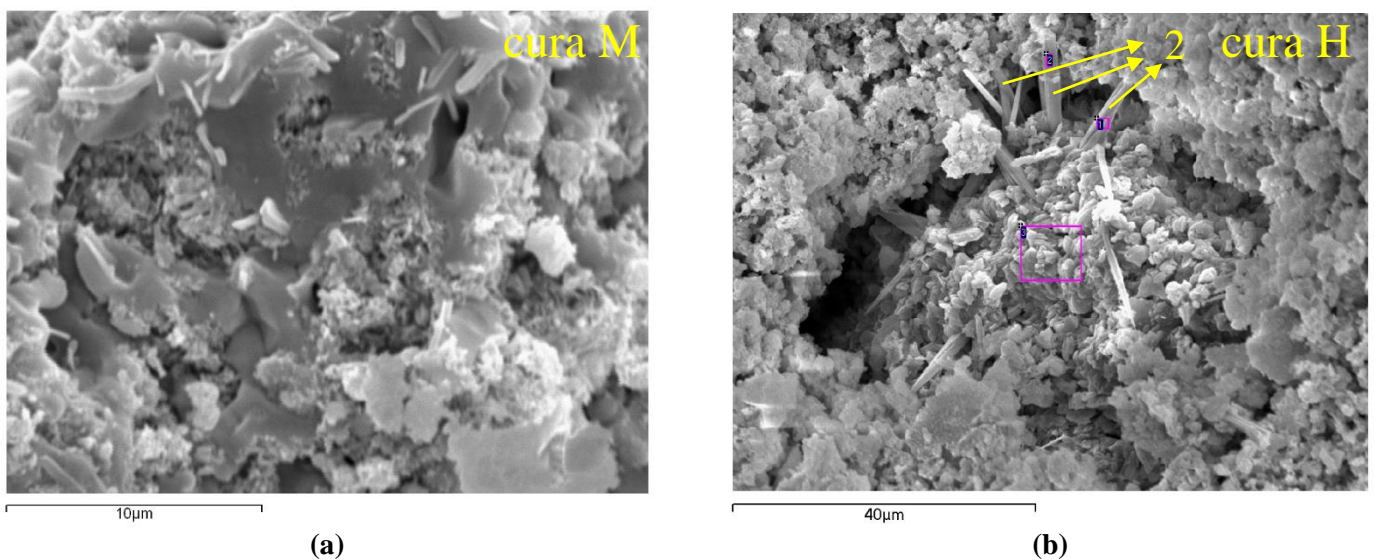


Figura 4.66 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta na **superfície** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS em (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura H. d) EDS dos cristais representados em 2

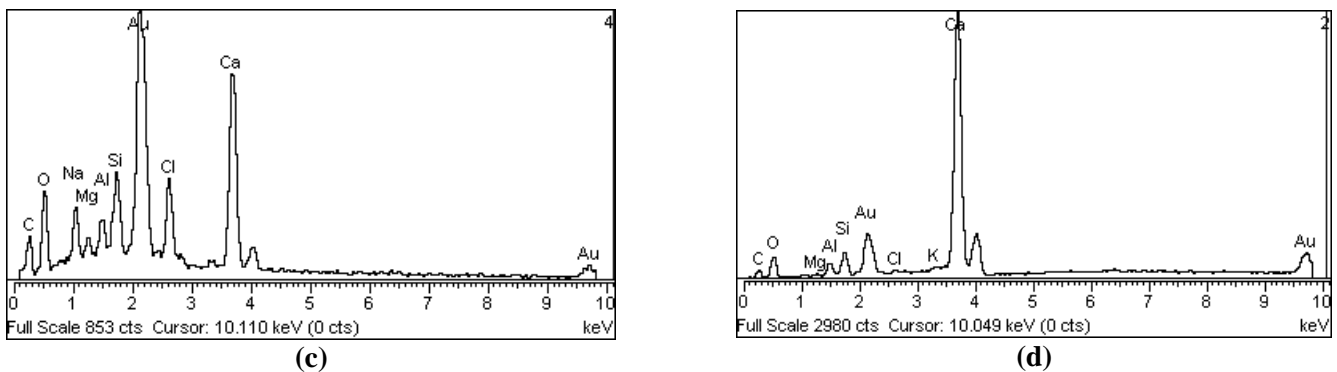


Figura 4.66 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta na **superfície** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M e respetivo EDS em (c); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura H. d) EDS dos cristais representados em 2 (cont.)

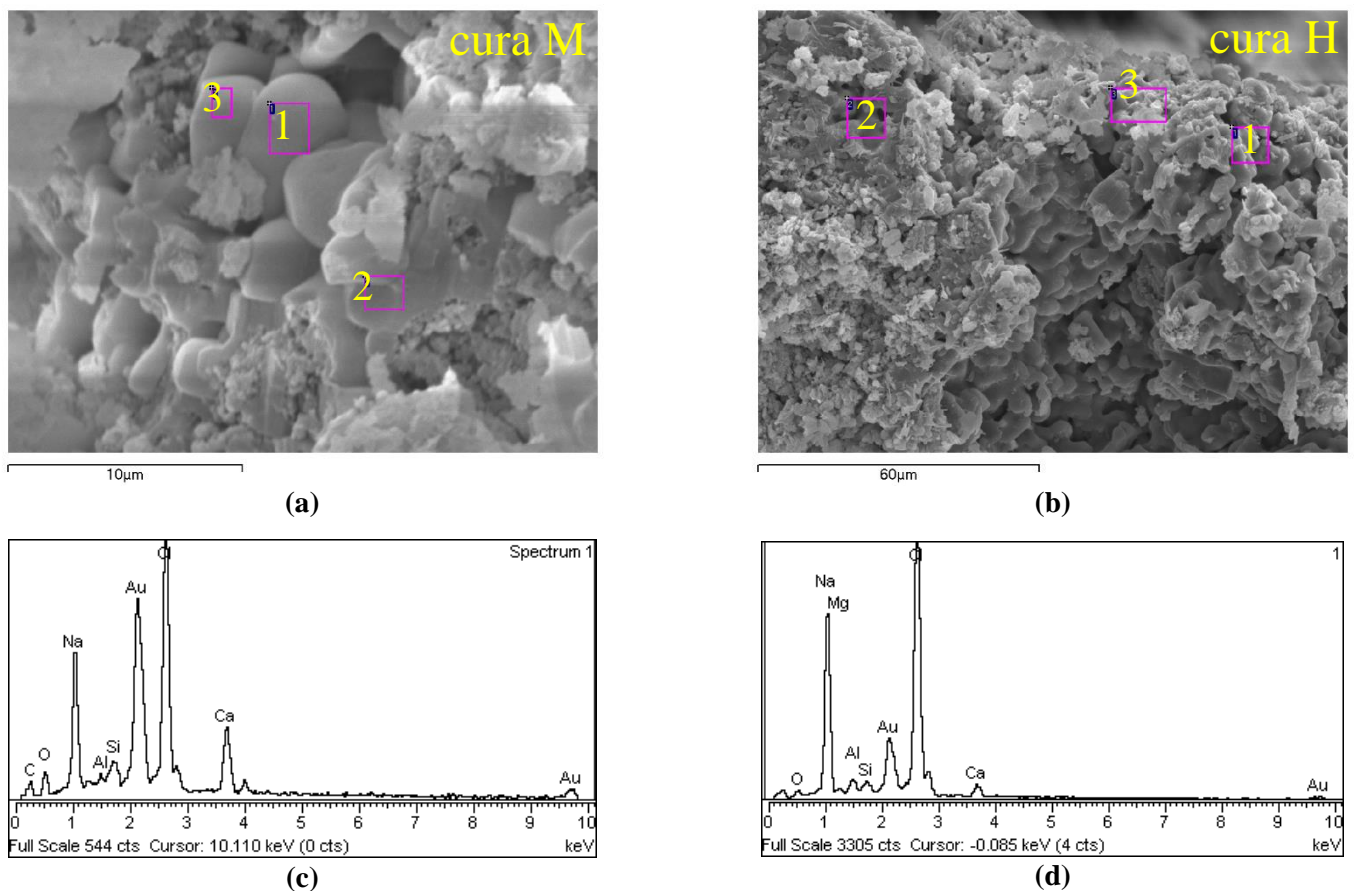


Figura 4.67 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta na **superfície** da argamassa NHL_10Mk após 3 anos de cura M; c) EDS das formações cristalinas 1,2 e 3 em (a); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassas NHL_10Mk após 3 anos de cura H; d) EDS das formações representadas por 1,2 e 3 em (b).

Observação e análise das argamassas NHL_20Mk

As análises ao MEV/EDS das argamassas NHL_20Mk, envelhecidas 3 anos nas curas M e H, e após ensaio de resistência aos sais, mostram argamassas com uma microestrutura semelhante com diferenças essencialmente ao nível da microporosidade. Os provetes da cura H apresentam pastas mais compactas e mais homogêneas, sem grandes particularidades a assinalar. Ao contrário das argamassas NHL10_Mk, não foram detetadas formações cristalinas de sulfato de cálcio.

No interior das argamassas NHL_20Mk da cura H observa-se uma pasta rica em carboaluminato e com pouca concentração de NaCl e com menores quantidades de aluminosilicatos (Figuras 4.68b e 4.69b).

Na matriz hidratada do ligante das argamassas da cura H, o cálcio é o elemento químico maioritário (Figuras 4.68d, 4.69e e 4.71d, 4.72d e 4.73d), ao passo que na matriz hidratada do ligante das argamassas da cura M os elementos maioritários são o silício e alumínio cujas maiores quantidades estão associadas à presença do metacaulino – Figura 4.68c e 4.70b. Nas Figuras 4.69a e 4.70a, nas amostras sujeitas à cura M observam-se, umas espécies de formações filamentosas com parencas a colonizações biológicas que os respetivos EDS indicam ser aluminossilicatos de cálcio.

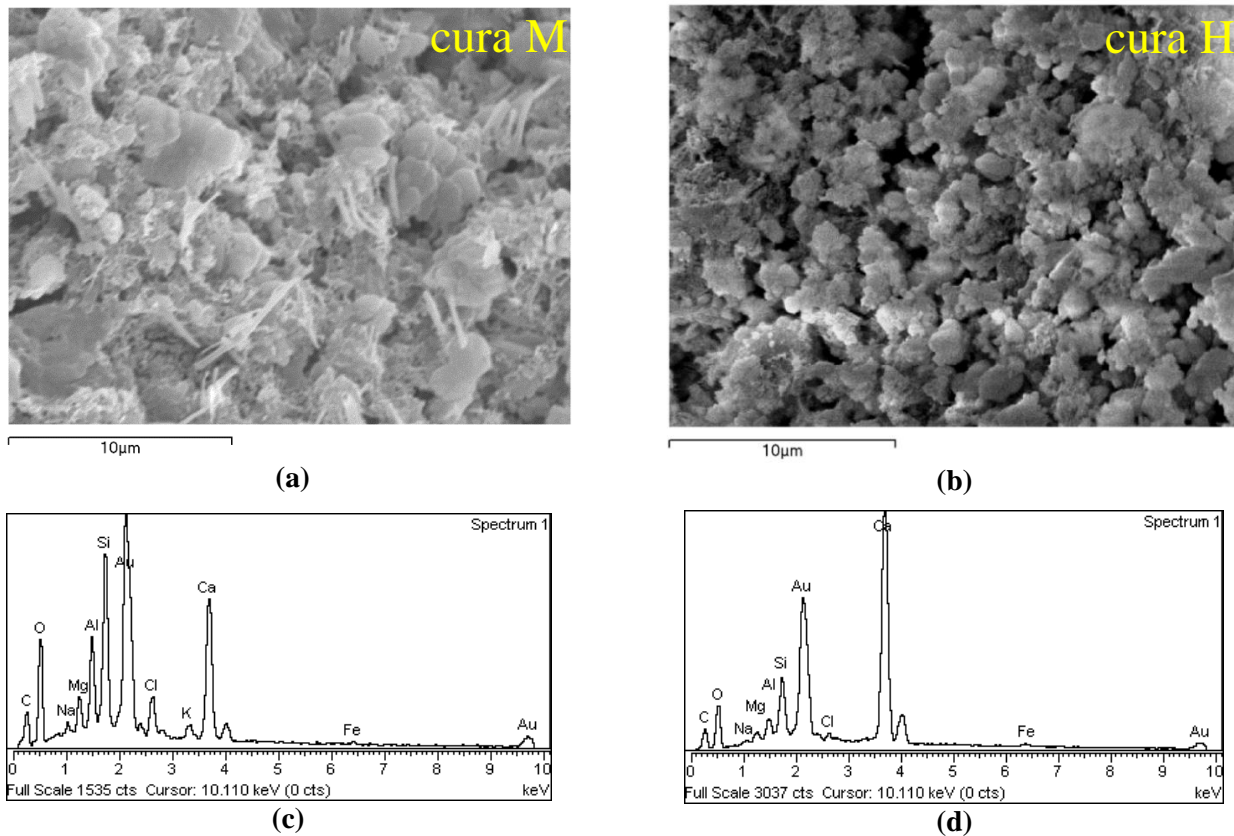


Figura 4.68 -a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **interior** dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

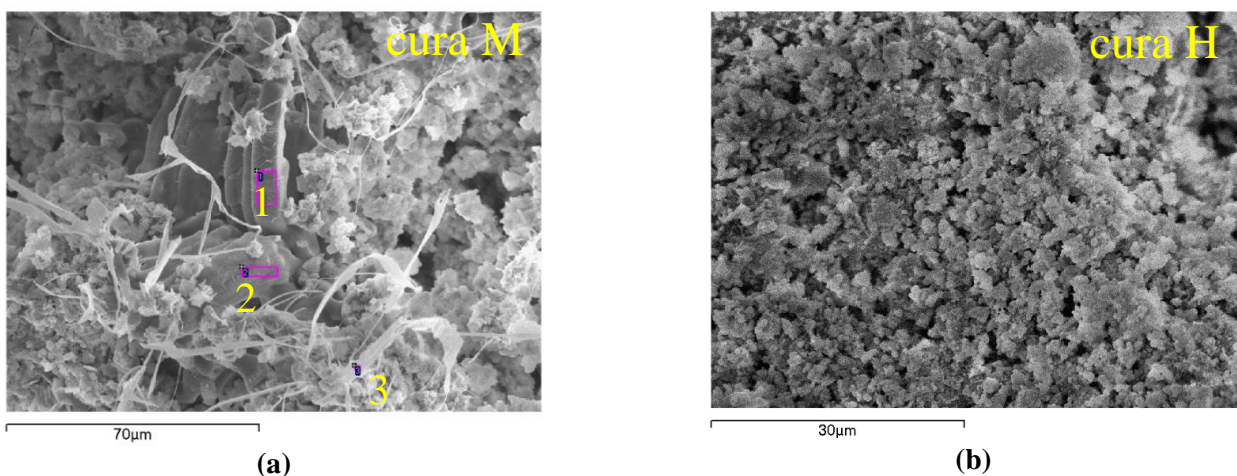


Figura 4.69 -a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **interior** da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c, d) EDS de (a) indicam tratar-se de cloreto de sódio em 1 e aluminossilicatos de cálcio em 3 respetivamente; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **interior** da argamassas NHL_20Mk após 3 anos de cura H e respetivo EDS (e).

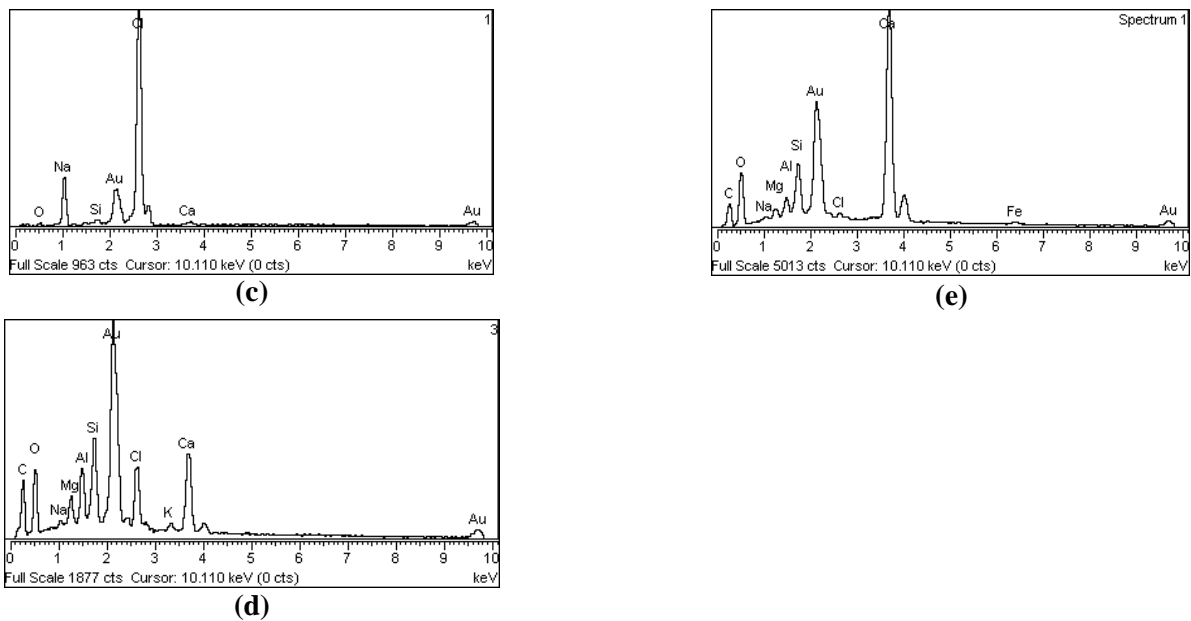


Figura 4.69 -a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **interior** da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c, d) EDS de (a) indicam tratar-se de de cloreto de sódio em 1 e aluminosilicatos de cálcio em 3 respetivamente; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **interior** da argamassas NHL_20Mk após 3 anos de cura H e respetivo EDS (e) (cont.)

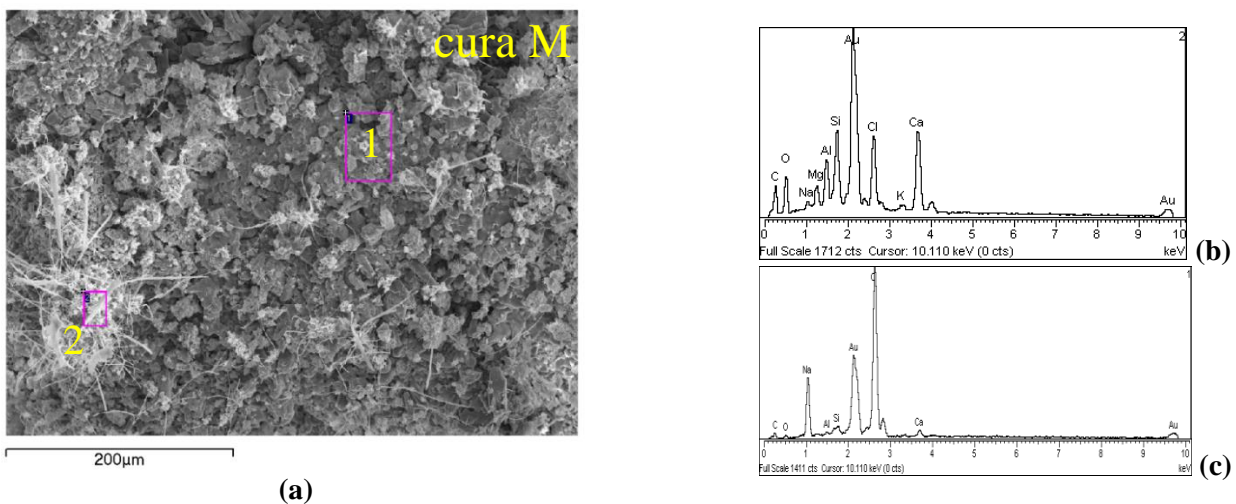


Figura 4.70 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **interior** da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c, d) Espectros EDS de (a) indicam tratar-se de de cloreto de sódio em (1) e aluminosilicatos de cálcio em (2), respetivamente.

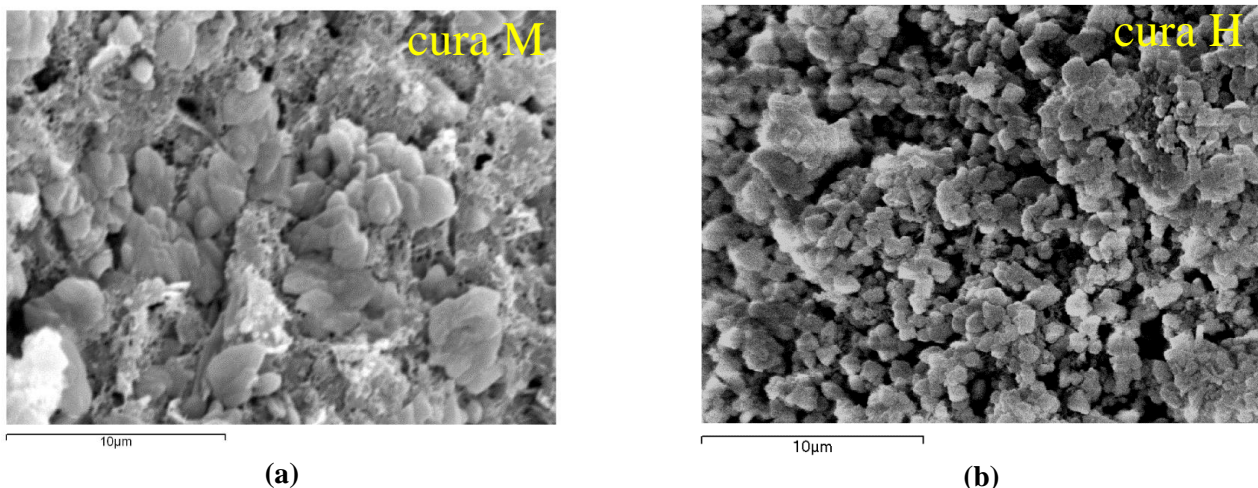


Figura 4.71 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **centro** dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

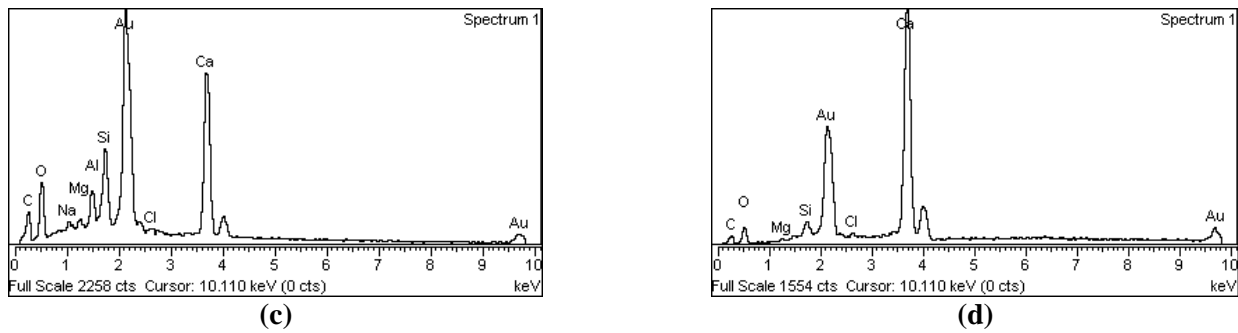


Figura 4.71 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta no **centro** dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente (cont.)

