

Estudo da influência do CO₂ nas reações de hidratação do cimento

João Rui Nogueira Pires

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em

Engenharia Civil

Orientadores:

Professora Doutora Rita Maria Vilela Nogueira

Professor Doutor José Alexandre De Brito Aleixo Bogas

Júri

Presidente: Professor Vítor Faria e Sousa

Orientador: Professora Rita Maria Vilela Nogueira

Vogal: Doutor António Manuel dos Santos Silva

Setembro 2021

Declaração

Declaro que o presente documento é um trabalho da minha autoria e que cumpre todos os requisitos do Código de Conduta e Boas Práticas da Universidade de Lisboa.

Agradecimentos

Desde já, quero deixar uma palavra de agradecimento ao Instituto Superior Técnico, que foi a minha segunda casa durante este longo caminho, onde orgulhosamente concluí a minha formação em engenharia civil e cresci como pessoa.

A realização da presente dissertação envolveu a colaboração e o apoio de diversas pessoas e entidades que contribuíram de forma distinta e muito relevante, permitindo superar as várias dificuldades encontradas ao longo da execução deste trabalho.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Rita Nogueira pela máxima disponibilidade e dedicação demonstrada ao longo de todo o trabalho. A transmissão dos seus conhecimentos e flexibilidade no esclarecimento de conceitos foi um fator determinante para ultrapassar os vários problemas inerentes a um trabalho de investigação.

O meu agradecimento ao Professor José Alexandre Bogas pela importante ajuda na interpretação dos resultados e na contribuição de soluções ao longo do trabalho.

Quero agradecer ao André Silva, aluno de doutoramento do IST, que foi inalcançável durante todo o trabalho pelo seu espírito de entajuda e companheirismo. Esteve sempre presente para ajudar na execução do trabalho experimental, disponível para a discussão de ideias e transmissão dos seus conhecimentos sobre o tema. Desejo-lhe o maior sucesso nos seus trabalhos futuros.

O meu agradecimento aos técnicos laboratoriais Pedro Costa e Francisco Almeida pelo auxílio prestado durante a execução dos diversos ensaios realizados no laboratório, garantido o cumprimento das regras de segurança com maior ênfase nesta fase de pandemia.

Por último, o meu profundo agradecimento à minha família pelo apoio permanente e sacrifício para me possibilitar todas as condições necessárias para a minha formação. Aos meus amigos e à minha namorada pela paciência e por estarem sempre presentes, sobretudo nos momentos mais difíceis.

Resumo

Na área da construção, os materiais cimentícios continuam a ser os mais procurados a nível mundial; contudo, a indústria do cimento é responsável pela emissão de 5-8% do total das emissões antropogénicas de dióxido de carbono (CO_2). A área da carbonatação acelerada tem revelado resultados promissores, nomeadamente, através de uma nova abordagem que consiste na incorporação de CO_2 em misturas cimentícias. O principal objetivo é a redução das emissões provenientes da produção de cimento, seja pela redução da quantidade de cimento utilizado, seja pela absorção direta de CO_2 .

Este trabalho pretende investigar as alterações provocadas pelo CO_2 no mecanismo de hidratação do cimento e analisar quais as possíveis causas para a obtenção de impactos positivos ou negativos consoante o tempo de exposição ao CO_2 . Paralelamente, avaliar a hipótese de utilização de hidróxido de cálcio (CH) na melhoria do comportamento das misturas cimentícias. A campanha experimental envolveu a produção de pastas com 3 composições distintas, consoante a constituição da mistura ligante e os diferentes níveis de exposição ao CO_2 . Posteriormente, as pastas foram caracterizadas no estado fresco; no estado endurecido e alvo de ensaios de caracterização química e microestrutural.

A produção de pastas num ambiente com concentração de CO_2 elevada provocou uma aceleração no período de pré-indução, fase de dissolução, e um prolongamento dos períodos de indução e de aceleração. No estado fresco observou-se perda de fluidez e ganho de massa volúmica nas pastas carbonatadas, efeitos tendencialmente crescentes com o tempo de exposição ao CO_2 . A substituição parcial por CH (3% na mistura ligante) causa um efeito de filler, aumenta a taxa de nucleação, favorecendo a precipitação dos produtos de hidratação durante o período de aceleração, com vantagens em termos de resistência mecânica. Aquando da presença das duas adições (CH e CO_2), o CO_2 deverá desencadear o processo de dissolução inicial; contudo, não irá interagir com os iões cálcio em solução numa fase posterior, prejudicando a precipitação dos compostos hidratados. A exposição ao CO_2 penaliza o desenvolvimento da microestrutura, que se apresenta mais desconectada e com surgimento de poros em gamas de tamanho superiores. Esta situação corrobora os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, uma vez que todas as pastas carbonatadas apresentaram redução da resistência à compressão, embora menor nas pastas com CH. Em termos de absorção de CO_2 , verificou-se que a eficiência da carbonatação é ligeiramente superior nas pastas com CH.