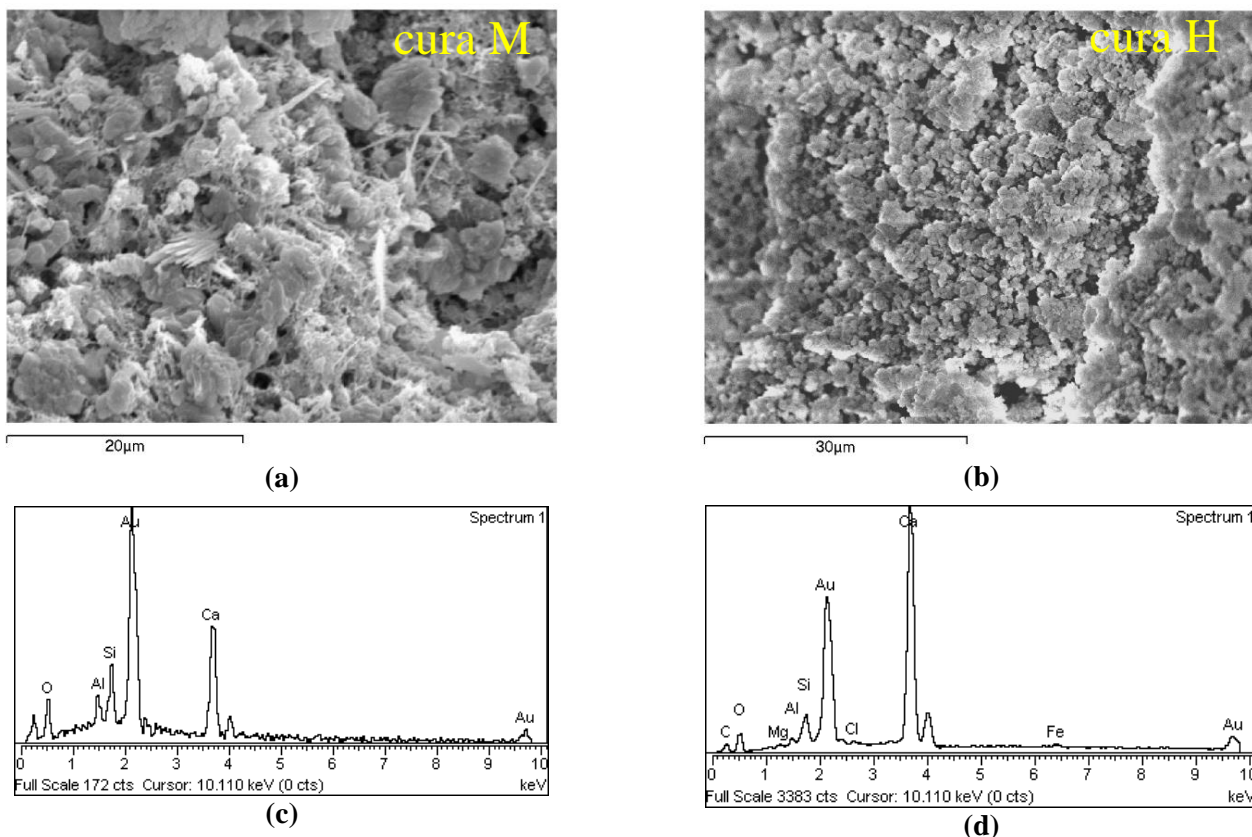


Figura 4.72 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta no **centro** da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c) Espectro EDS de (a); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura H; d) Espectro EDS de (b).

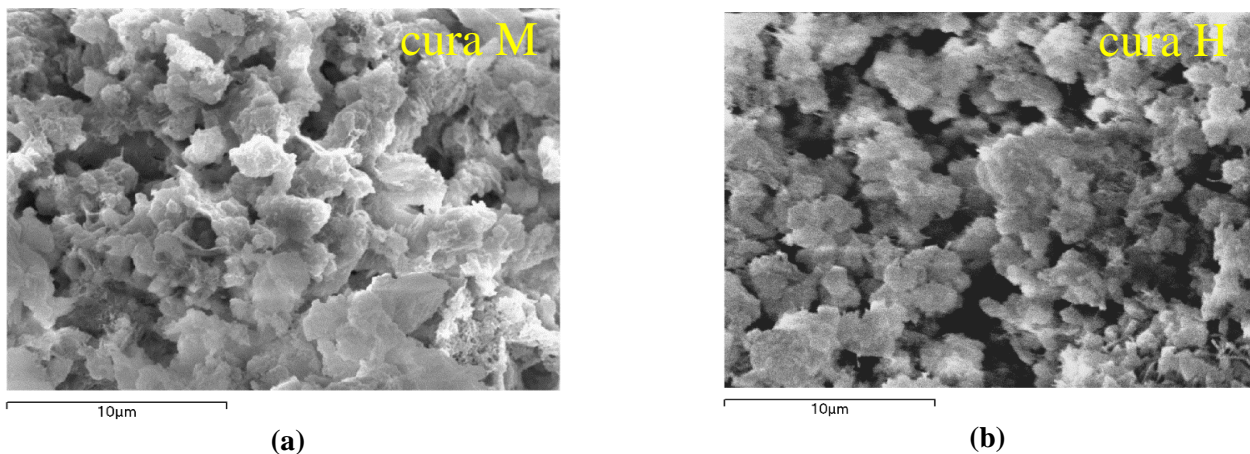


Figura 4.73 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a **1mm da superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

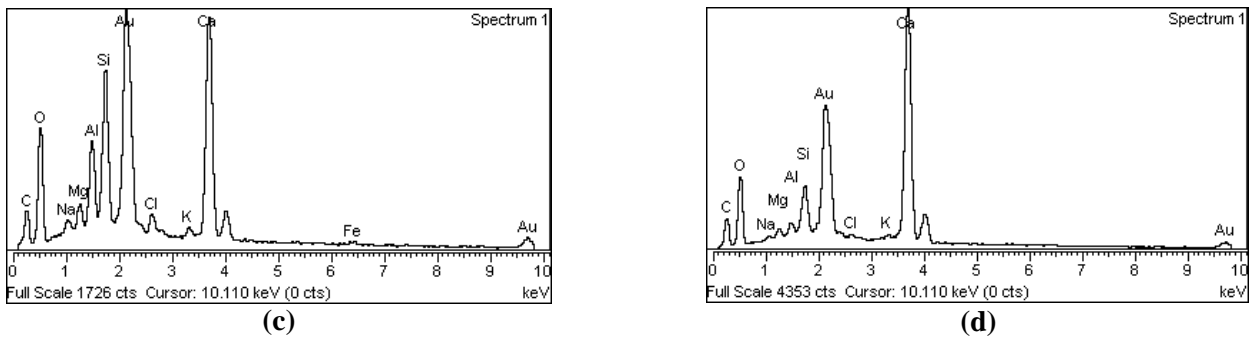


Figura 4.73 - a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta a **1mm da superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente (cont.)

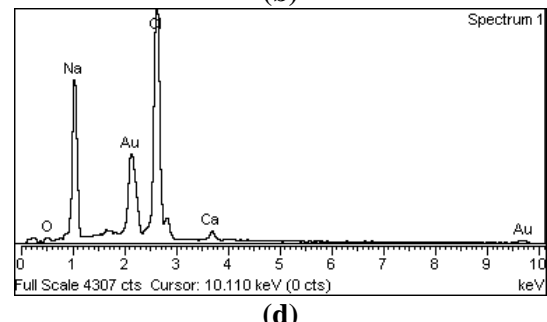
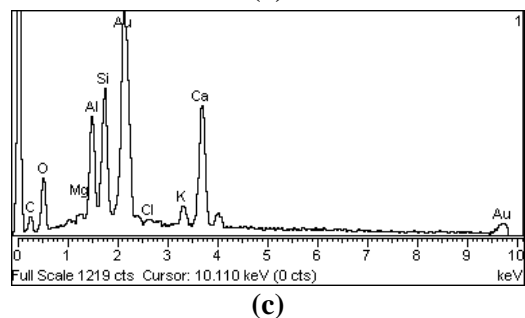
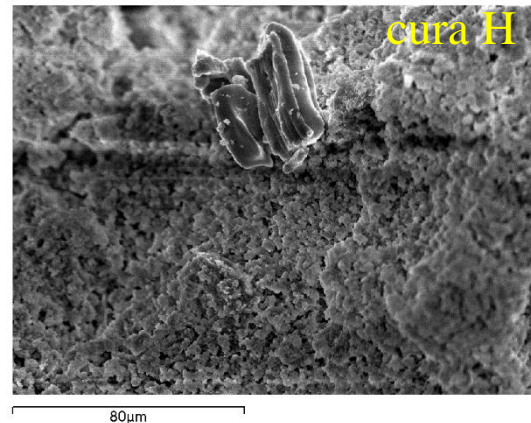
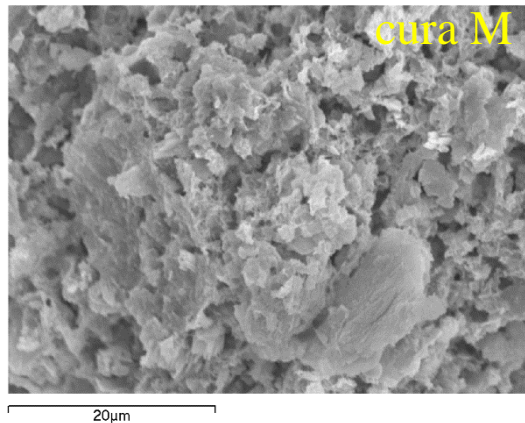


Figura 4.74 -a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta a **1 mm da superfície** da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c) Espectro EDS de (a); b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura H; Espectro de EDS de (b)

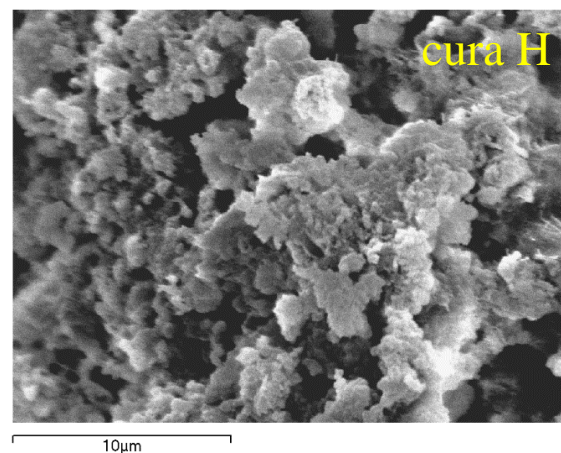
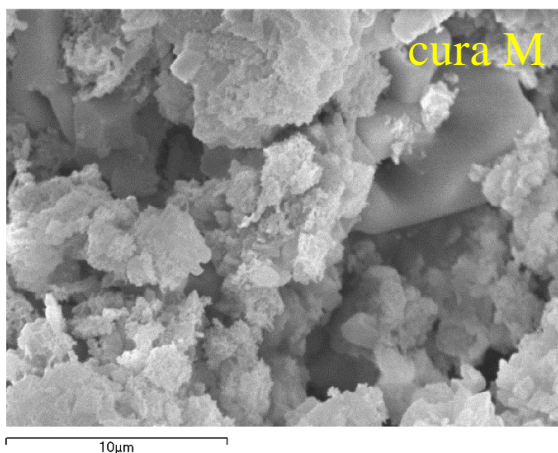


Figura 4.75 -a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta na **superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espectros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente.

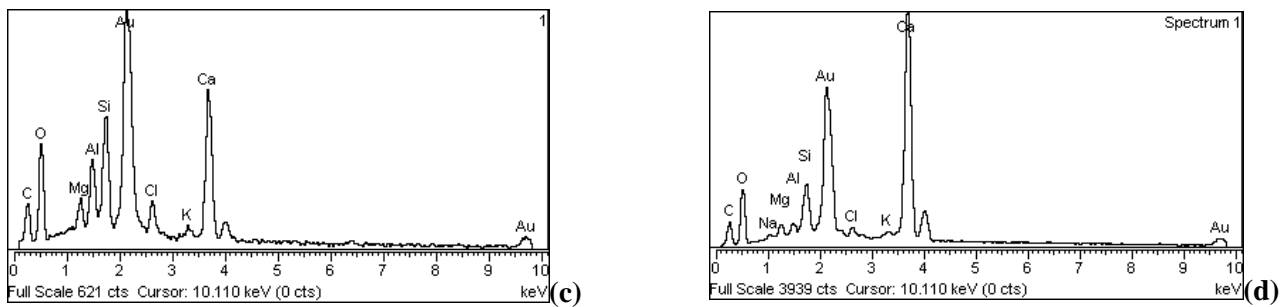
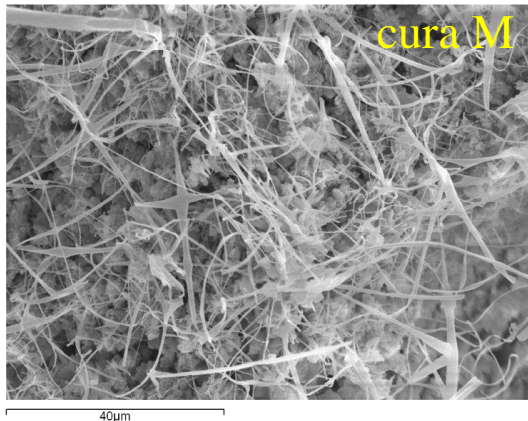
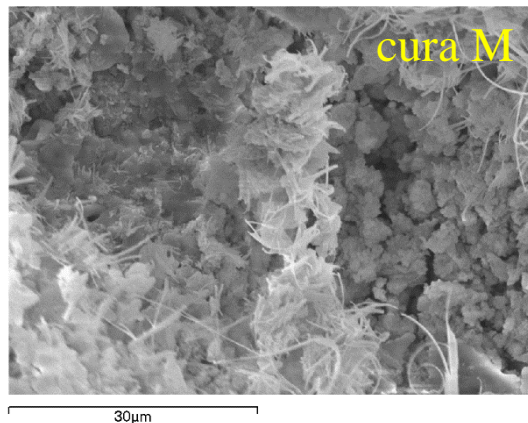


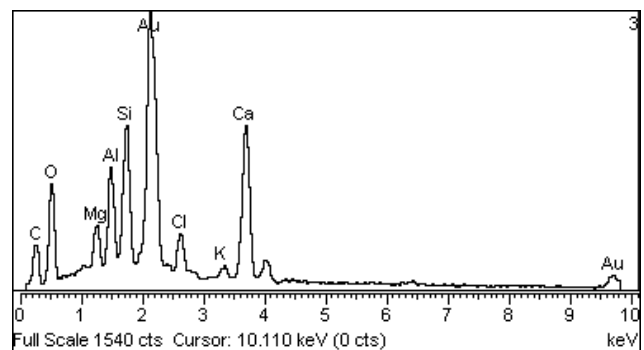
Figura 4.75 -a,b) Observação ao MEV/EDS – pormenores da microestrutura da pasta na **superfície** exterior dos provetes de argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M (a) e H (b); c,d) Espetros EDS correspondentes às pastas em (a) e (b), respetivamente (cont.)



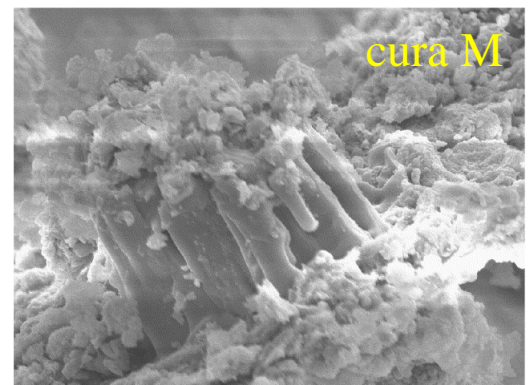
(a)



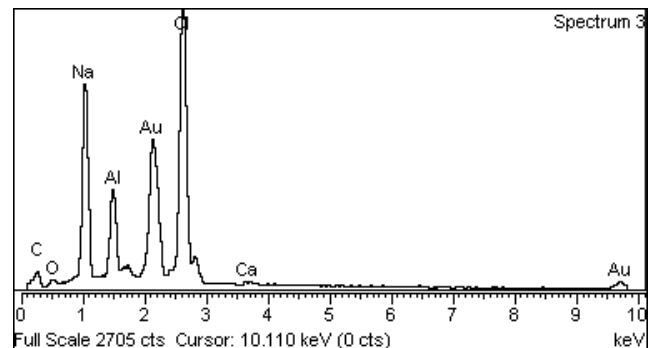
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.76 - a) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta à **superfície** da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; b) Pormenor ao MEV/EDS da microestrutura da pasta da argamassa NHL_20Mk após 3 anos de cura M; c) Eespectro EDS de (b); d) Formações emergentes da pasta e respetivo EDS (e)

Há um aspeto interessante que deve ser realçado que é o facto da microestrutura na mesma argamassa mostrar alterações da superfície para o interior do provete, facto que é mais notório nas argamassas com Mk. Isto sugere terem havido diferenças nas velocidades das reações de carbonatação e hidratação.

A influência do tipo de cura parece ter-se feito sentir mais numas argamassas do que noutras, por exemplo a cura H parece ter favorecido mais a argamassa sem NHL, e o contrário nas argamassas com Mk.

Observação e análise da evolução das argamassas com o aumento do teor de Mk

As Figuras 4.77 a 4.80 mostram a evolução da pasta das argamassas da cura M, a diferentes profundidades, com o aumento do teor de substituição de Mk por NHL, de a) para c) respetivamente.

Na Figura 4.77 é possível observar que à medida que se aumenta o teor de Mk a estrutura porosa da argamassa torna-se mais compacta. A introdução de Mk resulta também no aparecimento de formações aciculares e de compostos de alumínio, silício e cálcio. Principalmente na argamassa de 20Mk onde se detetam elevadas quantidades de alumino-silicatos.

Na Figura 4.78 observa-se a redução da porosidade à medida que se aumenta o teor de Mk. O aumento do teor de Mk provoca um aumento do teor em compostos com Al e Si na pasta.

Na Figura 4.79 observa-se que a introdução do Mk não parece ter tido influência na diminuição da porosidade, pelo menos até 10%. Observa-se sobretudo o aumento dos compostos alumino-silicatos.

Na Figura 4.80 é possível observar que a introdução do Mk não parece ter tido influência na diminuição da porosidade.

As Figuras 4.81 a 4.84 mostram a evolução da pasta das argamassas da cura H, a diferentes profundidades, com o aumento do teor de substituição de Mk por NHL, de a) para c) respetivamente.

Na Figura 4.81 observa-se que não é tão evidente um maior refinamento da microestrutura com o aumento do teor de Mk. Nas argamassas com Mk verifica-se a presença de sais de cloreto de sódio, sobretudo na NHL_10Mk e uma maior carbonatação na NHL_20Mk.

Na Figura 4.82 a introdução de 10% de Mk não parece ter contribuído para uma redução da porosidade, enquanto na argamassa com 20% de Mk o que se nota é uma pasta muito carbonatada.

Na Figura 4.83 a introdução do Mk não parece ter tido influência na diminuição da porosidade, pelo menos até 10%. Nota-se nas argamassas sem Mk uma maior contaminação por cloreto.

Na Figura 4.84 observa-se que a introdução do Mk resulta em pastas com cristais mais angulosos devido à maior quantidade de aluminosilicatos. A pasta com 20% de Mk apresenta-se muito carbonatada

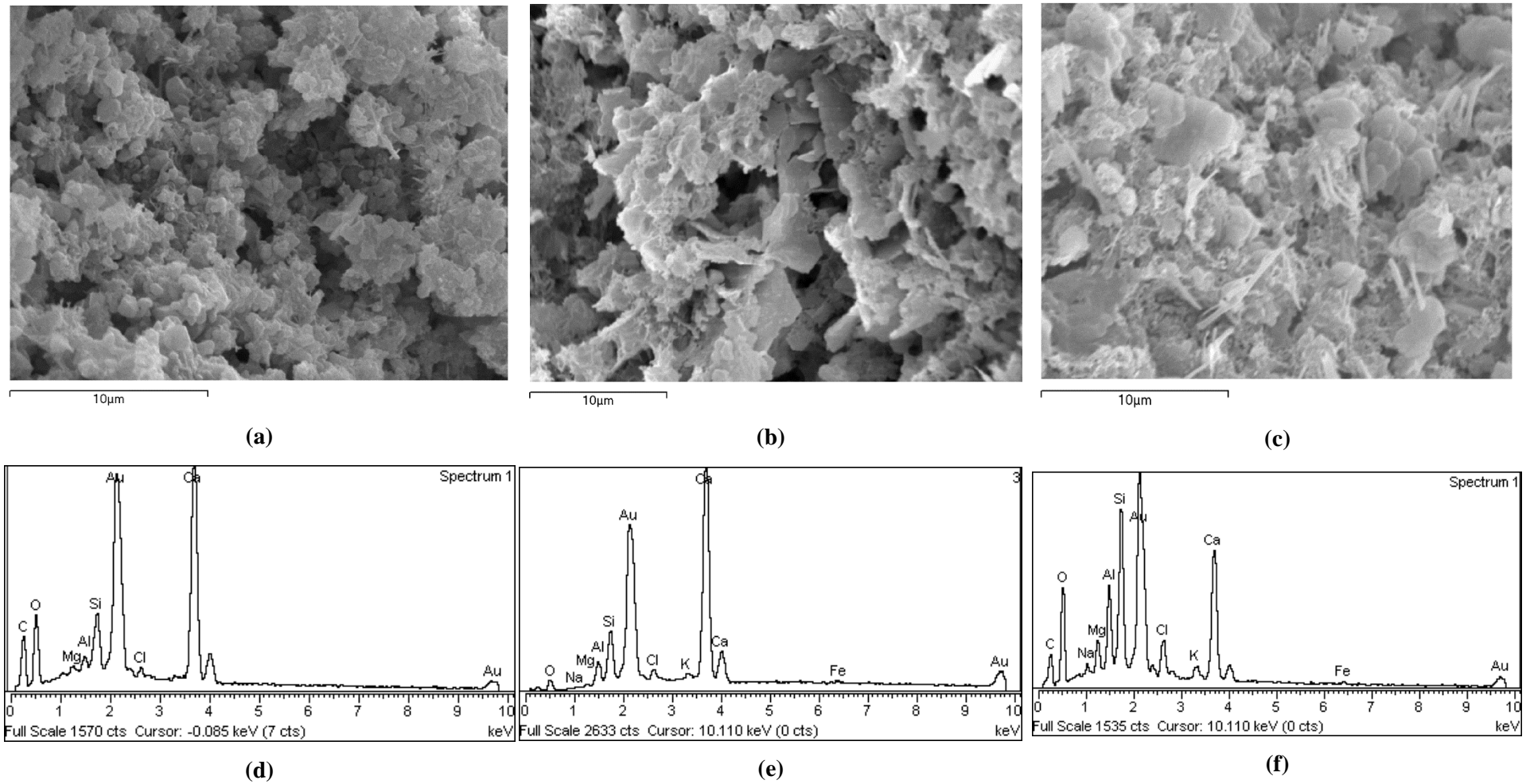


Figura 4.77 – Evolução da pasta no interior das argamassas com a substituição de Mk – cura M.
 a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

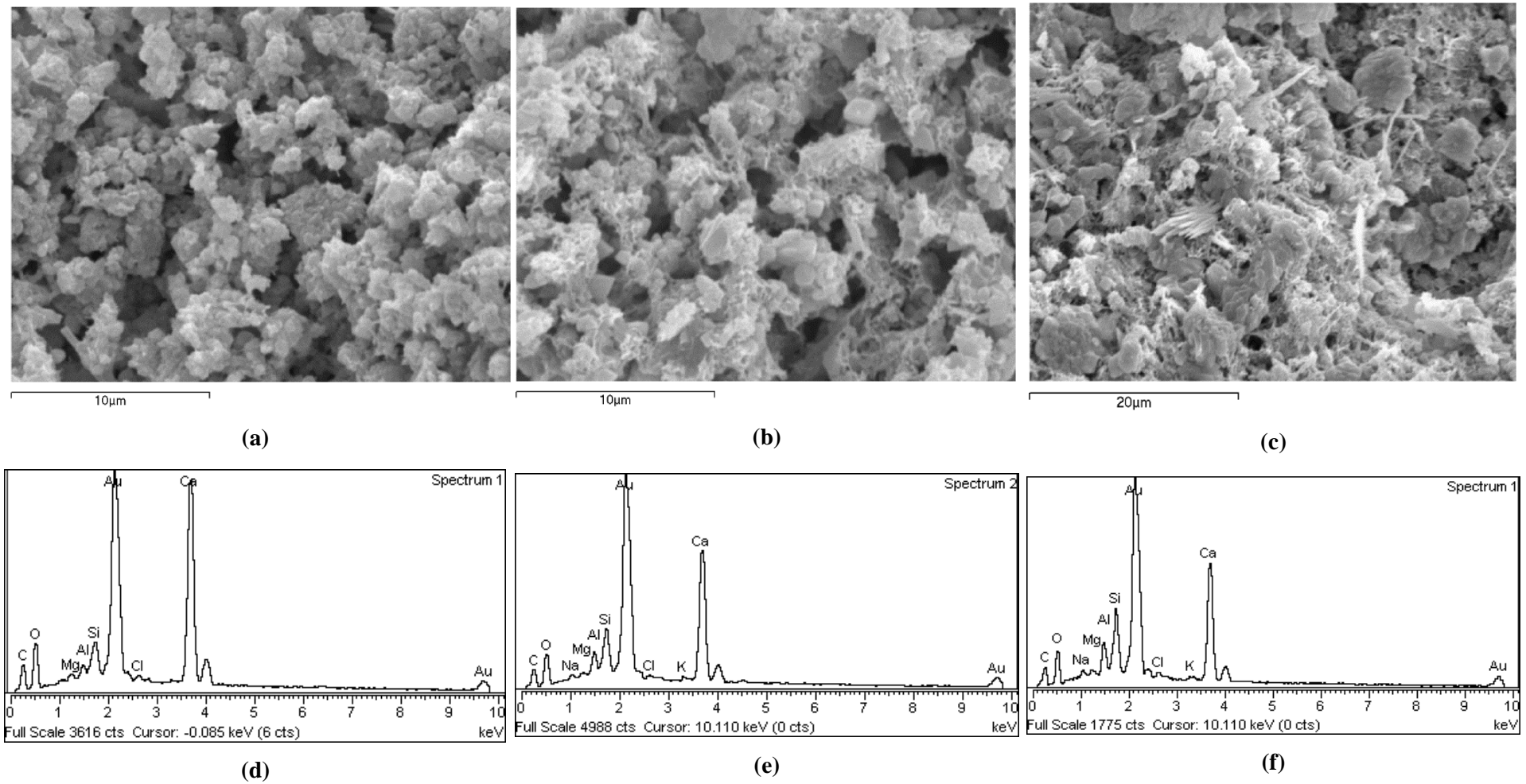


Figura 4.78 - Evolução da pasta no **centro** das argamassas com a substituição de Mk – **cura M**.

a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

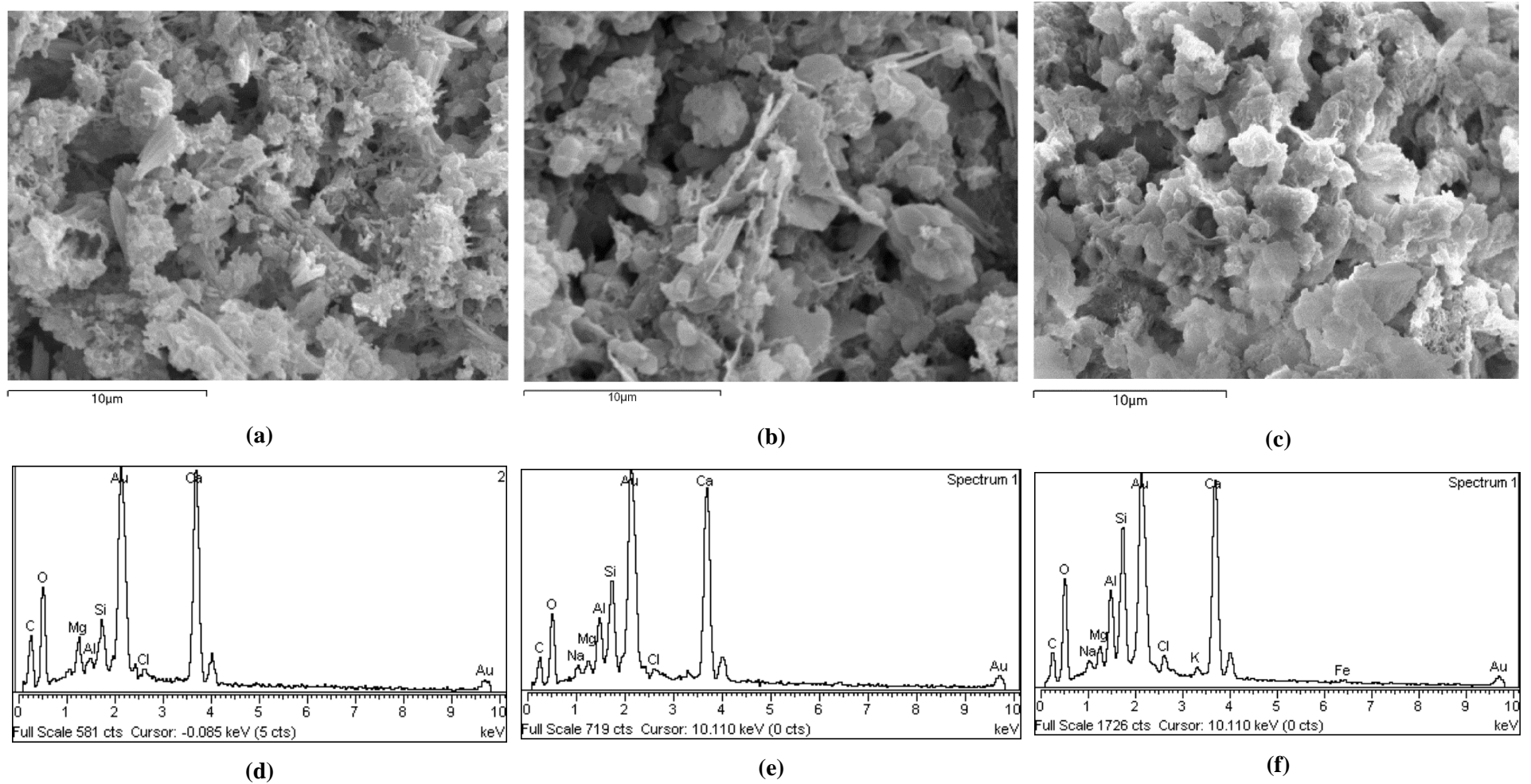


Figura 4.79 - Evolução da pasta a 1 mm da superfície das argamassas com a substituição de Mk – cura M.

a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

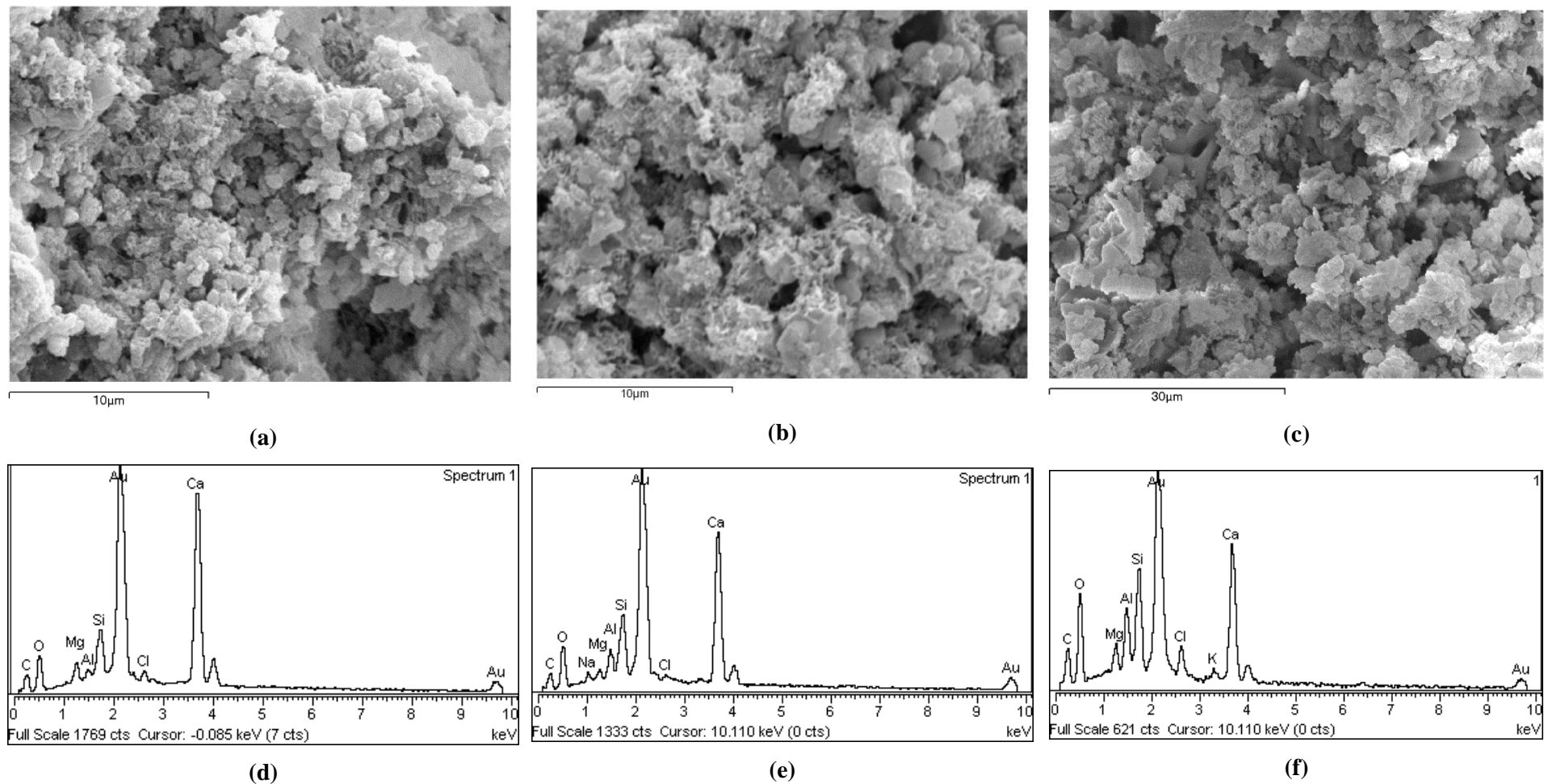


Figura 4.80 - Evolução da pasta na **superfície** das argamassas com a substituição de Mk – **cura M**.
 a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

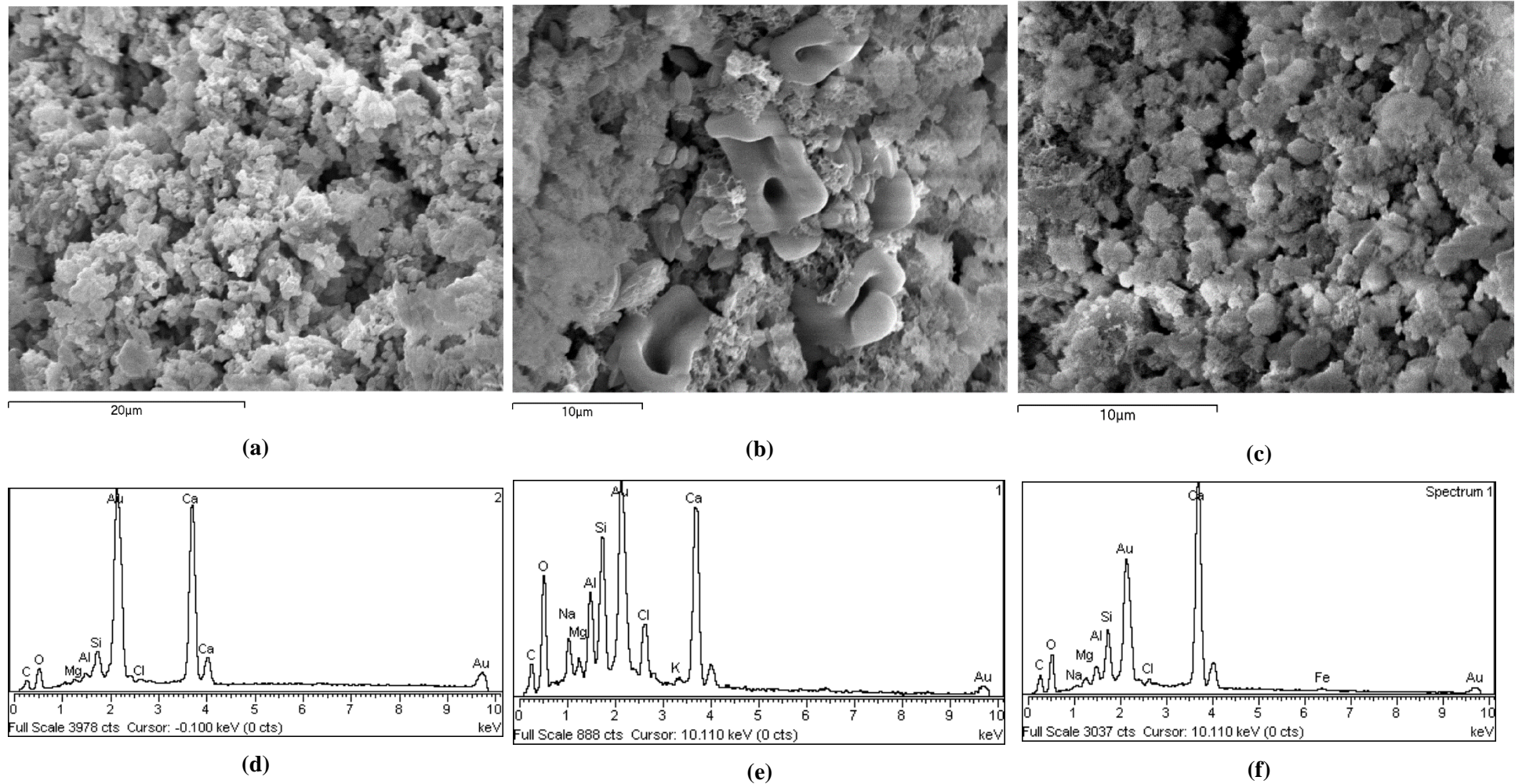


Figura 4.81 – Evolução da pasta no **interior** das argamassas com a substituição de Mk – **cura H**.
a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

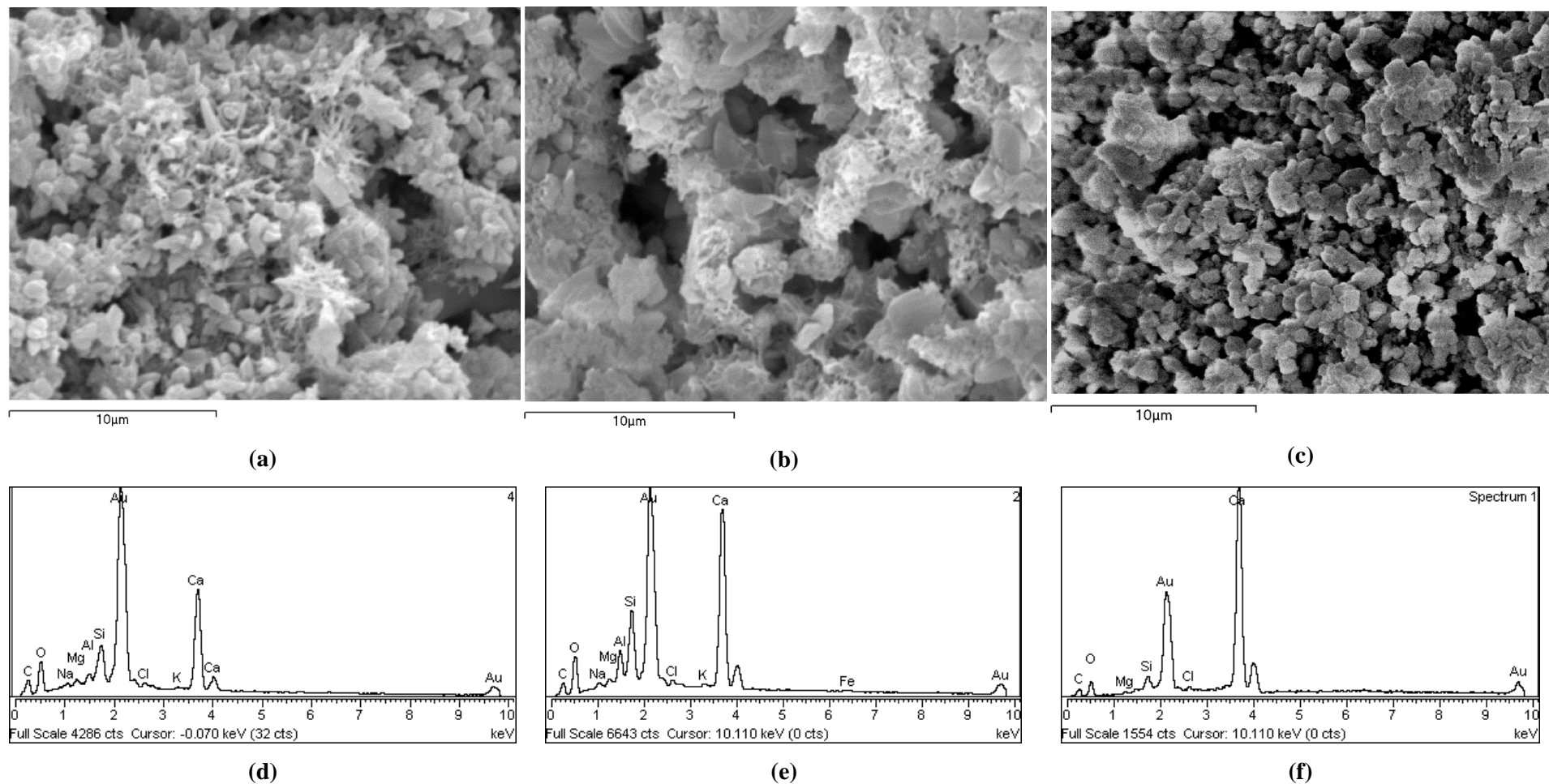


Figura 4.82 - Evolução da pasta no **centro** das argamassas com a substituição de Mk – **cura H**.
 a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

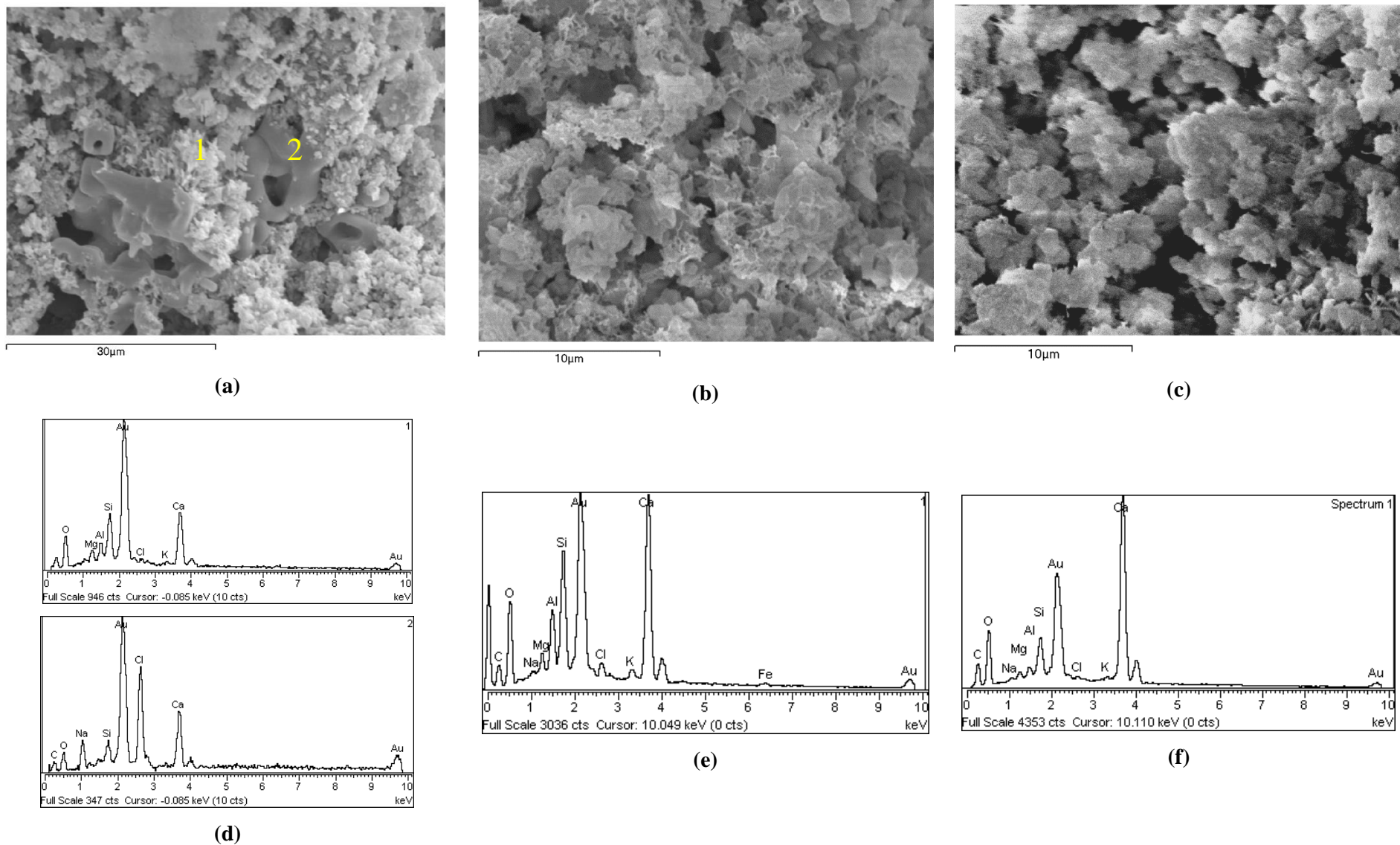


Figura 4.83 - Evolução da pasta a 1mm da superfície das argamassas com a substituição de Mk – cura H.