Palavras-chave: Produção de cimento; Emissões de CO_2 ; reações de carbonatação; resistência mecânica; absorção de CO_2 ;

Abstract

In the construction area, cementitious materials remain the most sought-after materials worldwide; however, the cement industry is responsible for the emission of 5-8% of total anthropogenic carbon dioxide (CO₂) emissions. The area of accelerated carbonation has shown promising results, namely through a new approach based on CO₂ incorporation in cementitious mixtures. The main objective is the reduction of emissions from cement production, either by reducing the amount of cement used or by the direct absorption of CO₂.

This work intends to investigate the changes caused by CO₂ in cement hydration mechanism and analyze which are the possible causes for obtaining positive or negative impacts depending on the CO₂ exposure time. In parallel, to evaluate the hypothesis of calcium hydroxide (CH) utilization in the improvement of the behavior of cementitious mixture. The experimental campaign involved the production of pastes with 3 different compositions, depending on binder mixture composition and the different levels of exposure to CO₂. Subsequently, the pastes were characterized in the fresh and hardened state, and subjected to chemical and microstructural characterization tests.

The production of pastes in a high CO₂ concentration environment caused an acceleration in the pre-induction period, dissolution phase, and a prolongation of the induction and acceleration periods. In the fresh state, loss of fluidity and gain of density were observed in carbonated pastes, effects that tended to increase with the time of exposure to CO₂. The partial replacement by CH (3% in the binder mixture) causes a filler effect, increases the nucleation rate, favoring the precipitation of hydration products during the acceleration period, with advantages in terms of mechanical strength. In the presence of both additions (CH and CO₂), CO₂ should trigger the initial dissolution process; however, it will not interact with the calcium ions in solution at a later stage, impairing the precipitation of the hydrated compounds. Exposure to CO₂ penalizes the development of the microstructure, which appears more disconnected and with the appearance of larger pores. This situation corroborates the results obtained in the mechanical tests, since all carbonated pastes showed a reduction in compressive strength, although lower in pastes with CH. In terms of CO₂ absorption, it was found that the efficiency of carbonation is slightly higher in pastes with CH.

Keywords: Cement production; CO₂ emissions; carbonation reactions; amorphous compounds; carbonation efficiency; mechanical strength.

Índice

Declaração	i
Agradecimentos.....	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Índice de Figuras:	xi
Índice de tabelas:	xv
Símbolos e abreviaturas:.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento inicial.....	1
1.2 Objetivos e metodologia.....	2
1.3 Estrutura do trabalho.....	3
2. Estratégias de carbonatação de misturas cimentícias.....	5
2.1 Impacto ambiental do cimento na indústria da construção.....	5
2.2 Constituição e processo de fabrico	7
2.3 Hidratação do cimento	8
2.3.1 Fases de hidratação do cimento Portland:.....	10
2.4 Carbonatação do cimento	11
2.5 Carbonatação acelerada	14
2.5.1 Carbonatação durante a cura.....	14
2.5.2 Carbonatação durante a mistura.....	16
3. Campanha Experimental.....	23
3.1 Metodologia do plano de trabalho experimental:	23
3.2 Materiais utilizados:.....	24
3.3 Equipamentos e utensílios utilizados	26
3.3.1 Câmara de Carbonatação	27
3.4 Produção das pastas.....	27
3.4.1 Composição das pastas produzidas	27
3.4.2 Produção de pastas não sujeitas a carbonatação	28
3.4.3 Produção de pastas sujeitas a carbonatação durante a mistura	29
3.5 Ensaio de Caracterização no estado fresco.....	31
3.5.1 Espalhamento.....	31
3.5.2 Massa volúmica fresca	31
3.5.3 Tempo de presa	31
3.5.4 Calorimetria	32
3.6 Preparação de amostras para ensaios microestruturais e de análise morfológica	33
3.7 Ensaio de caracterização morfológica e microestrutural	35
3.7.1 Análise Termogravimétrica.....	35
3.7.2 Análise de Difração de raios-x com refinamento pelo método Rietveld	35
3.7.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	35