a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

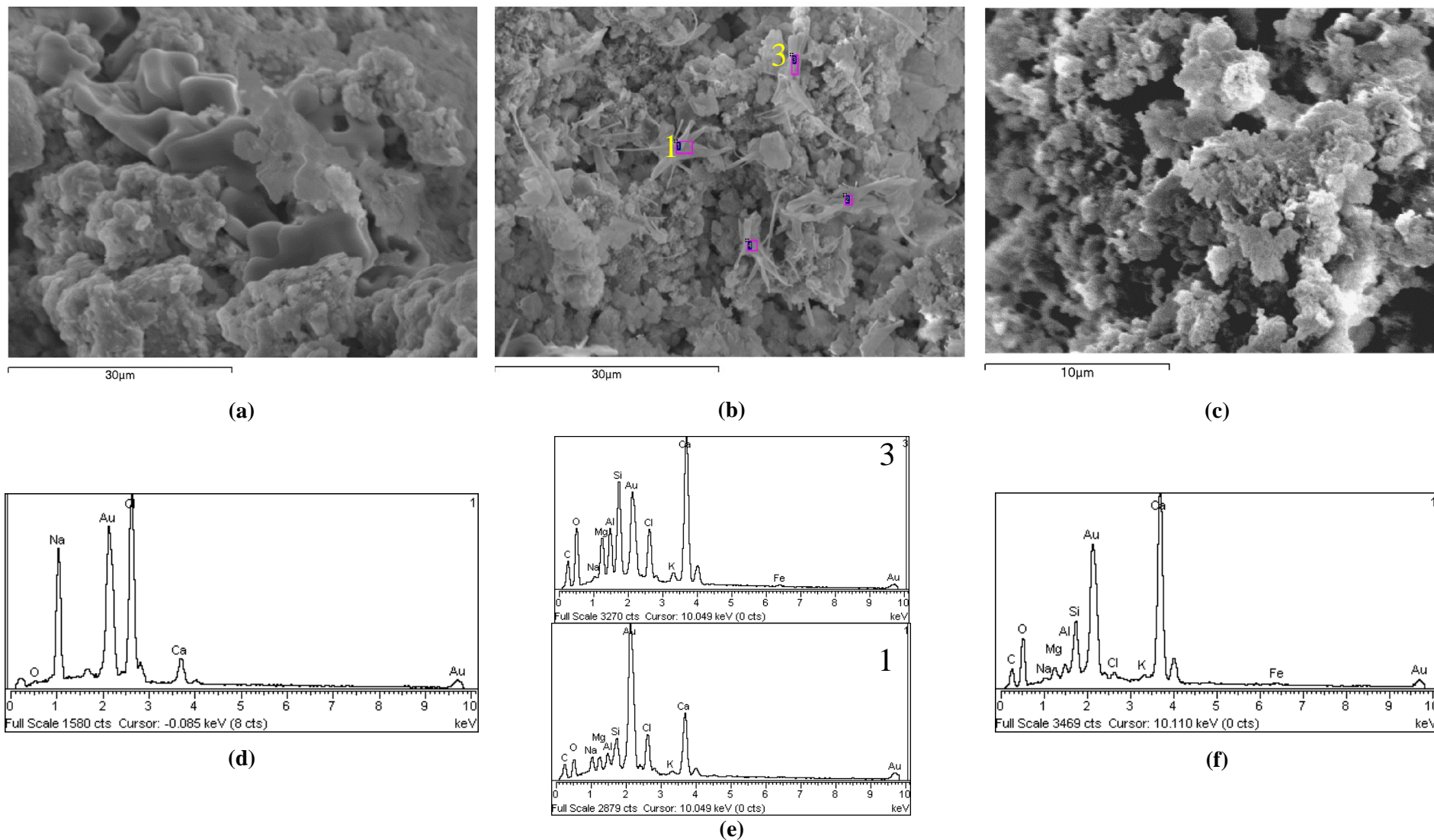


Figura 4.84 - Evolução da pasta na **superfície** das argamassas com a substituição de Mk – **cura H**.
 a) NHL; b) NHL_10Mk; c) NHL_20Mk; d,e,f) EDS de cada argamassa respetivamente

5 DISCUSSÃO DE RESULTADOS

5.1 Considerações gerais

Neste capítulo será efetuada a comparação de todos os resultados obtidos, procurando encontrar padrões entre eles que possam ajudar a justificar determinadas características das argamassas. Será também efetuada a comparação dos resultados com os obtidos aos 28, 90 e 180 dias, pelo Eng^o João Grilo com provetes de argamassas semelhantes e produzidos nas mesmas amassaduras [GRILO, 2013; GRILO *et al.* 2014a; GRILO *et al.*, 2014b], possibilitando assim a criação de um perfil de evolução dessas mesmas características. Por fim será feita a reavaliação da aplicabilidade destas argamassas em edifícios antigos como argamassas de substituição e refechamento de juntas, com base no determinado por VEIGA *et al.* (2010).

No Quadro 5.1 apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização realizados em argamassas com 3 anos de idade. Este quadro síntese apresenta o valor médio dos resultados dos três provetes de cada argamassa ensaiados, assim como o desvio padrão respetivo. Como referido anteriormente, os resultados individuais encontram-se disponíveis no anexo.

Quadro 5.1 – Síntese dos resultados obtidos aos 3 anos de idade das argamassas

Ensaio		NHL_M	NHL_H	NHL_10Mk_M	NHL_10Mk_H	NHL_20Mk_M	NHL_20Mk_H
λ [W/(m.K)]	Média	0,975	0,91	0,939	0,821	0,989	0,808
	DP	0,029	0,04	0,027	0,008	0,057	0,046
E_{din} [MPa]	Média	6216	5866	4214	5330	5773	5309
	DP	416	312	236	64	920	143
R_t [MPa]	Média	0,93	1,1	0,68	0,75	0,62	0,72
	DP	0,11	0,04	0,11	0,16	0,09	0,16
R_c [MPa]	Média	2,48	2,67	3,61	3,28	4,45	3,6
	DP	0,23	0,84	0,79	0,06	0,17	1,12
CC [kg/m ² .min ^{1/2}]	Média	1,64	1,45	1,23	1,18	0,85	1,1
	DP	0,08	0,19	0,05	0,12	0,13	0,06
CC _{mar} [kg/m ² .min ^{1/2}]	Média	0,76	0,73	0,61	0,64	0,5	0,65
	DP	0,01	0,12	0,04	0,04	0,03	0,06
VA [kg/m ²]	Média	19,32	17,69	21,17	21,19	21,5	19,47
	DP	1,03	0,87	2,67	0,93	0,44	0,53
VA _{mar} [kg/m ²]	Média	16,33	13,73	18,32	16,93	17,84	15,02
	DP	1,11	0,91	2,01	0,76	0,16	0,58
IS _{GRILLO} 530h [-]	Média	0,313	0,318	0,327	0,315	0,325	0,319
	DP	0,013	0,006	0,012	0,01	0,01	0,005

Quadro 5.1 – Síntese dos resultados obtidos aos 3 anos de idade das argamassas (cont.)

Ensaio	Média e DP	NHL_M	NHL_H	NHL_10Mk_M	NHL_10Mk_H	NHL_20Mk_M	NHL_20Mk_H
IS _{GRILLO} 600h [-]	Média	0,315	0,329	0,34	0,325	0,34	0,332
	DP	0,01	0,015	0,035	0,009	0,035	0,021
TS [kg/(m ² .h)]	Média	0,062	0,065	0,062	0,075	0,07	0,045
	DP	0,005	0,001	0,008	0,003	0,006	0,004
IS _{GRILOmar} 600h [-]	Média	0,348	0,369	0,386	0,366	0,392	0,376
	DP	0,048	0,084	0,115	0,079	0,124	0,097
TS _{mar} [kg/(m ² .h)]	Média	0,063	0,058	0,072	0,059	0,065	0,056
	DP	0,006	0,01	0,009	0,006	0,004	0,004
IS _{NORMA} 530h [-]	Média	0,293	0,288	0,284	0,277	0,307	0,294
	DP	0,019	0,001	0,04	0,006	0,03	0,005
IS _{NORMA} 600h [-]	Média	0,259	0,255	0,251	0,245	0,272	0,26
	DP	0,017	0	0,036	0,005	0,027	0,004
D1 [kg/(m ² .h)]	Média	0,106	0,1	0,12	0,122	0,11	0,111
	DP	0,01	0,007	0,016	0,007	0,009	0,004
D2 [kg/(m ² .h ^½)]	Média	1,131	1,111	1,14	1,298	1,029	1,173
	DP	0,098	0,034	0,081	0,053	0,152	0,022
IS _{NORMAmar} 600h [-]	Média	0,271	0,279	0,269	0,278	0,286	0,275
	DP	0,015	0,02	0,017	0,011	0,014	0,008
D1 _{mar} [kg/(m ² .h)]	Média	0,099	0,079	0,114	0,096	0,102	0,082
	DP	0,011	0,008	0,005	0,007	0,007	0,006
D2 _{mar} [kg/(m ² .h ^½)]	Média	0,567	0,527	0,593	0,591	0,534	0,524
	DP	0,087	0,014	0,048	0,024	0,049	0,023
MVA _{geométr.} [kg/m ³]	Média	1872	1823	1861	1826	1824	1816
	DP	7	58	40	8	10	19
MVA _{hidrost.} [kg/m ³]	Média	1880	1886	1850	1855	1818	1831
	DP	10	12	15	7	2	5
P _{ab hidrost.} [%]	Média	25,3	24,4	26,2	25,7	26,9	25,8
	DP	0,5	0,1	0	0,5	0,5	0,1

5.2 Parâmetros mecânicos vs porosidade

Na Figura 5.1 apresenta-se a evolução da R_c de todas as argamassas em todas as idades. A análise da figura mostra que existe um aumento das resistências à compressão à medida que se aumenta o teor de Mk em todas as idades. É possível observar também que, com o passar do tempo, existe um decréscimo destes valores em todas as argamassas com a adição de Mk, algo que já tinha sido detetado por GRILO *et al.* (2014b) e AGGELAKOPOULOU *et al.* (2011) dos 90 para os 180 dias, e que GRILO justificou pela instabilidade dos compostos hidratados formados na reação pozolânica da cal com Mk. Apesar do decréscimo se prolongar dos 180 dias para os 3 anos, a relação do binómio tempo de cura/decrécimo de R_c e o facto das reações de endurecimento já estarem completas, faz crer que o seu valor já esteja estabilizado e que não deva reduzir mais. Deve-se salientar ainda o facto de, apesar da diminuição dos valores, todas as argamassas apresentarem, em todas as curas, valores de R_c superiores aos das argamassas de referência, o que faz crer que a substituição por Mk se traduz num aumento benéfico das R_c . Por outro lado, as argamassas com 20% de Mk apresentam valores de R_c semelhantes às com 10% de Mk na cura H, o que faz crer que, a partir de certo teor, o Mk deixa de ter efeitos benéficos concretos. Esta constatação faz sentido principalmente tendo em conta que a proporção de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na NHL das argamassas é limitada, o que condiciona a reatividade pozolânica.

Na Figura 5.2 apresenta-se a evolução da R_t em todas as idades. Olhando apenas para as argamassas de referência NHL é possível constatar que existe um aumento de R_t até aos 180 dias, seguindo-se uma ligeira diminuição aos 3 anos. Por outro lado, nas argamassas com adição de Mk é possível observar que a substituição pozolânica não se traduz em resultados benéficos no que toca às R_t , pois a diminuição dos 180 dias para os 3 anos é bastante acentuada, sendo que nas argamassas da cura M essa diminuição foi constante desde os 28 dias. Assim pode-se afirmar que a substituição de Mk nas argamassas de NHL prejudica o seu comportamento à tração por flexão visto todas as argamassas com Mk na sua constituição revelarem valores de R_t inferiores às argamassas de referência. Embora este parâmetro não seja objeto de limite na norma de rebocos [CEN, 2003] é bastante relevante para este tipo de aplicação, particularmente tendo em conta o requisito de redução ao máximo da fissuração em argamassas que se pretenda ficarem à vista ou em camadas muito superficiais. Tal como acontecia com a R_c , as argamassas com Mk apresentam valores muito semelhantes de R_t fazendo crer que existe um valor máximo ótimo para o teor de substituição de NHL por Mk e que esse valor será inferior a 20%.

Na Figura 5.3 é possível observar a evolução do módulo de elasticidade dinâmico (MED) de todas as argamassas ao longo do tempo e, tal como acontece com as características anteriores, também estas sofrem uma diminuição ao longo do tempo, sendo que as argamassas com Mk chegam aos 3 anos com módulos de elasticidade dinâmicos inferiores aos das correspondentes argamassas de referência.

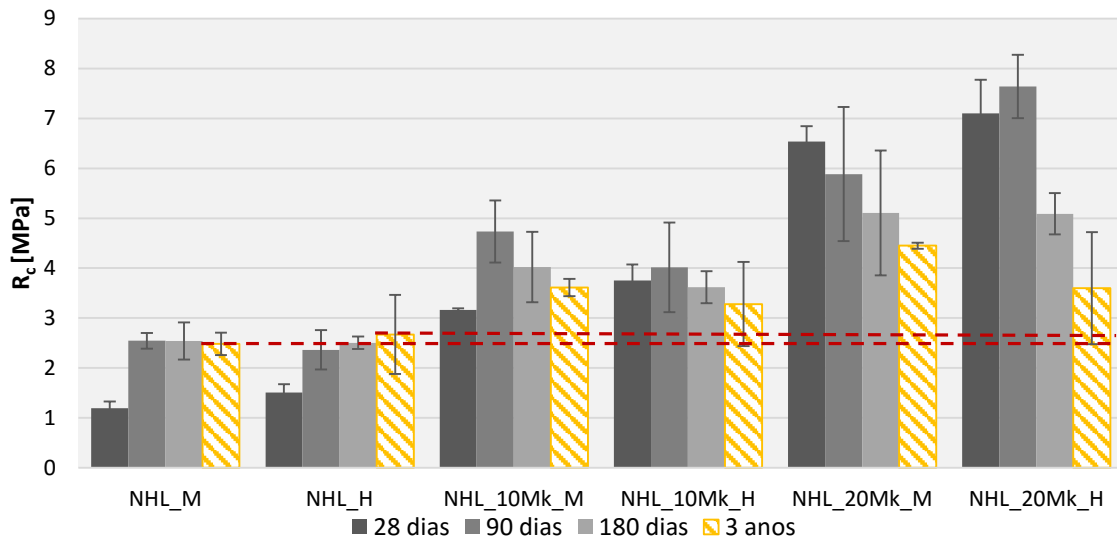


Figura 5.1 – Evolução da resistência à compressão das argamassas ao longo de 3 anos de cura e valores das argamassas de referência aos 3 anos (tracejado)

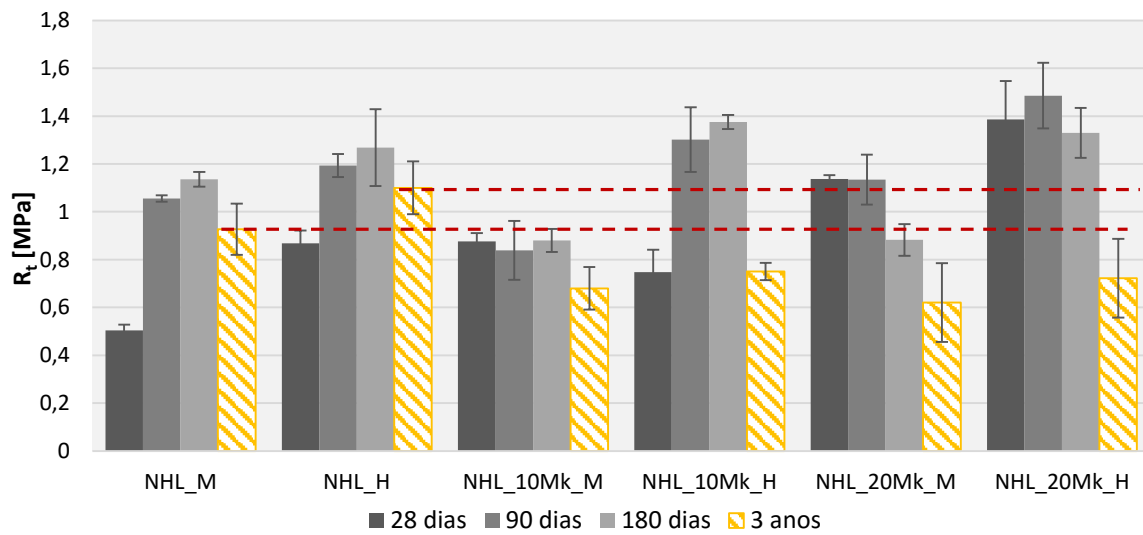


Figura 5.2 – Evolução da resistência à tração por flexão das argamassas ao longo dos 3 anos de cura e valores das argamassas de referência aos 3 anos (tracejado)

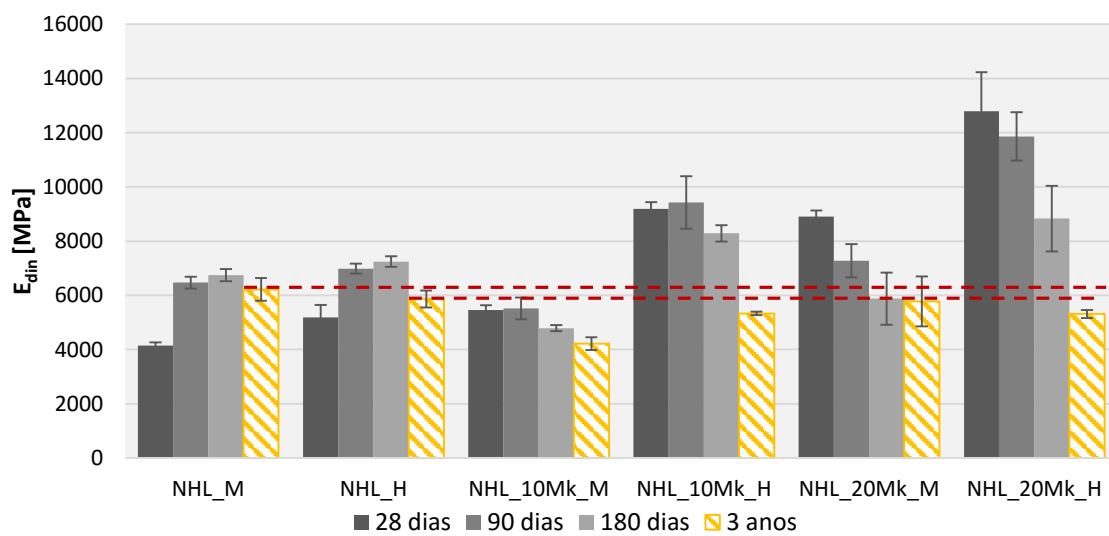


Figura 5.3 – Evolução do módulo de elasticidade dinâmico das argamassas ao longo dos 3 anos de cura e valores das argamassas de referência aos 3 anos (tracejado)

As tendências observadas podem estar relacionadas com inúmeros fatores, e que serão analisados de seguida. É do conhecimento geral que uma maior massa volúmica aparente (MVA) resulta geralmente em maiores resistências mecânicas sendo também perceptível que uma maior percentagem de porosidade aberta (P_{ab}) resultará numa menor MVA e consequentemente menores resistências mecânicas. É neste sentido que se tentará interligar os resultados dos ensaios a fim de obter justificações plausíveis de acordo com o conhecimento adquirido.

Começar-se-á pela utilização dos dados da MVA para justificar as resistências mecânicas. No trabalho realizado por GRILO (2013) o autor chega à conclusão que “ao contrário do primeiramente intuído, um aumento de MVA, ainda que ligeiro, nem sempre se traduz num aumento de resistência”.

Na Figura 5.4 é possível observar a evolução da MVA_h em todas as argamassas ao longo do tempo. Segundo AGGELAKOPOULOU *et al.* (2011) o aumento da MVA até aos 180 dias deve-se sobretudo à conversão do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) para carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A variação dos 180 dias para os 3 anos nas argamassas de referência resulta num pequeno decréscimo, enquanto nas argamassas com Mk se observa, nas de cura H um ligeiro aumento e nas de cura M uma ligeira redução. Esta situação está de acordo com FARIA *et al.* (2010) e AGGELAKOPOULOU *et al.* (2011) onde curas com maiores HR resultam, geralmente, em argamassas menos porosas, logo com maior MVA, devido aos benefícios que elevadas HR produzem nas reações de hidratação e pozolânicas. Estas condições contribuem para o preenchimento da estrutura porosa destas argamassas, resultando num decréscimo do principal tamanho dos poros das argamassas, aspeto a ser visto adiante.

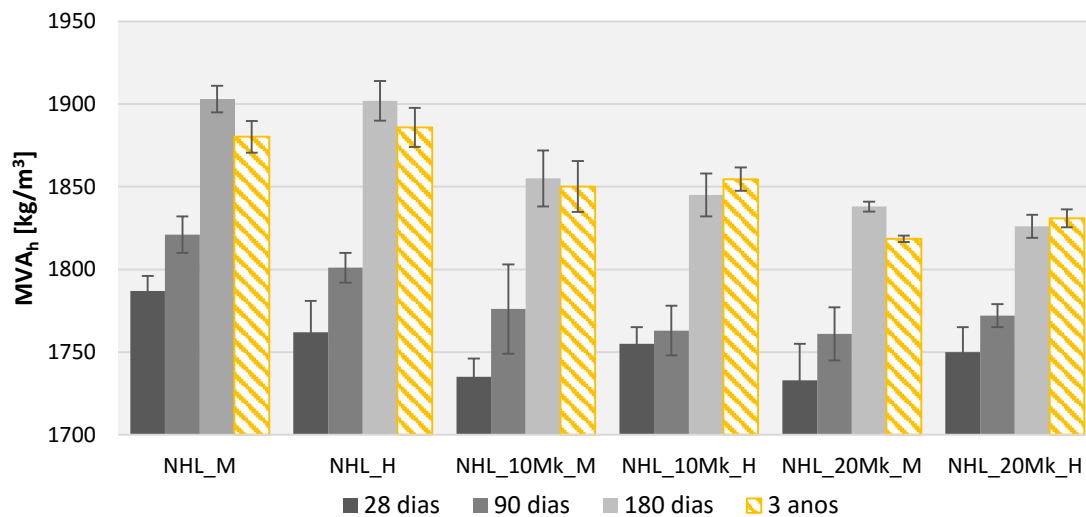


Figura 5.4 - Evolução da massa volúmica aparente, segundo o método hidrostático, das argamassas ao longo dos 3 anos de cura

Na Figura 5.5 pode-se observar a comparação dos ensaios de resistência à tração por flexão e compressão juntamente com a MVA_h de todas as argamassas aos 3 anos. Se até aos 180 dias de cura, GRILO (2013) não observou uma relação bem vincada entre estes três parâmetros, aos 3 anos é possível observar muito facilmente que as argamassas de referência são as que possuem maiores MVA e menores R_c e que à medida que aumenta o teor de Mk na sua constituição dá-se uma redução progressiva das MVA e em simultâneo um aumento progressivo das R_c , contrariando o que tinha sido dito anteriormente e que se justificará

adiante. Em relação às R_t esta característica segue o mesmo padrão das MVA. Estas relações estão de acordo com os princípios onde as resistências mecânicas e MVA estão interligadas.

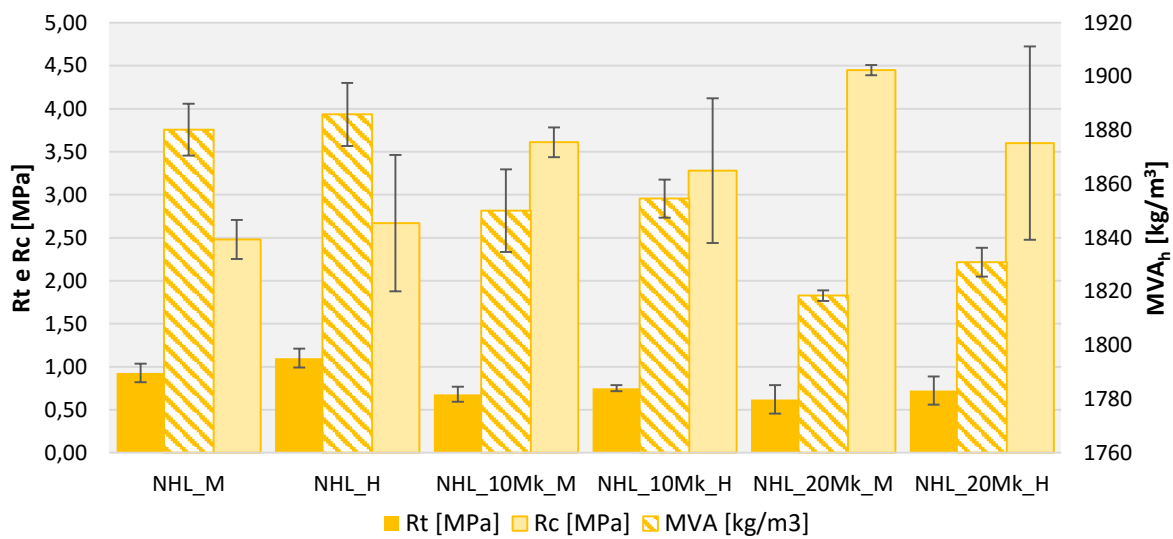


Figura 5.5 – Comparação das resistências mecânicas com a MVA (método hidrostático) das argamassas com 3 anos de idade

A conclusão a que se chegou, de que o aumento do teor de Mk na mistura das argamassas faz reduzir a MVA pode ser explicado pelo estudo da porosidade aberta. Na Figura 5.6 observa-se a evolução da P_{ab} de todas as argamassas ao longo dos 3 anos de cura sendo possível observar que, no geral, a porosidade aberta decresce com o passar do tempo, obtendo-se os valores mais reduzidos nas argamassas a 3 anos. É possível observar também que os valores de P_{ab} mais reduzidos correspondem às curas H, verificando-se que curas com maior HR resultam em argamassas menos porosas, como já foi referido e justificado anteriormente.

Fazendo a comparação da P_{ab} com a MVA_h das argamassas com 3 anos pode-se observar, na Figura 5.7, que à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas, a P_{ab} vai aumentando com simultânea redução da MVA_h , o que pressupõe que os resultados obtidos estão em conformidade com o esperado e com a bibliografia estudada, nomeadamente FARIA *et al.* (2010) e AGGELAKOPOULOU *et al.* (2011).

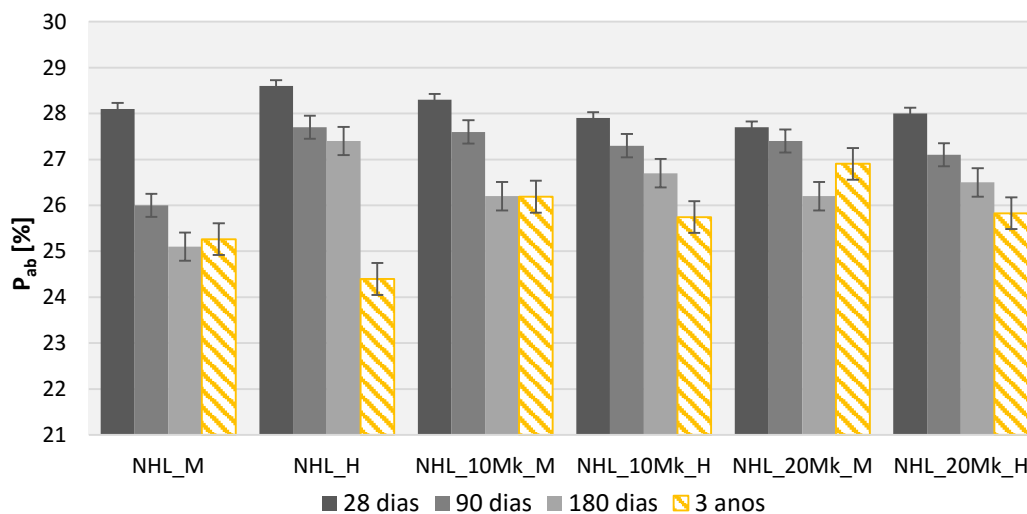


Figura 5.6 – Evolução da porosidade aberta de todas as argamassas até aos 3 anos de idade

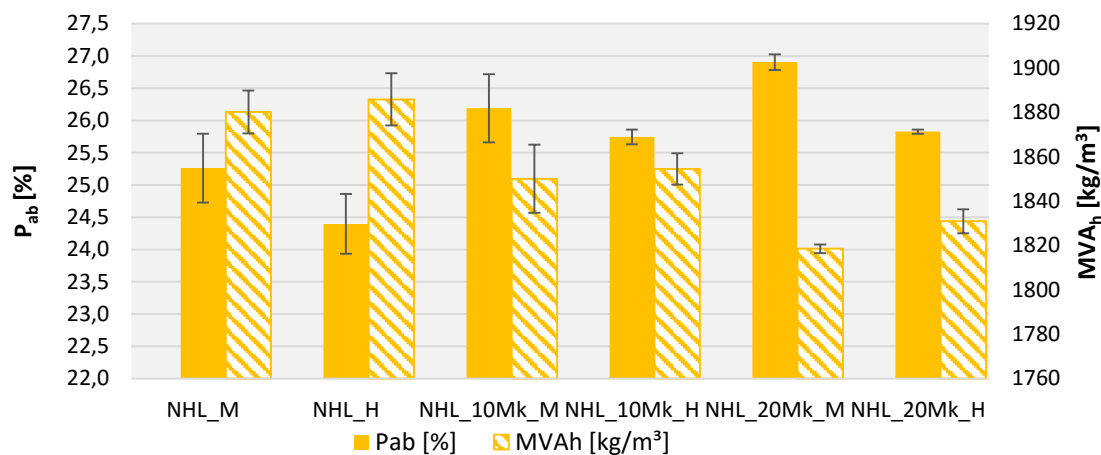


Figura 5.7 – Porosidade aberta vs MVA_h – argamassas com 3 anos de idade

Fazendo um breve resumo das características analisadas pode-se afirmar que, apesar do aumento do teor de Mk nas argamassas fazer aumentar a porosidade aberta e consequentemente reduzir a MVA, estas não influenciam negativamente a R_c que continua a aumentar com o aumento do teor de Mk, contrariando o que seria expectável. De forma a justificar estas contradições vai-se estudar o que acontece ao nível da porosidade no interior da argamassa com recurso à MIP. O resultado do ensaio MIP das argamassas com 3 anos de idade ilustra-se na Figura 5.8 sendo possível retirar conclusões bastante interessantes. No que toca às argamassas de referência, é possível observar que a grande maioria dos poros se situa entre os 0,5 e 3µm e que esse mesmo intervalo se vai deslocando para valores inferiores à medida que se aumenta o teor de Mk. Com recurso à Figura 5.9 fica bem evidente que o aumento de Mk, apesar de aumentar a P_{ab}, reduz bastante a percentagem de poros com diâmetros superiores a 1µm, aumentando ainda a percentagem de poros inferiores a 0,1µm.

Esta redução do diâmetro médio dos poros como consequência do aumento do teor de Mk presente nas argamassas pode explicar o aumento das R_c apesar do aumento da P_{ab} pelo facto de, apesar de existirem mais poros, esses serem de menores dimensões, formando uma estrutura mais homogénea, complementando assim as informações dadas pelo estudo de KALAGARI *et al.* (2014) onde em argamassas de NHL com e sem adição de pozolanas, o aumento da porosidade aberta e o aumento do raio médio dos poros levam a uma redução acentuada das propriedades mecânicas.

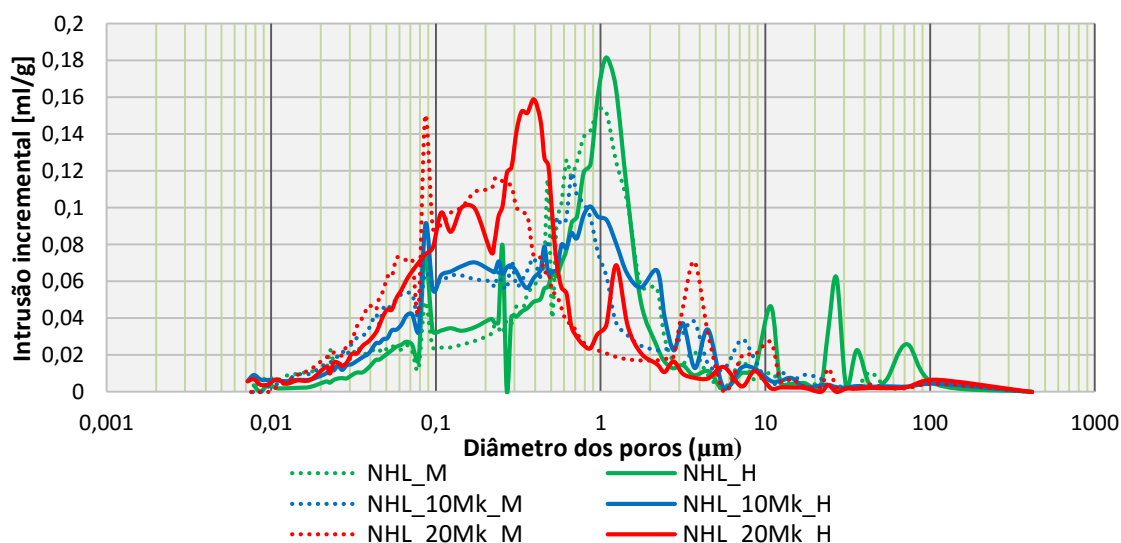


Figura 5.8 – Porosimetria de mercurio das argamassas com 3 anos de idade

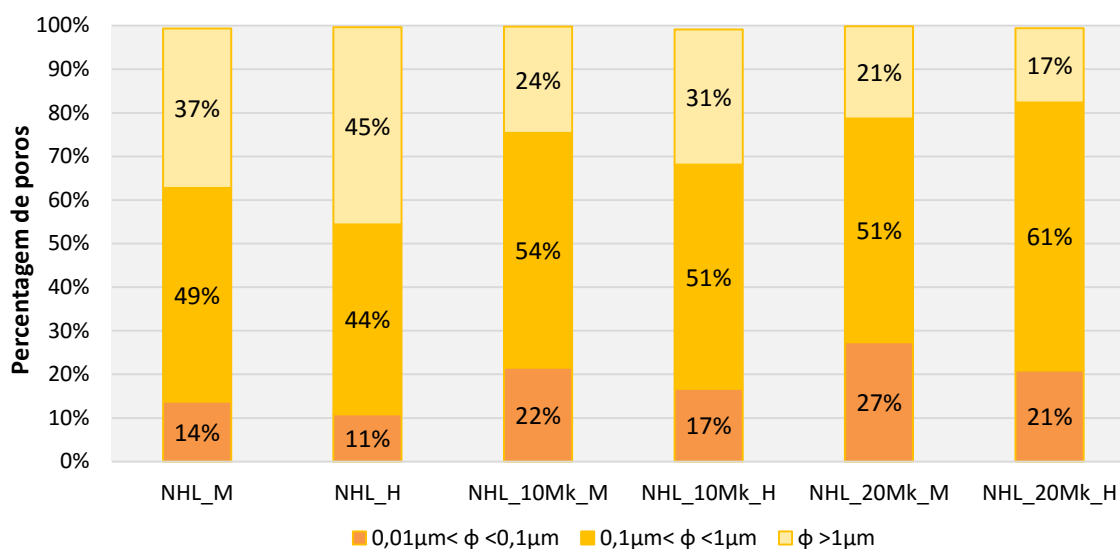


Figura 5.9 - Distribuição dos poros segundo os intervalos mais relevantes

5.3 Comportamento face à ação da água

Sabe-se, à partida, que o comportamento das argamassas face à ação da água depende sobretudo da sua estrutura porosa interna. Através da relação entre a capilaridade, P_{ab} e diâmetro dos poros será possível verificar a validade dos resultados obtidos.

Na Figura 5.10 é possível observar a evolução do coeficiente de capilaridade (CC) de todas as argamassas com o avanço da idade de cura. É possível observar que o valor sofre oscilações de tendência entre os 28 e 180 dias para depois cair para cerca de metade ao fim de 3 anos. É possível constatar ainda que à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas o valor de CC tem tendência a baixar.

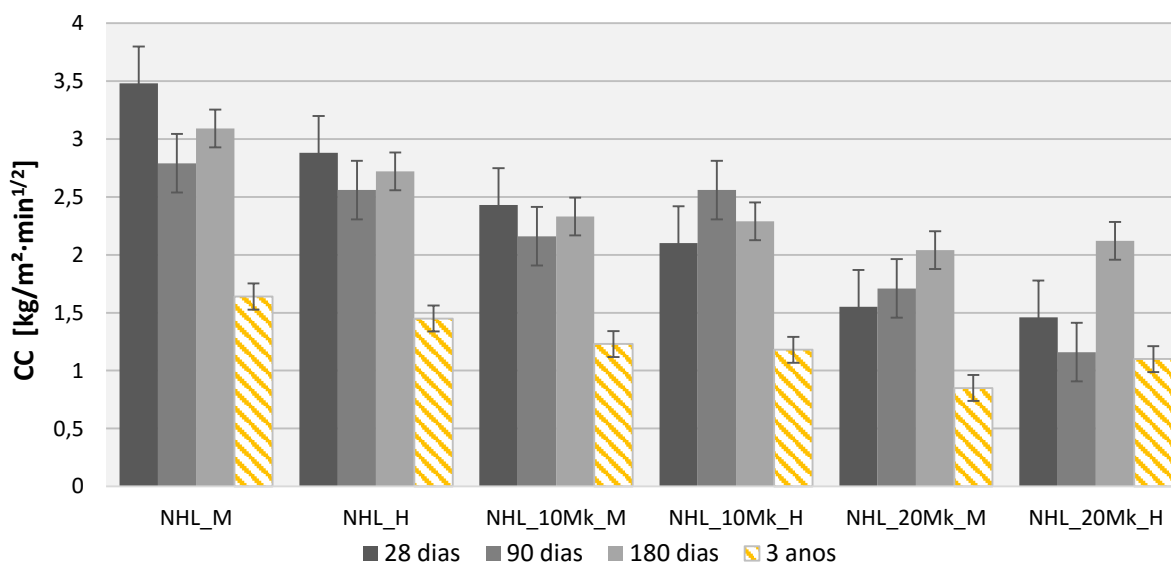


Figura 5.10 – Evolução do CC de todas argamassas em todas as idades.

A Figura 5.11 mostra o CC e a P_{ab} de todas as argamassas com 3 anos de idade. É possível concluir que, à medida que se aumenta o teor de Mk, a P_{ab} tem tendência a aumentar, com conseqüente redução do CC. Na realidade esta conclusão poderá ser totalmente contraditória com o conhecimento atual, pois argamassas menos porosas deveriam ter CC mais reduzidos. No entanto esta questão estará diretamente relacionada com a distribuição porosimétrica e forma dos poros. A fim de se investigar a questão vai-se analisar os resultados da

MIP que, por revelar a distribuição dos poros bem como o seu diâmetro e tortuosidade, pode ser conclusiva, como o foi para justificar as características mecânicas. Como já foi referido anteriormente, por observação da Figura 5.8 e 5.9 a grande maioria dos poros situa-se entre os 0,5 e 3µm e que esse mesmo intervalo de diâmetro médio se vai deslocando para valores inferiores à medida que se aumenta o teor de Mk. Esta redução do diâmetro médio dos poros como consequência do aumento do teor de Mk presente nas argamassas pode explicar a redução progressiva do CC, pois apesar da maior porosidade, as argamassas com adição de Mk apresentam poros com dimensões mais reduzidas, dificultando a absorção de água e a sua passagem pela estrutura interna da argamassa.

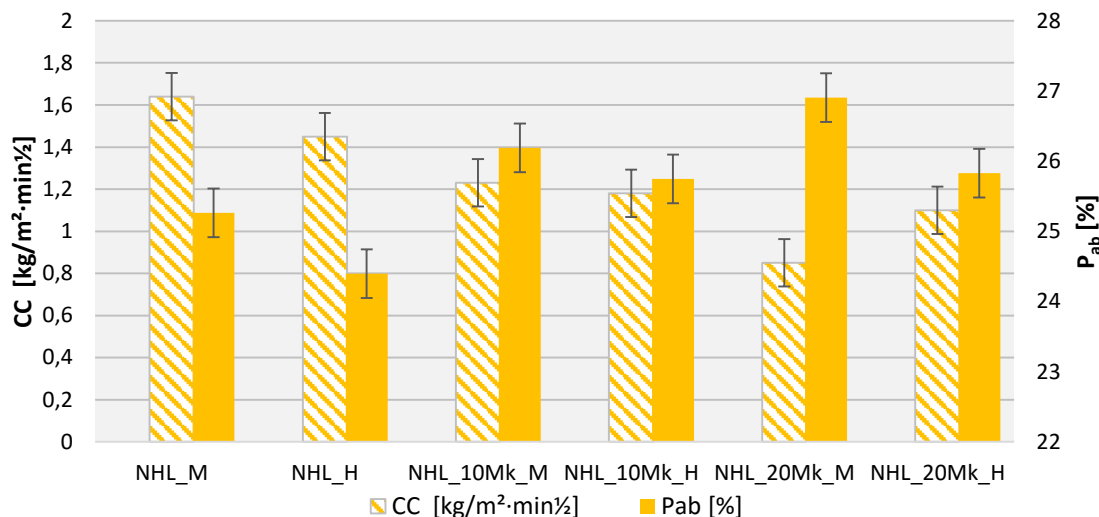


Figura 5.11 – P_{ab} vs CC das argamassas com 3 anos de idade

De maneira a reforçar a ideia anterior recorreu-se ainda ao estudo da tortuosidade da estrutura porosa, dados estes fornecidos pelo ensaio MIP. Segundo AHMAD *et al.* (2005) e PROMENTILLA *et al.* (2009), as características da estrutura porosa dum determinado material, tais como tamanho dos poros, orientação e variação do seu diâmetro podem ser substituídos por um único parâmetro adimensional denominado tortuosidade. A tortuosidade geralmente é definida como o quadrado da razão entre o caminho médio efetivo (L_e) de uma partícula de fluido, para o seu caminho correspondente linear mais curto (L), tal como indica a equação 5.1.

$$\tau = (L_e/L)^2 > 1 \quad (5.1)$$

A Figura 5.12 mostra a evolução da tortuosidade à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas, sendo possível observar que o aumento de Mk resulta num aumento quase linear da tortuosidade da estrutura dos poros. Assim às argamassas com Mk correspondem os poros com maior tortuosidade, o que de certa forma ajuda a compreender a redução dos valores dos CC. Com efeito, à medida que o teor de Mk aumenta, a porosidade aberta aumenta, o diâmetro médio dos poros diminui e a tortuosidade da estrutura porosa aumenta, o que significa que este aumento da “sinuosidade” dificulta a absorção capilar de água, reduzindo assim o valor dos CC.

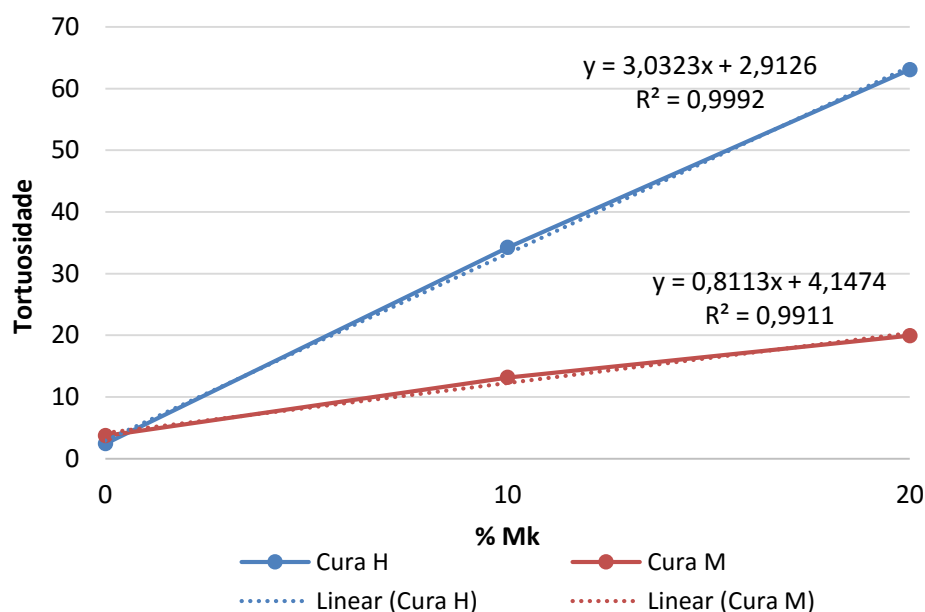


Figura 5.12 – Variação da tortuosidade com o aumento do teor de metacaulino

5.4 Evolução da composição mineralógica

Na Figura 5.13 estão representados os registos DRX de todas as argamassas com 3 anos de idade que estiveram sujeitas à cura H. Começando por analisar a evolução das argamassas de referência NHL presentes na Figura 5.13a), é possível observar que o número de contagens de portlandite (P) vai-se reduzindo ao longo do tempo e que aos 3 anos já não é visível indicando que a carbonatação está completa. Em simultâneo observa-se que o número de contagens de calcite (C) aumenta progressivamente até atingir o seu valor máximo aos 3 anos, sendo possível admitir que parte da portlandite que desapareceu foi utilizada nas reações de carbonatação que resultam em calcite. Deteta-se a presença de monocarboaluminatos (M) em todas as idades e entre os compostos que foram detetados aos 180 dias, mas que desapareceram ao fim de 3 anos estão a etringite (E) e a larnite (L).