3.7.4	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	36
3.8	Ensaio de caracterização mecânica.....	36
4.	Apresentação e análise dos Resultados	39
4.1	Influência do dióxido de carbono.....	39
4.1.1	Caracterização no estado fresco.....	39
4.1.2	Resistência mecânica.....	40
4.1.3	Evolução das reações durante o processo de hidratação	44
4.1.4	Formação de novos compostos das reações de hidratação e carbonatação.....	46
4.1.5	Microestrutura.....	53
4.1.6	Síntese dos resultados	56
4.2	Influência do hidróxido de cálcio	57
4.2.1	Caracterização no estado fresco.....	57
4.2.2	Resistência mecânica.....	59
4.2.3	Evolução das reações durante o processo de endurecimento	62
4.2.4	Formação de novos compostos das reações de hidratação e carbonatação.....	65
4.2.5	Microestrutura:.....	71
4.2.6	Porosimetria por intrusão de mercúrio	73
4.2.7	Síntese de resultados.....	75
5.	Conclusões	77
5.1	Conclusões finais	77
5.2	Desenvolvimentos futuros:	79
	Referências Bibliográficas:.....	81
	Anexos:.....	87

Índice de Figuras:

Figura 2.1 Estimativa do crescimento na produção de cimento. [adaptado de WBCSD (2009)] .	5
Figura 2.2 Plano com projeção das reduções de CO ₂ na indústria do cimento [adaptado de IEA Cement Roadmap]	6
Figura 2.3 Contribuição dos compostos do cimento na resistência mecânica ao longo do tempo [adaptado de Neville (2011)]	8
Figura 2.4 Taxa de hidratação dos compostos em função do tempo (adaptado de Neville, 2011)	9
Figura 2.5 Evolução do calor de hidratação ao longo do tempo [adaptado de Marchon & Flatt (2016)]	10
Figura 2.6 Reatividade dos compostos do cimento face ao CO ₂ [retirado de Zhang et al., 2017]	12
Figura 2.7 Variação do espalhamento face ao aumento da quantidade absorvida de CO ₂ [Adaptado de Liu et al., (2020)]	16
Figura 2.8 Impacto do CO ₂ no Calor de Hidratação [Retirado de Monkman et al., 2016]	17
Figura 2.9 Influência do aumento de CO ₂ no calor de hidratação de pastas cimentícias [retirado de Monkman et al, 2020]	18
Figura 2.10 Influência do CO ₂ no período de indução (esquerda) e na quantidade de compostos formados (direita) [retirado de Monkamn et al., 2018]	18
Figura 2.11 Mecanismo de pré-carbonatação da água de mistura [Adaptado de Qian et al., 2018]	20
Figura 2.12 Influência da pré-carbonatação no calor de hidratação [Retirado de Qian et al., 2018]	20
Figura 2.13 Variação da Resistência mecânica em função da idade e aumento de CO ₂ [Retirado de Monkman et al., 2019]	22
Figura 3.1 Representação esquemática da câmara de carbonatação.	26
Figura 3.2 Sistema para a produção de pastas carbonatadas.	27
Figura 3.3 Misturadora para a produção de pastas não carbonatadas.	29
Figura 3.4 Dispersão do CH com recurso a agitação magnética.	30
Figura 3.5 Mesa de compactação para a produção de pastas PCA.	30
Figura 3.6 Ensaio de espalhamento para pastas PAC.	31
Figura 3.7 Equipamento utilizado em poliéster (esquerda) Colocação da amostra na caixa interior.	33
Figura 3.8 Materiais utilizados na paragem de hidratação (esquerda). Serra elétrica (direita). .	34
Figura 3.9 Prensa para o ensaio de caracterização mecânica.	37
Figura 3.10 Rotura à flexão (esquerda) e Compressão (direita).	38
Figura 4.1 Variação do espalhamento e massa volúmica em função das misturas (esquerda) e do tempo de carbonatação (direita).	39
Figura 4.2 Resistência à compressão de pastas com diferentes tempos de carbonatação.....	40
Figura 4.3 Variação relativa na resistência consoante diferentes tempos de carbonatação.	41
Figura 4.4 Resistência à flexão das pastas ao longo do tempo	43
Figura 4.5 Variação relativa na resistência à flexão para diferentes tempos de carbonatação.	43
Figura 4.6 Variação da temperatura das pastas ao longo do tempo. Identificação dos períodos de indução [1], aceleração [2] e desaceleração [3] da pasta CIM90.	45

Figura 4.7 Evolução relativa dos teores de material amorfo, C ₃ S e CH ao longo do tempo de cura na pasta REF. Identificação dos períodos de indução [1], aceleração [2] e desaceleração [3].	47
Figura 4.8 Comparação do teor de CH entre a análise TG e DRX.	48
Figura 4.9 Evolução relativa dos teores de material amorfo, C ₃ S e CH ao longo do tempo de cura na pasta CIM 90. Identificação dos períodos de indução [1], aceleração [2] e desaceleração [3].	49
Figura 4.10 Evolução dos teores estimados de material amorfo (esquerda) e C ₃ S (direita) em função do tempo de cura. (Informação dentro dos círculos não permite identificar diferenças entre as pastas nesse intervalo) para as pastas REF e CIM90.	50
Figura 4.11 Evolução da quantidade de CC ao longo da hidratação das pastas REF e CIM 90 (esquerda). Variação do teor de CC entre a análise DRX e TG (direita).	50
Figura 4.12 Evolução do teor de CH ao longo do tempo de cura (esquerda); Variação do teor de CH entre DRX e TG (direita)	51
Figura 4.13 CO ₂ absorvido e Eficiência de Carbonatação em função das condições de mistura	52
Figura 4.14 Imagens obtidas através do ensaio SEM, para 1 e 3 dias de idade das pastas REF e CIM 90. (1) – Etringite; (2) – CSH; (3) – CH;	54
Figura 4.15 Relação entre a derivada da curva de volume de poros acumulado e o diâmetro de poros da pasta REF e CIM 90	56
Figura 4.16 Variação do espalhamento (esquerda) e massa volúmica aparente (direita) das pastas produzidas com CH e CO ₂	58
Figura 4.17 Espalhamento e massa volúmica das pastas com CH.	58
Figura 4.18 Efeito do CH na resistência à compressão para pastas com diferentes tempos de carbonatação	59
Figura 4.19 Influência do CH no comportamento mecânico das pastas à carbonatação	60
Figura 4.20 Resistência à flexão de pastas produzidas com CH e CO ₂ .	61
Figura 4.21 Evolução da temperatura das pastas com o aumento do tempo de hidratação. 1- Período de indução; 2- Pico de hidratação; Ambos referentes às pastas carbonatadas	63
Figura 4.22 Evolução do teor de C ₃ S (esquerda) e material amorfo (direita) nas pastas REF e CIMC.	65
Figura 4.23 Evolução do teor de CH ao longo do tempo de cura (esquerda); Variação do teor de CH entre DRX e TG nas pastas REF e CIMC aos 3 dias (direita). Teores descontando a parcela de CH proveniente da adição.	66
Figura 4.24 Evolução dos teores estimados de amorfo (esquerda) e C ₃ S (direita) em função do tempo de cura nas pastas CIM 90 e CIMC 90.	67
Figura 4.25 Evolução do teor de CC cristalino ao longo do tempo de cura (esquerda). Variação entre o teor de CC quantificado pela análise TG aos 3 dias e a análise DRX nas pastas REF, CIM90, CIMC e CIMC 90.	68
Figura 4.26 Evolução do teor de CC cristalino ao longo do tempo de cura (esquerda). Variação entre o teor de CC quantificado pela análise TG e a análise DRX nas pastas REF, CIM90, CIMC e CIMC 90.	69
Figura 4.27 CO ₂ absorvido e Eficiência de Carbonatação em função das condições de mistura	70
Figura 4.28 Evolução do teor de CC cristalino ao longo do tempo de cura nas pastas CIMC e CIMC 90.	71
Figura 4.29 Imagens da microestrutura das pastas CIMC e CIMC 90 obtidas através do ensaio SEM 1- Produtos de hidratação na superfície; 2- superfície sem rugosidade; 3- Portlandite; 4- partículas cristalinas (calcite).	73

Figura 4.30 Variação da Porosidade total aos 3 dias em função da composição da pasta	73
Figura 4.31 Relação entre a derivada da curva de volume de poros acumulado e o diâmetro de poros das pastas produzidas	74

Índice de tabelas:

Tabela 2.1 Constituintes maioritários do clínquer	7
Tabela 2.2 Notação química dos elementos utilizada nos cimentos	7
Tabela 3.1 – Plano de trabalhos experimental.....	24
Tabela 3.2 Propriedades do cimento utilizado	24
Tabela 3.3 Características da Cal hidratada utilizada	25
Tabela 3.4 Características do superplastificante utilizado	25
Tabela 3.5 – Composição das pastas para amassaduras de 1,8 litros	28
Tabela 4.1 Tempos de início e fim de presa.	44
Tabela 4.2 Espalhamento e massa volúmica para pastas com CH	57
Tabela 4.3 Tempos de início e fim de presa	62
Tabela 4.4 Influência dos parâmetros CH e CO ₂ no grau de hidratação aos 3 dias	70

Símbolos e abreviaturas:

a/l – Relação entre a quantidade de água e a quantidade de ligante

CH – Hidróxido de Cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]

CC- Calcite [CaCO_3]

CL – Cal Aérea cálcica

CO_2 – Dióxido de Carbono [CO_2]