Analisando as argamassas com 10% de substituição de NHL por Mk, presentes na Figura 5.13b), observa-se, aos 28 dias, elevadas quantidades de monocarboaluminatos e alguma quantidade de hidrocalumite (Hc) resultantes da presença de aluminatos provenientes do Mk e que por serem compostos instáveis se tendem a extinguir, ou ainda permanecem em pequenas quantidades aos 3 anos. Observa-se também uma redução considerável de contagens de portlandite aos 28 dias devido à menor quantidade de NHL presente na argamassa, tendendo a diminuir a sua concentração, tal como a larnite, até se extinguirem aos 3 anos de idade; dão então lugar a compostos como a calcite ou a vaterite (V) que aumentam gradualmente a sua concentração até aos 3 anos. Verifica-se assim que aos 3 anos de cura, as reações de carbonatação, pozolânicas e de hidratação estão concluídas.

Na Figura 5.13c) observa-se a o registo DRX das argamassas NHL_20Mk_H com 3 anos de idade. À semelhança do que foi observado para a argamassa NHL_10Mk_H, há uma diminuição acentuada, com a idade, dos compostos hidratados – monocarboaluminato e hidrocalumite, compostos esses inexistentes nas argamassas com 3 anos de idade. Por outro lado é visível que existe um consumo muito nítido de portlandite, composto esse que deixa de ser visível aos 90 dias. Este facto associado à reação de hidratação que já não é

visível aos 180 dias é indicativo que as reações de hidratação, pozolânicas e de carbonatação estavam concluídas nesta data. Contudo, o desaparecimento aos 3 anos dos compostos hidratados atrás mencionados é consentâneo com uma diminuição das resistências mecânicas, algo que só se verifica na resistência à tração por flexão.

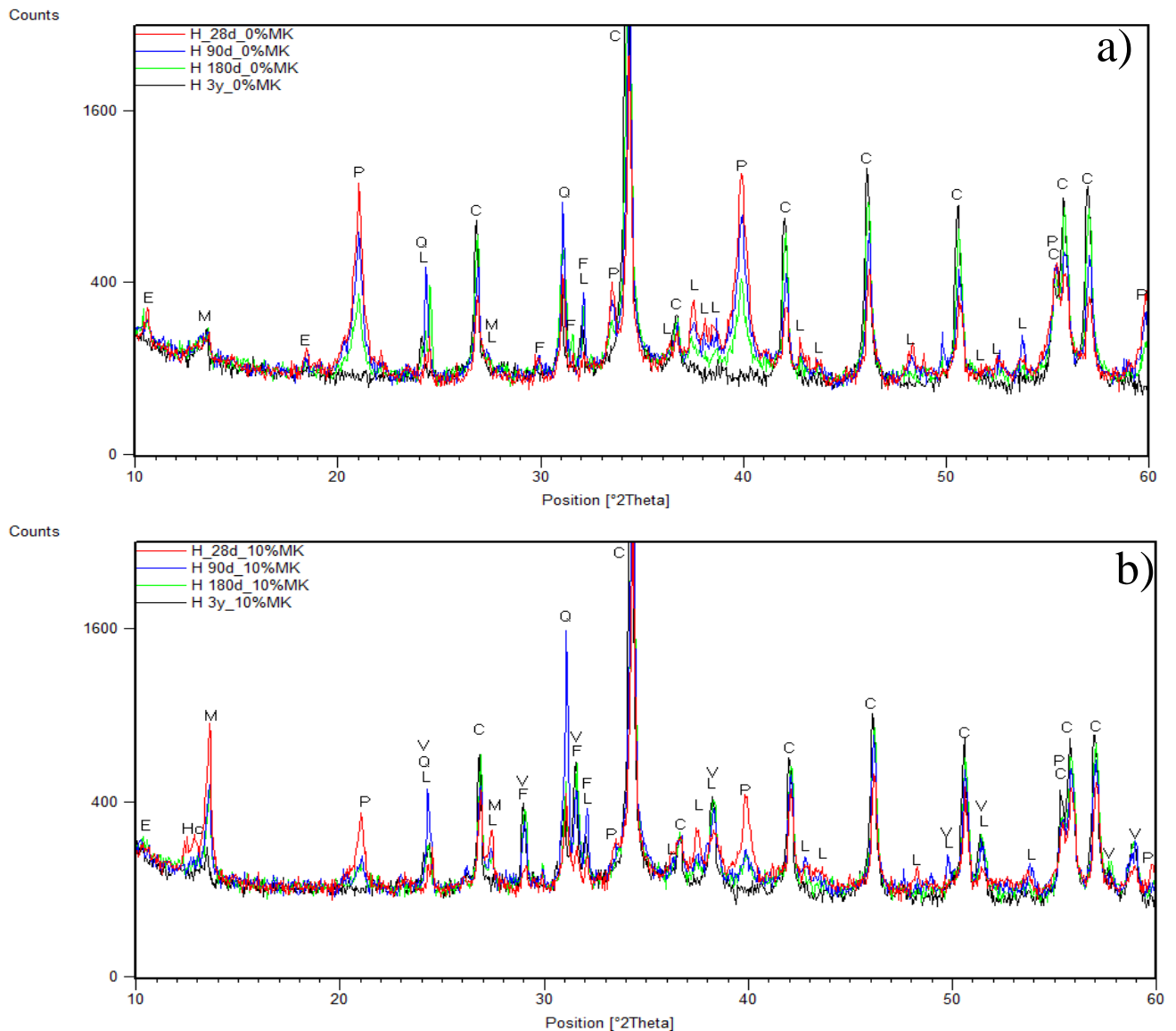


Figura 5.13 – Registos DRX das argamassas dos 28 dias até 3 anos de idade – cura H

Notação: E – Etringite; Hc – Hidrocalumite; M – Monocarboaluminato; P- Portlandite; F – Feldspatos; V – Vaterite;
L – Larnite; Q – Quartzo; F – Feldspatos; C – Calcite.

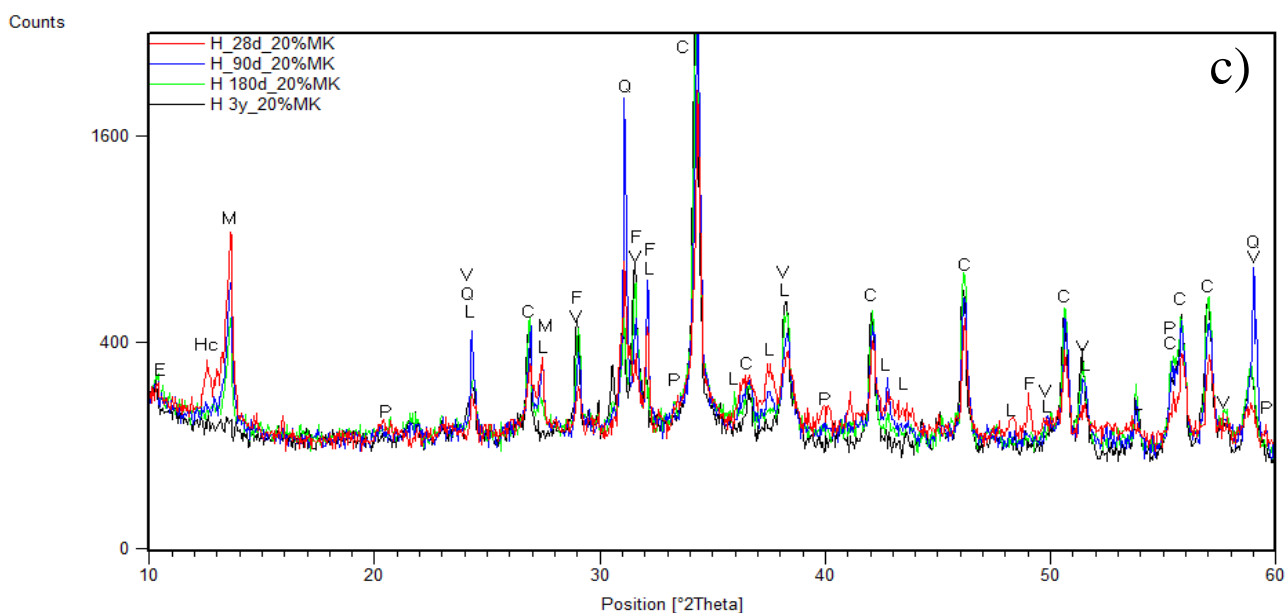


Figura 5.13 – Registos DRX das argamassas dos 28 dias até 3 anos de idade – cura H

Notação: E – Etringite; Hc – Hidrocalumite; M – Monocarboaluminato; P- Portlandite; F – Feldspatos; V – Vaterite; L – Larnite; Q – Quartzo; F – Feldspatos; C – Calcite. (Cont.)

Na Figura 5.14 estão representados os registos DRX de todas as argamassas com 3 anos de idade que estiveram sujeitas à cura M. Começando a análise pelas argamassas de referência (NHL) é possível observar, na Figura 5.14a), que a evolução com a idade na cura marítima faz notar uma diminuição, ao longo do tempo, dos compostos hidratados, monocarboaluminato e hidrocalumite, acompanhados pela portlandite e pela larnite, observando-se em sentido inverso um aumento da concentração de calcite. Pode-se assumir assim que aos 3 anos não existe cal para carbonatar nem por hidratar (término das reações). O facto de ter ocorrido uma diminuição na proporção dos compostos hidratados coincide com uma diminuição da resistência mecânica ao longo do tempo, algo que foi verificado pelos ensaios mecânicos.

Analisando as argamassas com 10% de substituição de Mk, visíveis na Figura 5.14b) é possível observar, muito à semelhança do que acontecia na mesma argamassa na cura H, que existe uma grande concentração de compostos hidratados (M e Hc) aos 28 dias e que vão desaparecendo ao longo do tempo. Observa-se também uma concentração inicial muito menor de portlandite que também acaba por se extinguir aos 3 anos. Conclui-se assim que não existe cal por hidratar nem carbonatar, e que o facto de ter ocorrido uma extinção dos compostos hidratados de monocarboaluminato e hidrocalumite provoca uma diminuição da resistência mecânica ao longo do tempo, algo verificado pelos ensaios mecânicos.

Pela observação da Figura 5.14c), que mostra as argamassas com 20% de Mk na sua constituição, é possível concluir que nestas argamassas sujeitas à cura M, os aspetos observados são semelhantes aos observados para a cura H, sendo apenas de salientar a menor proporção de compostos hidratados visivelmente formados e que também se mostram ser instáveis.

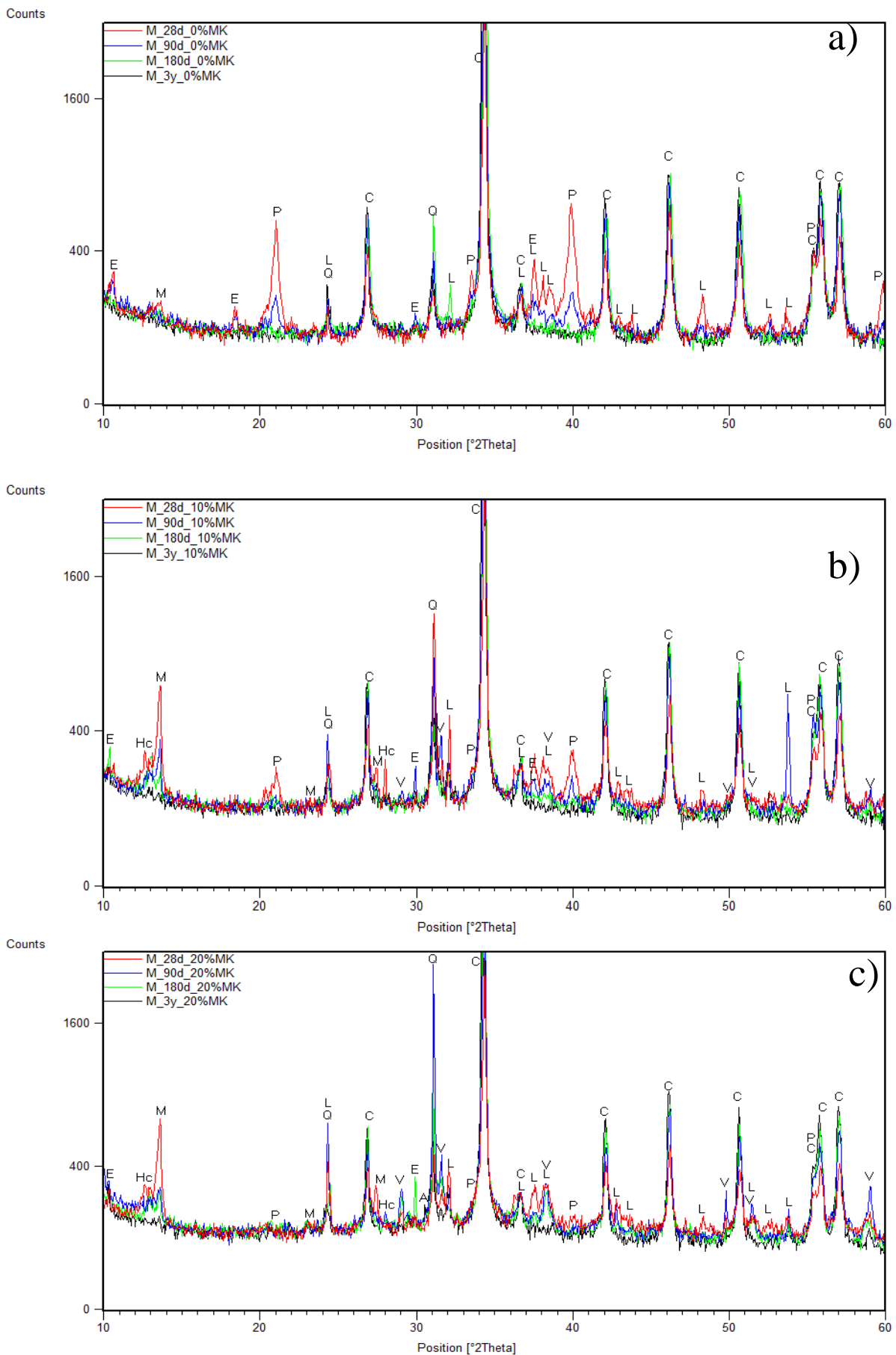


Figura 5.14 – Registos DRX das argamassas com 28 dias até 3 anos de idade – cura M

Notação: E – Etringite; Hc – Hidrocalumite; M – Monocarboaluminato; P- Portlandite; V – Vaterite; A – Aragonite; L – Larnite; Q – Quartzo; F – Feldspatos; C – Calcite.

Os compostos pozolânicos, como a hidrocalumite ou o monocarboaluminato, presentes em maiores quantidades nas argamassas com 10% de Mk e, sobretudo, nas com 20% de Mk, são os responsáveis pelas elevadas resistências mecânicas das argamassas nos períodos mais precoces da cura. Apesar desse aspeto inicial bastante positivo, a instabilidade desses compostos hidratados tem implicações negativas ao nível das resistências mecânicas a longo prazo, o que pode justificar a sua redução ao longo do tempo. Esses compostos instáveis podem justificar de certa forma a evolução da porosidade aberta, que aumenta à medida que se aumenta o teor de Mk nas argamassas (Figura 5.7), pois a sua decomposição ao longo do tempo deixa vazios na estrutura, outrora ocupados por esses compostos.

De referir que existem outros produtos resultantes da reação pozolânica, que não sendo cristalinos (silicatos de cálcio hidratados), não são detetáveis por DRX. A formação desses compostos exigiria um aprofundado estudo microestrutural, o qual sai do âmbito da presente dissertação, mas cujo estudo se afigura importante para a compreensão da diminuição de resistências mecânicas que ocorreu ao longo do tempo.

No Quadro 5.3 apresenta-se a evolução do consumo de cal na reação de carbonatação desde os 28 dias até aos 3 anos de cura. É possível concluir que aos 28 dias, à medida que se aumenta o teor de Mk, por substituição com NHL, o consumo de cal consumida na reação de carbonatação diminui, principalmente na cura H. Este facto está associado com o desvio de cal para as reações pozolânicas, que beneficiam da elevada HR, característica da cura H. Pode-se ainda concluir que a reação de carbonatação está praticamente completa aos 90 dias em todas as argamassas à exceção da NHL_20Mk da cura H, pois o consumo de cal consumido varia muito pouco em comparação com os 180 dias.

Quadro 5.2 – Consumo de cal na reação de carbonatação ao longo do tempo

Argamassa	Consumo de cal na R. Carbonatação [%]			
	28 dias	90 dias	180 dias	3 anos
NHL_M	72	89	86	100
NHL_H	80	83	90	100
NHL_10Mk_M	66	84	87	86
NHL_10Mk_H	56	83	90	92
NHL_20Mk_M	70	90	88	86
NHL_20Mk_H	44	53	86	91

Através da observação dos registos de DRX sabe-se que, se o mais tardar aos 180 dias de cura, as reações químicas implícitas ao endurecimento das argamassas com Mk estão completas, é sensato questionar a necessidade de prolongamento do estudo até aos 3 anos de idade. Com base na evolução das resistências à compressão das argamassas com Mk, sabendo que a quebra nos seus valores dos 90 para os 180 dias é semelhante à quebra dos 180 dias para os 3 anos, para estudos futuros parece que será suficiente prolongar o estudo até aos 365 dias ou 1 ano e meio no máximo e, desta forma, reduzir o período de tempo em novos estudos.

5.5 Resistência aos sais da água do mar

Os resultados obtidos no ensaio da resistência aos sais da água do mar mostraram resultados algo contraditórios onde a única conclusão verdadeiramente certa é que a cura H conduz, em todas as argamassas,

a menores perdas de massa. Este facto pode estar relacionado com a redução do diâmetro dos poros. Segundo GULLOTA *et al* (2015), argamassas com maior porosidade total estão relacionadas com maiores perdas de massa em ensaios de resistência aos sais. Isto porque, segundo o autor, a elevada porosidade total pode providenciar o espaço necessário para a acumulação de sais. Nesse mesmo estudo o autor refere que o tamanho médio dos poros não afeta significativamente a quantidade de sais absorvidos durante o estado inicial nem o dano total provocado. Por outro lado, uma elevada percentagem de poros inferiores a $0.01\mu\text{m}$ está diretamente relacionada com maiores danos provocados nas amostras.

Na presente dissertação, a argamassa mais porosa é a NHL_20Mk e que acaba por ter um comportamento aos sais bastante bom, juntamente com a argamassa menos porosa, a NHL. Em sentido contrário, a argamassa NHL_10Mk revela o pior comportamento, o que ocorreu também no estudo realizado por GRILO (2013) não com água do mar mas com solução de sulfato de sódio. Para além da perda de massa, as argamassas com 10% de Mk apresentaram uma rotura brusca no seio dos respetivos provetes, o que parece indiciar a ocorrência de uma reação química expansiva. Todas as argamassas estudadas revelaram percentagens inferiores a 1% de poros com diâmetros menores que $0.01\mu\text{m}$.

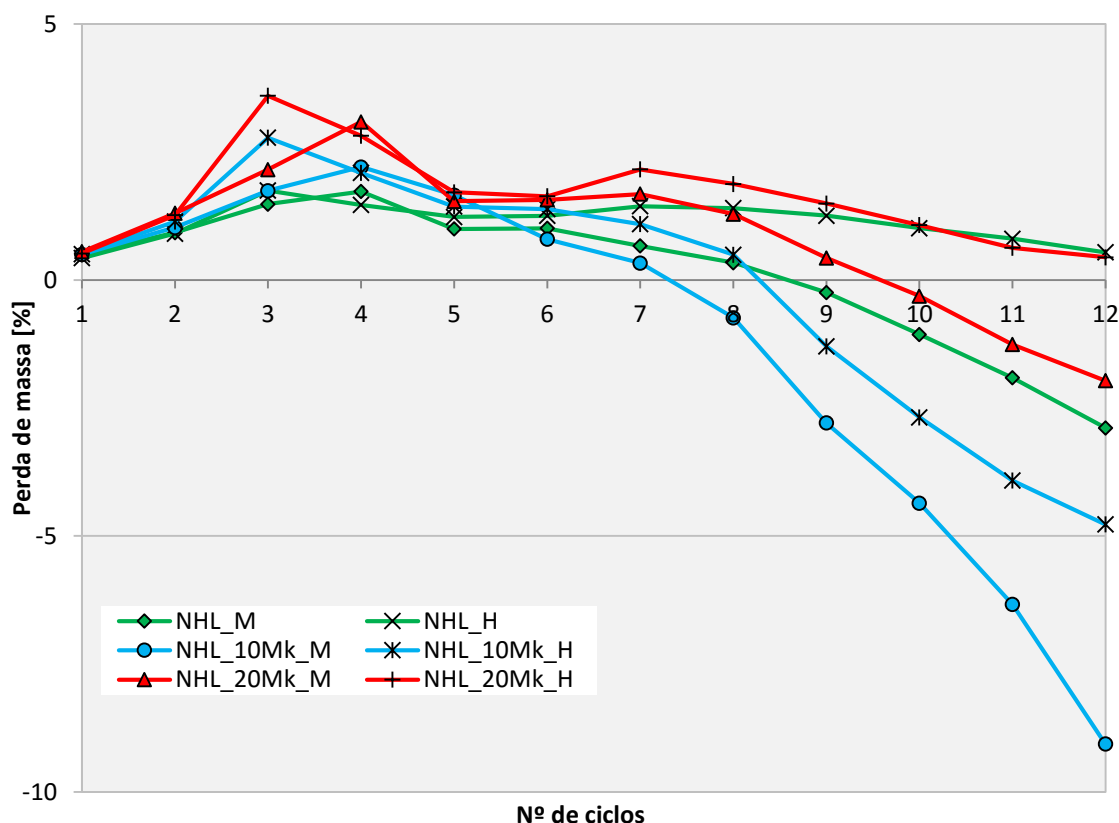


Figura 5.15 - Resistência aos sais da água do mar - Argamassas após 3 anos de cura marítima e humida

5.6 Evolução das características das argamassas com o aumento do teor de Mk

Para assinalar a evolução das características das argamassas à medida que se procede à substituição de Mk por NHL, apresenta-se o Quadro 5.5, onde se selecionaram apenas os ensaios considerados mais relevantes para a sua caracterização. Neste quadro o objetivo não é quantificar a evolução, mas sim dar a conhecer, de

uma forma mais intuitiva, qual o benefício, ou não, que a substituição de NHL por Mk produz em termos práticos nos resultados dos ensaios. Deste ponto em diante, a substituição de NHL por Mk passa a designar-se apenas por “substituição” de forma a facilitar a leitura e para não se tornar demasiado repetitivo.