C_3S – Silicato Tricálcico [$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$]

C_2S – Silicato Bicálcico [$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$]

C_3A – Aluminato Tricálcico [$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$]

C_4AF – Aluminoferrato tetracálcico [$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$]

C-S-H – Silicatos de Cálcio Hidratados

TG – Termogravimetria

DTG- Derivada da curva da termogravimetria

DRX – Difração de raios-X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)

PIM- Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

1. Introdução

1.1 Enquadramento inicial

No sector da construção, o cimento é um material que ocupa um lugar de destaque, na medida em que está presente na constituição de uma grande quantidade de materiais de construção. As misturas cimentícias agrupam materiais tão diversos como argamassas de revestimento de paredes, de assentamento de blocos e ladrilhos, betonilhas, caldas de injeção, cimentos-cola, ou blocos de alvenaria. Para além destes, existe ainda o betão, com inúmeras aplicações na construção, designadamente estruturas resistentes de edifícios e obras de arte e elementos não estruturais como painéis compósitos, lajetas de pavimento, mobiliário urbano, lancis, etc. Este importante papel desempenhado pelo betão é motivado pela sua versatilidade e boa relação custo/desempenho, perspetivando-se que continue a ser o material de construção com maior aplicação, com grande discrepância face aos restantes. No entanto, o cimento constitui 13-18% da massa de betão, estimando-se que a produção de 1 Ton de clínquer (o principal constituinte do cimento) emita cerca de 800 kg de CO₂. Esta situação suscita grandes desafios do ponto de vista ambiental relacionados com as elevadas emissões de gases de efeito de estufa durante a produção do cimento. Efetivamente, a indústria do cimento é responsável por 5-8% das emissões globais de CO₂ causadas pelo Homem, resultantes do processo de produção de clínquer (Filippo *et al.*, 2019). O facto da matéria-prima do clínquer (calcários e margas) consistir em rochas carbonatadas, constitui um fator muito penalizador em termos ambientais para este processo de fabrico, uma vez que a sua calcinação envolve a libertação de CO₂ para a atmosfera. Assim, estima-se que 60% das emissões de CO₂ resultantes da produção de clínquer resultem da descalcificação do carbonato de cálcio da matéria-prima, sendo o restante atribuído ao consumo de energia durante o processo (Lippiatt *et al.*, 2020).

Com o intuito de responder às novas metas ambientais definidas a nível internacional, a agência internacional de energia prevê uma redução de 2Gt, avaliado em 2007, para 1.55Gt em 2050 (Barcelo *et al.*, 2012). Neste sentido, a IEA desenvolveu o Roteiro para a Neutralidade Carbónica em 2050 da indústria cimenteira, onde várias estratégias foram identificadas, nomeadamente, a utilização de cimentos com menor quantidade de clínquer, otimização da eficiência energética no processo de produção e mecanismos de captura e armazenamento de CO₂. Em paralelo, têm surgido na literatura diversos trabalhos que consistem na utilização de CO₂ durante a produção e cura de misturas cimentícias, aproveitando a reatividade dos materiais cimentícias ao CO₂ e os potenciais efeitos favoráveis do fenómeno de carbonatação, aquando da sua ocorrência em simultâneo com a hidratação do cimento.

Vários autores têm demonstrado benefícios na substituição da cura tradicional por um processo de carbonatação acelerada durante a cura, relacionados com a recaptura do CO₂ (previamente emitido na produção do cimento) e a melhoria de propriedades mecânicas. No sentido de responder à elevada procura na indústria do betão pronto, tem sido explorada a

hipótese de incorporar o CO₂ durante a produção visando não só a sua absorção direta, como também a capacidade de reduzir a quantidade de cimento sem penalização do desempenho mecânico, minimizando a quantidade necessária de clínquer (Monkman *et al.*, 2017).

Apesar dos trabalhos desenvolvidos nesta área comprovarem a sua relevância, existem ainda grandes incertezas relacionadas com as alterações provocadas pelo CO₂, tanto nas reações de hidratação do cimento, como na composição química dos compostos formados e respetiva microestrutura das pastas cimentícias produzidas sob o efeito da carbonatação. Uma vez que se trata de um tema bastante recente, é ainda alvo de intenso debate no meio científico, justificando a necessidade de maior investigação nesta área.