Para se poder afirmar o benefício, ou não, da substituição é necessário definir os intervalos de aplicabilidade das argamassas para os parâmetros estudados. Como não existe bibliografia disponível sobre argamassas com 3 anos de idade, ou semelhante, que possa servir de guia, escolheu-se o trabalho realizado por VEIGA *et al* (2010) que estabelece os requisitos para as características mecânicas aos 90 dias das argamassas para edifícios antigos, sejam elas para aplicação em rebocos (exterior ou interior) ou para o refechamento de juntas (Quadro 5.4). Ainda assim é importante referir que o objetivo não é garantir que os intervalos sugeridos por VEIGA *et al* (2010) são cumpridos mas sim verificar se a tendência dos valores das argamassas com Mk se aproximam desses valores ou se, em último caso, acabam por cumprir os requisitos. No Quadro 5.5 o fundo verde significa efeito benéfico, o vermelho significa efeito prejudicial e o amarelo significa efeito variável.

É possível observar que a substituição faz decrescer o valor da condutibilidade térmica (λ) de quase todas as argamassas, à exceção da argamassa NHL_20Mk da cura M, podendo afirmar-se assim que esta tem uma influência positiva nas argamassas, de um modo geral. A redução do valor da condutibilidade térmica está associada ao facto do aumento do teor da substituição resultar no respetivo aumento da porosidade aberta como já tinha sido constatado anteriormente. No entanto, a influência será muito reduzida face aos tipos de aplicação destas argamassas, e nomeadamente das respetivas espessuras.

Em termos de módulo de elasticidade dinâmico (E_{din}) observa-se que os seus valores decrescem com a substituição. Tomando como ponto de partida os valores do Quadro 5.4 conclui-se que a substituição tem um efeito positivo em todas as argamassas tornando-as menos rígidas.

Em relação à resistência à tração (R_t) observa-se que a substituição faz reduzir os seus valores em todas as argamassas. Essa redução pode tornar as argamassas mais compatíveis com aplicações em edifícios antigos ou seja, mais perto da gama apresentada por Veiga *et al* (2010). Por outro lado e particularmente o decréscimo de R_t pode ser pouco benéfico tendo em conta a suscetibilidade à fendilhação destas argamassas, face a deformações do suporte.

Em termos de resistência à compressão por flexão (R_c) é possível observar que os valores das argamassas de referência se encontravam dentro dos intervalos do Quadro 5.4, e que a substituição aumenta esses valores tirando-os do intervalo de aplicabilidade, revelando o seu efeito prejudicial.

No que toca ao coeficiente de capilaridade (CC) é possível observar que os seus valores decrescem em todas as argamassas com a substituição. O decréscimo dos valores dos CC em todas as argamassas revela que a substituição tem uma contribuição bastante positiva em relação a este parâmetro, pois à exceção da argamassa NHL_20Mk da cura M, todos valores passam a pertencer ao intervalo determinado pelo Quadro 5.4.

O parâmetro de secagem D1 aumenta o seu valor com o aumento do teor de substituição, o que é positivo pois resulta numa primeira fase de secagem mais rápida, tal como o parâmetro D2, correspondente à segunda fase de secagem que, no geral, também aumenta com o teor de substituição, com exceção da argamassa NHL_20Mk da cura M.

Em relação ao índice de secagem (IS) observa-se uma flutuação dos valores com a substituição. Neste caso não são definidos valores ótimos, mas sabe-se à partida que quanto maior for o valor de IS, melhor será

a capacidade de secagem total da argamassa, o que é desejável. Apesar das pequenas variações dos valores deste parâmetro, o teor de substituição de 10% Mk resulta num decréscimo, sendo que o teor de 20% Mk resulta num aumento do valor de IS. Sendo o IS revelador da capacidade de secagem total, interessa realçar que se dá maior importância aos parâmetros D1 e D2 por caracterizarem melhor a capacidade de secagem da argamassa.

Em relação à estrutura porosa das argamassas, pode-se observar no Quadro 5.5 que a porosidade aberta determinada por método hidrostático (P_{ab}) aumenta em todas as argamassas com a substituição. O facto de a porosidade aumentar não significa necessariamente uma consequência negativa, estando essa avaliação sujeita ao tipo de aplicação da argamassa ou à necessidade da sua compatibilidade em casos de aplicações na substituição de argamassas antigas. Por outro lado, o diâmetro médio ($\phi_{méd}$) dos poros diminui com o aumento teor de substituição, sendo essa uma evolução genericamente benéfica para a argamassa por resultar em menores valores de CC e maiores resistências mecânicas, com exceção a eventual resistência ao ataque de sais.

Finalmente, no que toca precisamente à resistência aos sais, é possível observar que apenas a argamassa NHL_20Mk da cura M revelou menor perda de massa, em comparação com as argamassas de NHL, quando sujeita a este ensaio. Assim conclui-se que a substituição de Mk por NHL resulta num pior comportamento aos sais em relação às argamassas de referência sem Mk.

Quadro 5.3 – Requisitos estabelecidos para as características mecânicas das argamassas de substituição (Adaptado de VEIGA *et al*, 2010)

Tipo de Argamassa	Caraterísticas mecânicas aos 90 dias			Comportamento face à água
	R_t [N/mm ²]	R_c [N/mm ²]	E_{din} [N/mm ²]	CC [kg/(m ² .min ^{1/2})]
Reboco Exterior	0,2 - 0,7	0,4 - 2,5	2000 - 5000	<1,5; > 1,0
Reboco Interior	0,2 - 0,7	0,4 - 2,5	2000 - 5000	-
Refechamento Juntas	0,4 - 0,8	0,6 - 3,0	3000 - 6000	<1,5; > 1,0

Quadro 5.4 – Variação dos resultados dos ensaios provocados pela introdução de Mk nas argamassas com 3 anos

Parâmetro do ensaio	Argamassas						Influência Geral
	NHL_M	NHL_10Mk_M	NHL_20Mk_M	NHL_H	NHL_10Mk_H	NHL_20Mk_H	
λ [W/(m.K)]	0,975	↓	↑	0,91	↓	↓	+
E_{din} [MPa]	6216	↓	↓	5866	↓	↓	+
R_t [MPa]	0,93	↓	↓	1,1	↓	↓	+
R_c [MPa]	2,48	↑	↑	2,67	↑	↑	-
CC [kg/m ² .min ^½]	1,64	↓	↓	1,45	↓	↓	+
D1	0,106	↑	↑	0,100	↑	↑	+
D2	1,131	↑	↓	1,111	↑	↑	+
IS [-]	0,293	↓	↑	0,288	↓	↑	+/-
P_{ab} método hidrostático [%]	25,3	↑	↑	24,4	↑	↑	+/-
$\phi_{méd}$ poros	n.d.	↓	↓	n.d.	↓	↓	+/-
Resistência aos sais	n.d.	-	+	n.d.	-	=	-

Notação: (n.d.) – não definido; (+) – influência positiva; (-) – influência negativa; (=) – sem influência; (+/-) – depende; (↑) – aumento; (↓) – redução; (→) – mantém;

5.7 Aplicação das argamassas

Utilizando os valores dos parâmetros mecânicos dados por VEIGA *et al.* (2010) foi possível elaborar a Figura 5.16 e 5.17 onde estão definidos os intervalos de aplicabilidade das argamassas a 90 dias juntamente com os resultados dos ensaios mecânicos e coeficientes de capilaridade realizados às argamassas com 3 anos de idade, respetivamente. Tendo em conta que os valores dos parâmetros mecânicos para rebocos exteriores e interiores dados por VEIGA *et al.* (2010) são iguais, optou por não se fazer distinção entre ambos.

Em termos de R_t é possível observar que as argamassas com Mk se enquadram nos intervalos de aplicabilidade dos rebocos, bem como no refechamento de juntas, ao contrário das argamassas de referência.

No que toca à R_c observa-se precisamente o contrário com as argamassas com Mk a ultrapassarem os limites definidos de aplicabilidade no que toca à aplicação como rebocos e como refechamento de juntas.

Em termos de módulo de elasticidade dinâmico, apenas a argamassa NHL_10MK da cura M se mostra apta para ser aplicada como reboco, sendo que todas, à exceção das NHL da cura M, podem ser aplicáveis como refechamento de juntas.

Por observação da Figura 5.17 conclui-se que grande parte das argamassas estudadas cumprem os requisitos de CC à exceção da NHL e NHL_20 Mk da cura M.

Resumindo e acordo com os valores determinados por VEIGA *et al.* (2010), nenhuma das argamassas estudadas cumpre todos os requisitos necessários para qualquer um dos tipos de aplicações.

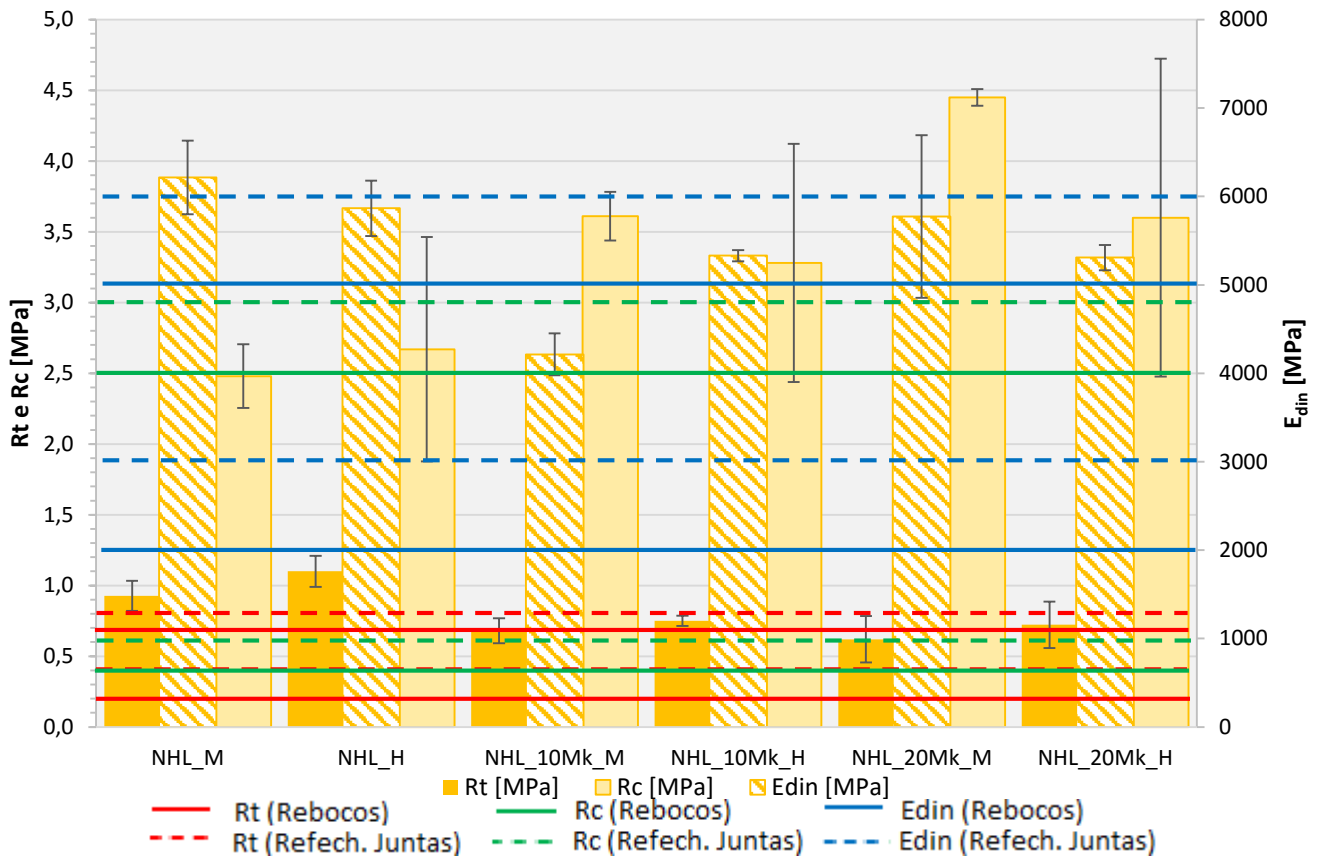


Figura 5.16 – Intervalos de aplicação das argamassas segundo VEIGA *et al.* (2010) – Parâmetros mecânicos

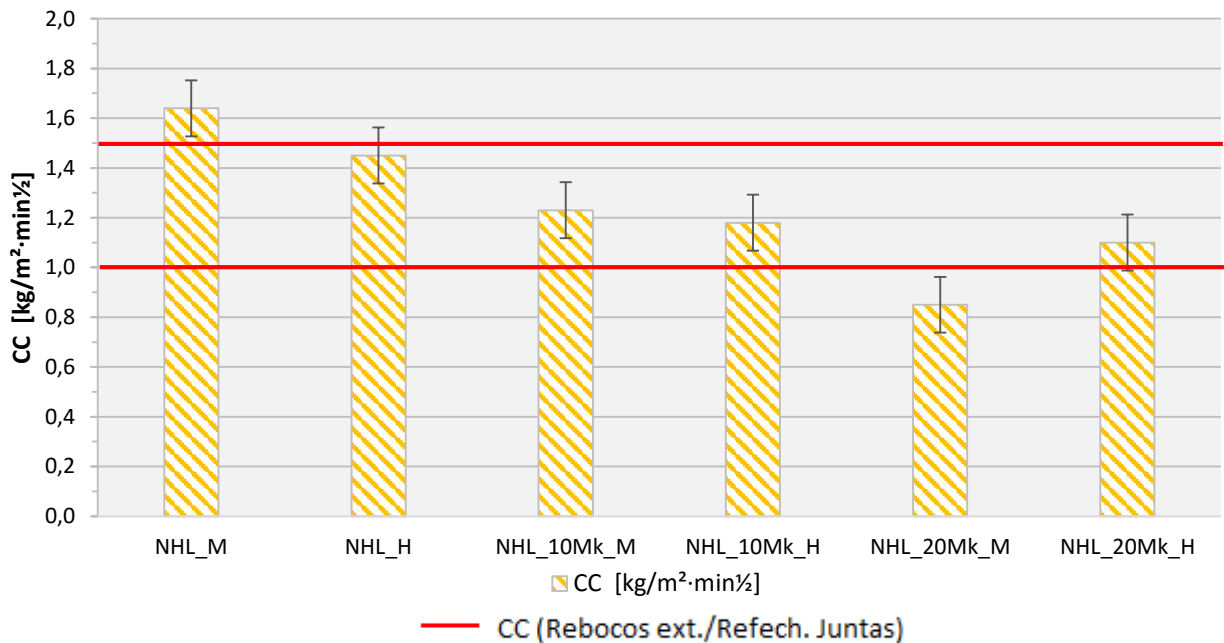


Figura 5.17 - Intervalos de aplicação das argamassas segundo VEIGA *et al.* (2010) – Coeficiente de capilaridade

6 CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as considerações finais onde se fará uma avaliação global dos aspetos anteriormente abordados com o intuito de determinar se os objetivos foram plenamente atingidos. Apresentam-se ainda sugestões que o autor achou interessantes para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

De forma a facilitar a leitura as conclusões serão dispostas por grupos de análise.

6.1 Avaliação global

Recorda-se que os objetivos propostos a quando da introdução da presente dissertação eram adquirir um conhecimento mais aprofundado acerca das características de argamassas compostas por cal hidráulica natural NHL3.5 de fabrico nacional, avaliar a influência de substituições percentuais de massa de ligante por Mk e ainda a influência da cura, em argamassas com 3 anos de idade. Pretendendo-se também verificar a adequabilidade destas para aplicação em conservação e reabilitação de rebocos ou refechamento de juntas em edifícios antigos ou mais recentes. Para avaliar o comportamento das argamassas foram analisadas as suas características físico-mecânicas, complementadas por estudos químicos e microestruturais.

6.1.1 Relativamente à realização dos ensaios

Os ensaios foram realizados sobre provetes com 3 anos de idade constituídos por três argamassas diferentes, NHL, NHL_10Mk e NHL_20Mk, todas argamassas de NHL3.5 e com substituição de ligante por Mk, em teores de 0, 10 e 20%, respetivamente.

A esmagadora maioria dos ensaios foi realizada sobre três provetes de cada tipo de argamassa, previamente sujeitos a cura M ou H, à exceção do ensaio de porosimetria de mercúrio que apenas se realizou a uma amostra de cada argamassa/cura e dos ensaios de caracterização mineralógica, cuja análise se realizou sobre uma mistura do material disponível de cada argamassa/cura.

A realização dos ensaios obedeceu a todas as especificações indicadas e, sempre que possível recorrendo às normas existentes ou procedimentos considerados adequados. Não foram registados quaisquer tipos de anomalias durante a sua realização, sendo que os resultados obtidos se enquadram nos intervalos de valores esperados.

6.1.2 Relativamente aos resultados experimentais obtidos

No que toca ao comportamento mecânico das argamassas realizaram-se ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por flexão e módulo de elasticidade dinâmico. No geral, a substituição de NHL por Mk tem efeitos opostos sobre as resistências mecânicas pois enquanto faz aumentar os valores das resistências à compressão, verifica-se um decréscimo dos valores das resistências à tração por flexão e do MED. No ensaio de R_c a cura M apresenta os valores mais elevados nas argamassas com Mk, ao passo que no ensaio de R_t os valores mais elevados são obtidos pelas argamassas da cura H. No entanto, em ambos os ensaios fica claro que o aumento do teor de substituição de 10 para 20% de Mk não resulta num aumento/redução relevante dos valores das resistências. No ensaio do MED a cura parece não influenciar os valores obtidos. Dessa forma o teor máximo ótimo de Mk neste tipo de argamassas será com toda a certeza inferior a 20%.

Para o estudo da estrutura porosa da argamassa realizaram-se os ensaios de massa volúmica aparente e porosidade aberta por método hidrostático assim como porosimetria por intrusão de mercúrio, concluindo-se que quanto maior o teor de substituição de NHL por Mk, maior será a porosidade aberta e por consequência menor serão as respetivas MVA_h . A cura H favorece a redução da P_{as} em todas as argamassas e consequente aumento da MVA_h . Apesar deste aumento de P_{ab} , com o aumento do teor de Mk, estas argamassas revelam-se com uma estrutura porosa mais homogênea, com redução da dimensão dos diâmetros máximos e médios dos poros.

O comportamento das argamassas face à água foi avaliado recorrendo ao ensaio de absorção de água por capilaridade, através dos parâmetros CC e VA, e o ensaio de secagem, através dos parâmetros D1, D2 e IS. As argamassas com Mk na sua constituição são as que possuem menores valores de CC, com destaque para as NHL_20Mk, sendo que os valores de VA são mais elevados nas argamassas de Mk, não havendo distinção entre os valores das argamassas com 10 e 20% de teor de substituição de Mk. A cura parece não influenciar os resultados obtidos. Em relação aos parâmetros de secagem D1 e D2, ambas as curas apresentam valores muito semelhantes, com os valores mais elevados a pertencerem às argamassas NHL_10Mk. Os valores de IS são semelhantes em todas as argamassas e curas.

Relativamente aos ensaios mineralógicos, os registos de DRX mostram que em termos gerais as argamassas apresentam compostos mineralógicos muitos semelhantes entre si e nas mesmas quantidades, sendo o composto predominante a calcite. Existem vestígios de compostos hidratados como o monocarboaluminato ou hidrocalumite nas argamassas com Mk, sendo que não se deteta a presença de portlandite, indicando o término das reações de hidratação, carbonatação e pozolânicas.

O ensaio ATG revelou que aos 3 anos já não existe cal livre por reagir em todas as argamassas, sendo que as argamassas NHL_10Mk e NHL_20Mk apresentam a mesma percentagem de cal consumida para a reação de carbonatação aos 3 anos, realçando o facto de que o aumento do teor de Mk não implica um aumento da cal desviada para a reação pozolânica. A cura H favorece ligeiramente o aumento do consumo de cal por parte da reação de carbonatação e isto está relacionado com o facto da elevada humidade relativa, característica dessa cura, favorecer essa reação.

O ensaio de resistência aos sais realizado com água do mar foi sugerido nos desenvolvimentos futuros de GRILO (2013) e realizado neste estudo. Os resultados são algo contraditórios e muito semelhantes aos obtidos por GRILO (2013) com solução de sulfato de sódio, no qual as argamassas NHL_10Mk revelaram o pior desempenho. Realça-se apenas o facto das argamassas da cura H corresponderem a menores perdas de massa.

6.1.3 Relativamente à influência da introdução de Mk

De um modo geral, com base exclusivamente nos resultados obtidos acerca das características das argamassas com 3 anos de idade, é possível afirmar que a introdução de Mk, por substituição com teores de 10 e 20% de NHL, tem um efeito benéfico nas argamassas. Todas as características estudadas melhoraram consideravelmente com a introdução de Mk à exceção do ensaio de resistência à tração por flexão no qual, todas as argamassas com Mk revelam valores inferiores aos das argamassas de referência, e do ensaio de resistência aos sais da água do mar, além do índice de secagem nas argamassas com 10% de Mk.

No que toca à evolução das características, dos 28 dias para os 3 anos de cura, é possível admitir que a introdução do Mk na constituição das argamassas dá um excelente impulso inicial, até aos 90 dias, em termos de resistências mecânicas o que é bastante benéfico no caso de rebocos exteriores e em ambientes muito húmidos. Este impulso inicial deve-se sobretudo ao rápido desenrolar das reações pozolânicas que formam compostos como hidrocalumite e monocarboaluminatos, responsáveis pelo rápido aumento das resistências mecânicas. No entanto dos 90 para os 180 dias algumas resistências sofrem ligeiras quebras, tendência que se manteve para os 3 anos e com quebras acentuadas em alguns casos para cerca de metade da resistência aos 90 dias. O recurso aos registos de DRX permitem relacionar a tendência decrescente das resistências com a instabilidade dos compostos pozolânicos formados, que enfraquecem a estrutura porosa e consequentemente reduzem as resistências mecânicas.