1.2 Objetivos e metodologia

O presente trabalho foi realizado seguindo a linha de investigação no domínio da produção eco-eficiente de materiais cimentícios recentemente iniciada no Departamento de Engenharia Civil, Arquitetura e Georrecursos do Instituto Superior Técnico. A dissertação tem como principal objetivo o estudo dos mecanismos de hidratação de pastas cimentícias sujeitas a carbonatação acelerada durante o seu processo inicial de mistura. Este trabalho contempla os seguintes objetivos parciais:

- analisar a influência da incorporação de CO₂ no fenómeno de hidratação do cimento, incluindo reações iniciais e impacto no seu endurecimento;
- identificar as possíveis causas da obtenção de um impacto positivo ou negativo nas misturas cimentícias consoante os teores de CO₂ adotados;
- avaliar a possibilidade de incorporação de hidróxido de cálcio com vista à potenciação da capacidade de absorção de CO₂ e maior efetivação da sua ação nas misturas cimentícias.

Neste sentido, foram produzidas várias pastas cimentícias sujeitas a diferentes níveis de CO₂ e, posteriormente, com incorporação adicional de hidróxido de cálcio (CH) como adição na mistura ligante. Durante a campanha experimental foi utilizada uma câmara de carbonatação que permite a simulação de uma atmosfera controlada com 80% de CO₂ ao longo de todo o processo de produção. Face aos resultados existentes na literatura, prevê-se um efeito acelerador por parte do CO₂ no início da hidratação. No entanto, parece existir um teor ótimo a partir do qual a resistência mecânica passa a ser afetada negativamente. Desse modo, foi considerado a adição complementar de CH, com o objetivo de estender o teor ótimo de incorporação de CO₂.

Procedeu-se à caracterização das pastas no estado fresco através dos ensaios de espalhamento, massa volúmica, tempo de presa e monitorização da temperatura durante a hidratação. Posteriormente, foi efetuada uma caracterização no estado endurecido recorrendo a ensaios de resistência mecânica, termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX), microscopia

eletrónica de varrimento (SEM) e porosímetria por intrusão de mercúrio (MIP). Desse modo, foi possível avaliar o desenvolvimento da microestrutura e das fases formadas em misturas cimentícias sujeitas a carbonatação forçada.

Espera-se que os resultados deste trabalho acrescentem novos conhecimentos na área da carbonatação de cimento em idades jovens e da captura e armazenamento de CO₂ por parte de materiais cimentícios, com vista a encontrar soluções mais sustentáveis para a indústria do betão, em resposta à necessidade de reduzir as emissões globais de CO₂.

1.3 Estrutura do trabalho

Com vista a facilitar a interpretação do leitor e permitir transmitir as ideias de forma clara e objetiva, a dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, sobre os quais segue-se uma breve descrição. Ainda foram incluídos outros segmentos como o resumo, nomenclatura e simbologia, referências bibliográficas e anexos.

No capítulo 1 definem-se os objetivos da dissertação e a metodologia adotada na realização da mesma. Acrescenta uma breve exposição sobre os aspetos principais da área de investigação em questão que demonstram a motivação e necessidade para a execução do trabalho.

O capítulo 2 é referente à pesquisa bibliográfica elaborada com o intuito de recolher informações sobre o que já foi estudado e comprovado no âmbito do tema. Procedeu-se à caracterização do cimento Portland, elemento central no estudo, desde a sua produção até ao mecanismo de hidratação e evidenciou-se os impactes nocivos no meio ambiente provenientes da indústria do cimento. Por fim, sucede-se a apresentação e análise dos vários trabalhos experimentais desenvolvidos na área da carbonatação acelerada.

O capítulo 3 destina-se à descrição dos materiais, equipamentos e procedimentos adotados durante a campanha experimental. Inclui a explicação da metodologia adotada desde a produção das pastas cimentícias até à sua caracterização através de ensaios no estado fresco e endurecido. Os vários ensaios e preparações respetivas foram detalhados.

O capítulo 4 envolve a apresentação e análise dos resultados obtidos de acordo com a metodologia adotada. O capítulo foi dividido em dois subcapítulos: Influência do CO₂ e Influência do CH; envolvendo uma estrutura semelhante. Numa primeira fase avaliou-se o impacto do CO₂ no desenvolvimento das pastas, desde o desempenho mecânico à caracterização microestrutural e química das pastas produzidas. No segundo subcapítulo, foi explorada a contribuição da incorporação de CH no mecanismo de carbonatação.

O capítulo 5 destaca as principais conclusões resultantes da análise efetuada no capítulo anterior e sugere possíveis estudos futuros com base na contribuição do trabalho realizado, ambicionando o desenvolvimento de novas soluções sustentáveis.