O facto do estudo se ter prolongado para além dos 180 dias foi essencial para perceber o desenvolvimento de algumas características das argamassas. Deste ponto de vista é essencial perceber que o não prolongamento do estudo nunca teria possibilitado a observação dos efeitos negativos que a instabilidade dos compostos pozolânicos teria em termos de resistências mecânicas e módulo de elasticidade a idades mais avançadas relativamente às que são normalmente analisadas em estudos correntes.

6.1.4 Relativamente à influência do tipo de cura

De um modo geral, pode-se admitir que a cura marítima, que decorreu no Guincho (Cascais) durante grande parte do ano apresenta características algo similares à cura húmida realizada em laboratório, uma vez que os resultados obtidos nos ensaios de caracterização das argamassas com 3 anos de idade não se revelaram muito distintos. De qualquer maneira fica evidente que curas húmidas favorecem o desenvolvimento da estrutura interna das argamassas e que esta tem uma grande influência nas suas características mecânicas e ao nível do comportamento face à água.

6.1.5 Relativamente ao tipo de aplicação

Tendo em conta apenas os valores das argamassas com 3 anos de idade e tendo como base os valores apresentados por VEIGA *et al*, (2010) é possível afirmar que nenhuma das argamassas estudadas cumpre todos os requisitos necessários para poder ser aplicada em qualquer dos casos vistos anteriormente. Apesar desta afirmação existe a consciência que os valores determinados por VEIGA *et al*, (2010) são meramente representativos e que a diferença de idades entre estudos não permite uma comparação direta. Além disso, mesmo nos ensaios onde os requisitos não foram cumpridos é possível observar que esses não diferem muito dos intervalos ótimos o que poderia validar a sua aplicação tanto para rebocos como para refechamento de juntas.

A ausência de sais solúveis e a uniforme estrutura porosa interna são características das argamassas de NHL com Mk, resultando em argamassas com um comportamento face à água aceitável, bem como resistências mecânicas adequadas e uma boa deformabilidade quando em comparação com argamassas com cimento de Portland.

A introdução do Mk na constituição das argamassas acaba por conferir elevadas resistências mecânicas iniciais atribuindo à argamassa características favoráveis para aplicação em condições mais adversas como a

aplicação durante as épocas de inverno. Apesar disso não é recomendável a aplicação destas argamassas em regiões costeiras devido ao seu fraco desempenho quando em contacto com ambientes salinos.

A utilização destas argamassas como rebocos em construção nova não pode ser descartada pelo facto da substituição de NHL por Mk que é um composto económica e ambientalmente mais rentável, resultar em argamassas mais apetecíveis nestes termos.

6.2 Desenvolvimentos futuros

De forma a desenvolver o trabalho realizado e como tentativa de suprimir algumas falhas detetadas propõe-se a continuação do estudo segundo os seguintes pressupostos:

- Realização de estudos de caracterização de argamassas semelhantes mas com areia com curva granulométrica otimizada.
- Aplicação das argamassas em suportes reais com espessuras adequadas para avaliação da real suscetibilidade à fendilhação, aderência e permeabilidade à água sobre baixa pressão.
- Realizar uma análise custo-benefício envolvendo aspetos também ambientais e avaliar se a introdução de Mk nas argamassas resulta em argamassas eficientes.
- Realização de estudos mais finos com o objetivo de determinar o teor ideal de substituição de NHL por Mk.
- Avaliar a fiabilidade de prolongamento dos estudos até 1 ano/1 ano e meio em substituição com estudos até 3 anos.
- Aprofundar o estudo microestrutural através de mais ensaios, justificando a instabilidade dos compostos hidratados que levam à redução das resistências mecânicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGGELAKOPOULOU, E.; BAKOLAS, A. & MOROPOULOU, A. (2011). *Properties of lime-metakaolin mortars for the restoration of historic masonries*. Applied Clay Science, volume 53, págs 15–19.
- AHMAD, S.; KALAM AZAD, A.; LOUGHLIN, K. (2005). *A study of permeability and tortuosity of concrete*, In 30th Conference on Our World in Concrete & Structures, 23 - 24 August 2005, Singapore.
- ANGELI, M.; BIGAS, J.-P.; BENAVENTE, D.; MENÉNDEZ, B.; HÉBERT, R. ; DAVID, C. (2007) *Salt crystallization in pores: quantification and estimation of damage*, Environ. Geol. volume 52 (2), págs 205–213.
- ANDREJKOVIČOVÁ, S. *et al* (2013a). *Palygorskite as an admixture to air lime-metakaolin mortars for restoration purposes*. Applied Clay Science, 83-84, págs 368–374.
- ANDREJKOVIČOVÁ, S.; VELOSA, A. L. & ROCHA, F. (2013b). *Air lime-metakaolin-sepiolite mortars for earth based walls*. Construction and Building Materials, volume 44, págs 133–141.
- ARIOGLU, N. & ACUN, S. (2006). *A research about a method for restoration of traditional lime mortars and plasters: A staging system approach*. Building and Environment, volume 41(9), págs 1223–1230.
- ARIZZI, A., CULTRONE, G., BRÜMMER, M., & VILES, H. (2015). *A chemical, morphological and mineralogical study on the interaction between hemp hurds and aerial and natural hydraulic lime particles: Implications for mortar manufacturing*. Construction and Building Materials, volume 75, págs 375–384.
- BORGES, C.; SANTOS SILVA, A.; VEIGA, R.(2013). *Role of aggregates in durability of air lime mortars: Influence of curing conditions*. In 3rd Historic Mortars Conference, 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland (CD).
- CACHIM, P.; LUÍSA, A. & ROCHA, F. (2010). *Effect of Portuguese metakaolin on hydraulic lime concrete using different curing conditions*. Construction and Building Materials, volume 24(1), págs 71–78.
- CARDOSO, D. *et al* (2013). *Influence of curing conditions in lime-metakaolin blended mortars – A mineralogical and mechanical study*. In 3rd Historic Mortars Conference, 11-14 September 2013, Glasgow, Scotland (CD).
- CARDOSO, D. (2013). *Argamassas de cais e metacaulino sujeitas a diferentes condições de cura: evolução das características e dos compostos mineralógicos formados com a idade*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Lisboa, FCT-UNL.
- CASSAGNABÈRE, F.; ESCADEILLAS, G. & MOURET, M. (2009). *Study of the reactivity of cement/metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete*. Construction and Building Materials, volume 23(2), págs 775–784.
- CAZALLA, O.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; SEBASTIAN, E.; CULTRONE, G.; DE LA TORRE, M. (2000). *Aging of lime putty: effects on traditional lime mortar carbonation*. Journal of the American Ceramic Society, volume 83(5), págs 1070–1076.
- CEN (1998/2006). EN 1015-2:1998/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry - Part 2: Bulk sampling of mortars and preparation of test mortars*. Brussels, CEN.
- CEN (1999/2006). EN 1015-11:1999/A1:2006 - *Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*. Brussels, CEN.
- CEN (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*. Brussels, CEN.
- CEN (2010) EN 998-2:2010 – *Specification for mortar for masonry*. Brussels, CEN.
- CEN (2013). EN 16322:2013 - *Conservation of Cultural Heritage - Test methods - Determination of drying proprieties*. Brussels, CEN.

- CIZER, Ö. *et al* (2012). *Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime*. *Journal of Materials Science*, volume 47(16), págs 6151–6165.
- EL-TURKI, A.; BALL, R. J. & ALLEN, G. C. (2007). *The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime*. *Cement and Concrete Research*, volume 37(8), págs 1233–1240.
- FARIA, P.; HENRIQUES, F. & RATO, V. (2008). *Comparative evaluation of lime mortars for architectural conservation*. *Journal of Cultural Heritage*, volume 9, págs 338–346.
- FARIA, P.; SILVA, V. & FLORES-COHEN, I. (2010). *Argamassas de cal hidráulica natural e pozolanas artificiais : avaliação laboratorial*. In 4º Congresso Nacional de Argamassas e ETICS, Coimbra (CD).
- FARIA-RODRIGUES, P. (2009). *Resistance to salts of lime and pozzolan mortars*. RILEM Proceedings pro 067: International RILEM Workshop on Repair Mortars for Historic Masonry, C.Groot (ed), págs.99-110..
- GAMEIRO, A.; SANTOS-SILVA, A.; VEIGA, R. & VELOSA, A. (2012). *Hydration products of lime-metakaolin pastes at ambient temperature with ageing*. *Thermochimica Acta*, volume 535, págs. 36-41.
- GRILO, J. (2013). *Caracterização de argamassas de cal hidráulica natural NHL3.5 de fabrico nacional*. Tese de Mestrado em Engenharia Civil, Lisboa, FCT-UNL.
- GRILO, J.; FARIA, P.; VEIGA, R.; SANTOS SILVA, A.; SILVA, V. & VELOSA, A. (2014a). *New natural hydraulic lime mortars - Physical and microstructural properties in different curing conditions*. *Construction and Building Materials*, volume 54, págs 378–384.
- GRILO, J.; SANTOS SILVA, A.; FARIA, P.; GAMEIRO, A.; VEIGA, R. & VELOSA, A. (2014). *Mechanical and mineralogical properties of natural hydraulic lime-metakaolin mortars in different curing conditions*. *Construction and Building Materials*, volume 51, págs 287–294.
- GRIST, E.; PAINE, K.; HEATH, A.; NORMAN, J. & PINDER, H. (2013). *Compressive strength development of binary and ternary lime – pozzolan mortars*. *Materials and Design*, volume 52, págs 514–523.
- GULOTTA, D.; GOIDANICH, S.; TEDESCHI, C.; NIJLAND, T. & TONIOLO, L. (2013). *Commercial NHL-containing mortars for the preservation of historical architecture. Part 1: Compositional and mechanical characterisation*. *Construction and Building Materials*, volume 38, págs 31–42.
- GULOTTA, D., GOIDANICH, S., TEDESCHI, C., NIJLAND, T. G., & TONIOLO, L. (2015). *Commercial NHL-containing mortars for the preservation of historical architecture. Part 2: Durability to salt decay*. *Construction and Building Materials*, volume 96, págs 198–208.
- HENRIQUES, Fernando - *Comportamento higrotérmico de edifícios*. FCT/UNL, 2011.
- ISEBAERT, A.; VAN PARYS, L.; & CNUDDÉ, V. (2014). *Composition and compatibility requirements of mineral repair mortars for stone - A review*. *Construction and Building Materials*, volume 59, págs 39–50.
- IPQ (2001). NP EN 12370:2001- *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação da resistência à cristalização de sais*. Almada, IPQ.
- IPQ (2002a). NP EN 459-1 – *Cal de construção. Parte 1: definições, especificações e critérios de conformidade*. Almada, IPQ.
- IPQ (2002b). NP EN 1097-3:2002 - *Ensaio das propriedades mecânicas e físicas dos agregados - Parte 3: Determinação da baridade e do volume de vazios*. Almada, IPQ.
- IPQ (2006). NP EN 14146:2006 - *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação do módulo de elasticidade dinâmico (através da medição da frequência de ressonância fundamental)*. Almada, IPQ.

- IPQ (2008). NP EN 1936 – *Métodos de ensaio para pedra natural. Determinação das massas volúmicas real e aparente e das porosidades total e aberta*. Almada, IPQ.
- IPQ (2011). NP EN 459-1 – *Cal de construção. Parte 1: definições, especificações e critérios de conformidade*. Almada, IPQ.
- KALAGRI, A.; KARATASIOS, I. & KILIKOGLU, V. (2014). *The effect of aggregate size and type of binder on microstructure and mechanical properties of NHL mortars*. Construction and Building Materials, volume 53, págs 467–474.
- LANAS, J. & ALVAREZ, J. I. (2003). *Masonry repair lime-based mortars: Factors affecting the mechanical behavior*, volume 33, págs 1867–1876.
- MARAVELAKI-KALAITZAKI, P.; BAKOLAS, A.; KARATASIOS, I. & KILIKOGLU, V. (2005). *Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete*. Cement and Concrete Research, volume 35, págs 1577–1586.
- MATIAS, G.; FARIA, P. & TORRES, I. (2014). *Lime mortars with heat treated clays and ceramic waste: A review*. Construction and Building Materials, volume 73, págs 125–136.
- MOROPOULOU, A.; BAKOLAS, A. & ANAGNOSTOPOULOU, S. (2005). *Composite materials in ancient structures*. Cement and Concrete Composites, volume 27(2), págs 295–300.
- MOROPOULOU, A., CAKMAK, A. S., BISCANTIN, G., BAKOLAS, A., & ZENDRI, E. (2002). *Advanced Byzantine cement based composites resisting earthquake stresses: the crushed brick/lime mortars of Justinian's Hagia Sophia*. Construction and Building Materials, volume 16(8), págs 543–552.
- MOROPOULOU, A., PALAZZI, D., & ZENDRI, E. (1995). *Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques*, volume 270, págs 817–828.
- NEHRKE, G. & VAN CAPPELLEN, P. (2006). *Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study*. Journal of Crystal Growth, volume 287(2), págs 528–530.
- POZO-ANTONIO, J. S. (2015). *Evolution of mechanical properties and drying shrinkage in lime-based and lime cement-based mortars with pure limestone aggregate*. Construction and Building Materials, volume 77, págs 472–478.
- PINA DOS SANTOS, C. & MATIAS, L. *Coeficientes de transmissão térmica de elementos da envolvente de edifícios - Edifícios ITE50, Lisboa, LNEC, 2006*
- PROMENTILLA, M.; SUGIYAMA, T.; HITOMI, T.; TAKEDA, N. (2009). *Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography*. Cement and Concrete Research, Volume 39 (6), págs 548-557
- RATO, V. (2006). *Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas*. Tese de Doutoramento em Engenharia Civil, Lisboa, FCT-UNL.
- RILEM TC 25-PEM. (1980). *Recommended tests to measure the deterioration of stone and to assess the effectiveness of treatment methods. Test nº II.5 - Evaporation curve*. Materials & Structures, volume 13 nº. 75, pág. 205 a 207, Paris.
- SEPULCRE-AGUILAR, A. & HERNÁNDEZ-OLIVARES, F. (2010). *Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry*. Cement and Concrete Research, volume 40(1), págs 66–76.
- VÁLEK, J.; VAN HALEM, E.; VIANI, A.; PÉREZ-ESTÉBANEZ, M.; ŠEVČÍK, R. & ŠAŠEK, P. (2014). *Determination of optimal burning temperature ranges for production of natural hydraulic limes*. Construction and Building Materials, volume 66, págs 771–780.

VELOSA, A.; MAGALHA, A.; & ROSA, M. (2009). *Experimental applications of mortars with pozzolanic additions*. Characterization and performance evaluation, volume 23, págs 318–327.

VEIGA, R. (2006). *Comportamento de rebocos para edifícios antigos: exigências gerais e requisitos específicos para edifícios antigos*. In Sais Solúveis em Argamassas de Edifícios Antigos. Lisboa, LNEC.

VEIGA, R.; FRAGATA, A.; VELOSA, A.; MAGALHÃES, A.; MARGALHA, G. (2010). *Lime-based mortars: viability for use as substitution renders in historical buildings*. International Journal of Architectural Heritage, volume 4, págs 177-195.

ANEXO - Resultados individuais dos ensaios

Quadro A. 1 – Modulo de elasticidade dinâmico de todos os provetes

Designação da argamassa e cura	Identificação Provete	Massa (g)	Edin (Mpa)				Edin(Mpa) Média	DP
			E1	E2	E3	E4		
NHL_H	GH11	477,12	Provete partido				5866	312
	GH12	439,06	5359	5827	5920	5965		
	GH13	469,94	5897	6437	5584	5937		
NHL_10Mk_H	GH41	488,01	5300	5252	5237	5252	5330	64
	GH42	495,57	5298	5380	5405	5392		
	GH43	490,65	5393	5394	5362	5290		
NHL_20Mk_H	GH71	469,64	5368	5341	5368	5356	5309	143
	GH72	473,54	5461	5425	5458	5440		
	GH73	471,68	5116	5115	5131	5130		
NHL_M	GM11	473,24	6100	6100	5853	5787	6216	416
	GM12	473,71	7275	6478				
	GM13	479,93	6147	6118	6175	6124		
NHL_10Mk_M	GM41	465,60	Provete partido				5162	822
	GM42	480,66	6096	5281	6090	6089		
	GM43	480,10	4475	4432	4421	4410		
NHL_20Mk_M	GM71	473,98	5550	7524	7679	5568	5773	920
	GM72	470,60	5951	5434	5331	5062		
	GM73	473,06	5847	4922	4818	5590		

Quadro A. 2 – Resistências mecânicas de todos os provetes

Designação da argamassa e cura	Identificação Provete	Ft	Fc	Rt provete	Rc provete	Rt arg	Rc arg	Dv. Padrão Rt	Dv. Padrão Rc
		[N]	[N]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
NHL_0Mk_H	GH11	458,4	5735,0	1,07	3,58	1,10	2,67	0,04	0,84
	GH12	458,9	4020,0	1,08	2,51				
	GH13	485,4	3075,1	1,14	1,92				
NHL_10Mk_H	GH41	378,0	5341,5	0,89	3,34	0,75	3,28	0,16	0,06
	GH42	241,5	5265,2	0,57	3,29				
	GH43	338,9	5152,4	0,79	3,22				
NHL_20Mk_H	GH71	265,0	4704,3	0,62	2,94	0,72	3,60	0,16	1,12
	GH72	385,0	4743,2	0,90	2,96				
	GH73	274,5	7835,7	0,64	4,90				
NHL_0Mk_M	GM11	436,6	4268,6	1,02	2,67	0,93	2,48	0,11	0,23
	GM12	346,5	4061,0	0,81	2,54				
	GM13	403,9	3566,5	0,95	2,23				
NHL_10Mk_M	GM41	-	6247,0	-	3,90	0,68	3,61	0,11	0,79
	GM42	258,7	6740,6	0,61	4,21				
	GM43	325,3	4337,3	0,76	2,71				
NHL_20Mk_M	GM71	269,4	7085,5	0,63	4,43	0,62	4,45	0,09	0,17
	GM72	302,9	6871,7	0,71	4,29				
	GM73	227,1	7417,2	0,53	4,64				

Quadro A. 3 – Dimensões, volume e massa volumétrica pelo método geométrico de todos os provetes

Designação da argamassa e cura	Identificação Provete	Massa [g]	L[mm]	b[mm]	h[mm]	Volume [mm ³]	MVA _g [kg/m ³]	Média	DP
NHL_0Mk_H	GH11	477,12	157,82	39,90	40,46	254745,9	1872,93	1822,65	58,03
	GH12	439,06	155,86	39,79	40,25	249586,2	1759,15		
	GH13	469,94	159,05	40,09	40,15	255977,1	1835,87		
NHL_10Mk_H	GH41	488,01	165,07	40,17	40,48	268384,1	1818,34	1825,99	7,59
	GH42	495,57	165,15	40,45	40,46	270285,6	1833,51		
	GH43	490,65	165,15	40,42	40,25	268683,4	1826,13		
NHL_20Mk_H	GH71	469,64	159,5	40,59	40,43	261748,1	1794,24	1815,69	18,90
	GH72	473,54	159,66	40,49	40,04	258779,6	1829,90		
	GH73	471,68	159,70	40,49	40,02	258747,1	1822,94		
NHL_0Mk_M	GM11	473,24	160,30	40,15	39,14	251843,3	1879,11	1871,94	6,74
	GM12	473,71	158,36	40,34	39,75	253901,2	1865,73		
	GM13	479,93	159,72	39,96	40,17	256509,9	1871,00		
NHL_10Mk_M	GM41	465,60	158,39	40,30	39,79	253984,2	1833,19	1860,91	39,66
	GM42	480,66	160,08	40,69	40,04	260774,2	1843,20		
	GM43	480,10	160,30	40,15	39,14	251843,3	1906,34		
NHL_20Mk_M	GM71	473,98	159,56	40,73	40,08	260442,6	1819,90	1824,47	9,70
	GM72	470,60	159,76	40,56	39,95	258870,6	1817,90		
	GM73	473,06	160,12	40,45	39,79	257714,0	1835,60		

Quadro A. 4 – Porosidade aberta e massa volumica aparente de todos os provetes pelo método hidrostático

Designação da argamassa e cura	Provete	Massa [g]			P _{ab} argamassa [%]			MVA _h [kg/m ³]		
		m1	m2	m3	P _{ab} provete[%]	média	DP	MVA _h provete	média	DP
NHL_0Mk_H	GM11	60,85	36,64	69,08	25,35	25,26	0,53	1875,81	1880,2	9,6
	GM12	69,69	41,99	79,06	25,26					
	GM13A	27,49	16,52	31,04	24,39					
	GM13B	17,62	10,14	19,24	17,81					
NHL_10Mk_H	GM41	35,57	21,39	40,67	26,45	26,19	0,53	1846,12	1850,1	15,4
	GM42	64,24	38,69	72,96	25,43					
	GM43	64,99	39,07	74,20	26,19					
NHL_20Mk_H	GM71	55,03	32,89	63,10	26,72	26,90	0,12	1821,83	1818,5	2,0
	GM72	61,28	36,65	70,35	26,90					
	GM73	53,11	31,77	60,98	26,94					
NHL_0Mk_M	GH11	64,49	38,79	72,78	24,40	24,40	0,47	1897,82	1885,9	11,8
	GH12	47,73	28,59	54,06	24,87					
	GH13	75,18	44,86	84,72	23,93					
NHL_10Mk_M	GH41	53,61	32,11	61,12	25,89	25,74	0,11	1847,64	1854,5	7,1
	GH42	71,10	42,72	80,91	25,67					
	GH43	60,64	36,36	69,06	25,75					
NHL_20Mk_M	GH71	64,53	38,37	73,62	25,79	25,83	0,03	1830,90	1830,9	5,4
	GH72	68,67	40,77	78,38	25,83					
	GH73	63,69	37,98	72,66	25,85					

Quadro A. 5 – Variação de massa das argamassas sujeitas ao ensaio de resistência aos sais da água do mar

Ciclo	Argamassas					
	NHL_M	NHL_H	NHL_10Mk_M	NHL_10Mk_H	NHL_20Mk_M	NHL_20Mk_H
1	0,49	0,43	0,50	0,51	0,55	0,52
2	0,93	0,91	1,02	1,14	1,30	1,27
3	1,48	1,75	1,74	2,78	2,16	3,60
4	1,73	1,47	2,21	2,09	3,09	2,81
5	1,00	1,23	1,65	1,43	1,54	1,71
6	1,01	1,25	0,80	1,38	1,57	1,63
7	0,66	1,44	0,33	1,09	1,68	2,16
8	0,33	1,40	-0,74	0,49	1,29	1,88
9	-0,24	1,26	-2,79	-1,30	0,43	1,49
10	-1,06	1,01	-4,36	-2,68	-0,31	1,07
11	-1,91	0,81	-6,34	-3,92	-1,26	0,63
12	-2,89	0,54	-9,06	-4,77	-1,97	0,44