2. Estratégias de carbonatação de misturas cimentícias

2.1 Impacto ambiental do cimento na indústria da construção

A produção de cimento tem crescido a grande velocidade, o que é facilmente compreensível num primeiro momento visto que, depois da água, o betão é o material mais utilizado no mundo e, entre os materiais de construção, lidera com grande margem face aos restantes (Qian *et al.*, 2018). Em 2004, estimava-se que o Cimento Portland fosse consumido a uma taxa anual de 1,6 biliões de toneladas. Desde 2004, a produção de cimento cresce a um ritmo elevado e em 2019 atingiu valores próximos de 2,8 biliões de toneladas por ano estimando-se que esse valor aumente para 4 biliões por ano em 2050 (Schneider *et al.*, 2011). A Figura 2.1 representa uma estimativa do crescimento anual na produção de cimento apresentada pela Agência Internacional de Energia (IEA, no acrónimo utilizado na língua inglesa) que, no cenário mais elevado, será acima de 4 biliões de toneladas por ano.

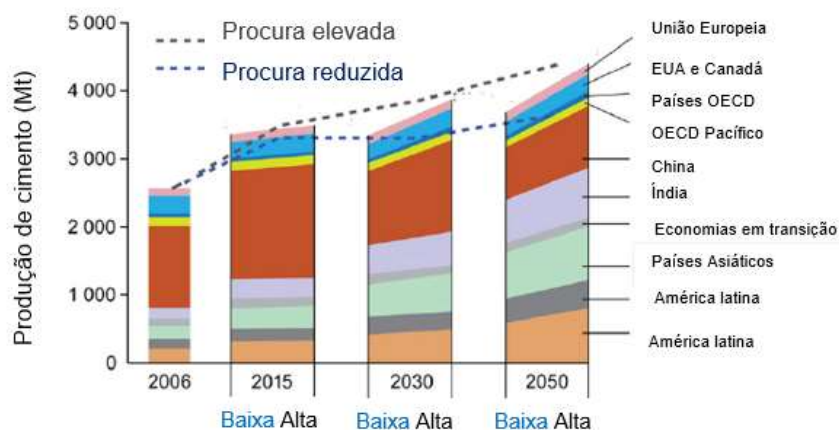


Figura 2.1 Estimativa do crescimento na produção de cimento. [adaptado de WBCSD (2009)]

Por um lado, a necessidade de responder às fracas condições de habitabilidade que estão bem presentes nos países em desenvolvimento sugere que a procura dos materiais cimentícios continue a aumentar, sobretudo no continente africano e asiático. Por outro lado, mesmo em países com soluções construtivas alternativas mais ecológicas, o betão continuará a ser o principal material para satisfazer as necessidades ao nível das infraestruturas devido à sua versatilidade e boa relação custo/desempenho face aos produtos concorrentes. Na perspetiva da indústria do cimento, a produção deste material destina-se a muitos outros produtos além do betão como é o caso de argamassas que constituem cerca de 40% do consumo global do cimento (Scrivener, 2018).

De acordo com a IEA, o sector do cimento é o terceiro maior consumidor de energia no mundo responsável por 7% do consumo de energia no sector industrial. A indústria do cimento assinala 5% a 8% das emissões globais de dióxido de carbono que são consequência da descarbonatação do calcário e da combustão necessária para obter energia para o processo de

fabrico (Metha *et al.*, 2001; Filippo *et al.*, (2019). De acordo com Laurent Barcelo *et al.* (2014), durante a produção de cimento cerca de 60% das emissões resultam da descalcificação do calcário. Os autores ainda afirmam que, embora os materiais cimentícios tenham capacidade para reabsorver o dióxido de carbono ao longo da sua vida útil, existe pouca documentação sobre a percentagem que é efetivamente reabsorvida (Pade *et al.*, 2007).

O processo de carbonatação natural permite que uma percentagem do dióxido de carbono emitido durante a produção do cimento seja absorvida ao longo do ciclo de vida do betão. Contudo, como se trata de um processo controlado pela difusão deste gás, apenas 8-28 % da carbonatação do betão ocorre durante a sua utilização em serviço (Possana *et al.*, 2017). Por outro lado, a carbonatação só irá ocorrer em parte dos materiais reativos ao CO₂ e, como o fenómeno se prolonga ao longo de várias décadas, existe um grande desfasamento entre as emissões e a posterior captura. Desta forma, é indispensável encontrar outros mecanismos que controlem as emissões. Atualmente, a necessidade de reduzir a poluição e as suas consequências nefastas para o meio ambiente surge como o grande desafio que é transversal a todos os sectores. A indústria do cimento, associada ao consumo de recursos e emissões de dióxido de carbono, procura novas tecnologias que lhe permitam reduzir os seus impactes ambientais. A IEA tem vindo a propor metas no que respeita à redução das emissões de CO₂ e, relativamente à indústria do cimento prevê que o valor de 1,88Gt em 2010 seja reduzido para 1,55Gt em 2050 (Barcelo *et al.*, 2013).

No sentido de alcançar as metas propostas, novas estratégias têm vindo a ser investigadas e aplicadas desde a utilização de combustíveis alternativos na produção, aumento da eficiência energética, substituição de clínquer por materiais cimentícios alternativos (SCMs) e mecanismos de captura e armazenamento de CO₂ (CCSs) (Monkman *et al.*, 2017). A Figura 2.2 representa um planeamento para a redução das emissões de CO₂ na indústria do cimento realizado pela IEA. Os processos de captura e armazenamento de CO₂ correspondem à maior aposta, representando 56% do valor que se pretende atingir, o que implica que novos estudos e estratégias estejam a ser continuamente investigadas.

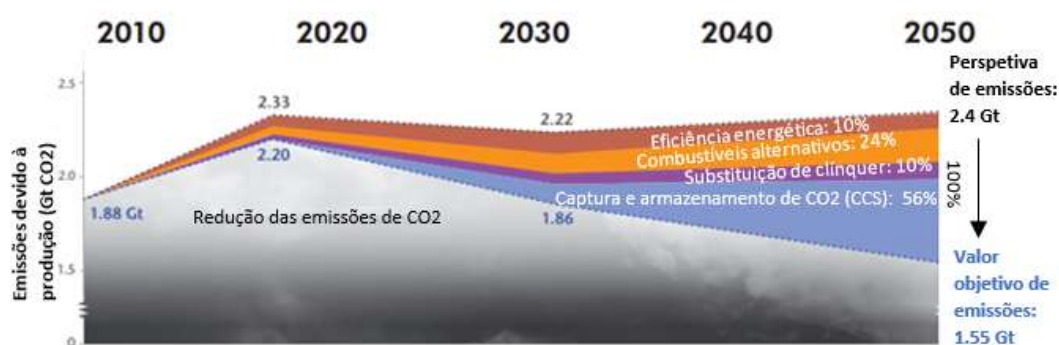


Figura 2.2 Plano com projeção das reduções de CO₂ na indústria do cimento [adaptado de IEA Cement Roadmap]

2.2 Constituição e processo de fabrico

A produção de cimento envolve numa primeira fase a extração das matérias-primas necessárias e a moagem de uma mistura que contém 80% de calcário e 20% de argilas, aproximadamente, originando um material muito fino. A próxima etapa consiste na cozedura deste material com alguns corretores químicos (óxido de ferro, areia siliciosa) a temperaturas na ordem dos 1450°C que provoca a calcinação do calcário e um conjunto de reações químicas consequentes (Augusto Gomes *et al.*, 2013).

O material que resulta deste mesmo processo é denominado clínquer (partículas de 2 a 20 mm), cujos principais constituintes apresentados na Tabela 2.1 dependem das características das matérias-primas, do processo de cozedura e arrefecimento. Na constituição do clínquer, ainda estão presentes outros elementos minoritários que não influenciam de forma significativa o comportamento do cimento Portland. Os óxidos de sódio (NaO) e potássio (KO) representam a exceção dentro dos constituintes minoritários devido, sobretudo, à capacidade para interagirem com os agregados através de reações expansivas que prejudicam a durabilidade dos elementos de betão ou argamassa (Sousa Coutinho 1988). Na Tabela 2.2, apresenta-se a notação utilizada na representação dos constituintes do cimento, (adaptada de Carvalho, 2020).

Tabela 2.1 Constituintes maioritários do clínquer

Designação	Fórmula Química	Abreviatura	Teor (%)
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S	20 a 65%
Silicato bicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S	10 a 55%
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A	0 a 15%
Aluminato ferrato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	5 a 15%

Tabela 2.2 Notação química dos elementos utilizada nos cimentos

Notação em cimentos	C	S	H	A	F	S̄	C̄
Notação química	CaO	SiO ₂	H ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂

Na última fase do processo, o clínquer é sujeito a moagem e mistura com outros constituintes nomeadamente as adições e o sulfato de cálcio. Existem várias formas estáveis do sulfato de cálcio, contudo, é normalmente introduzido na forma de gesso (CaSO₄.25H₂O) ou hemi-hidratado (CaSO₄.0.5H₂O). A presença das adições (cinzas volantes, escórias, pozolanas, entre outras) permite obter os cimentos compostos, com várias vantagens, designadamente a melhoria de certas propriedades ou tornar o produto final mais económico e sustentável. Já o sulfato de cálcio tem como função controlar o tempo de presa do cimento. A norma NP EN 197-1 2012 regula a composição dos vários cimentos correntes e assinala as percentagens máximas de adições (Augusto Gomes *et al.*, 2013).

2.3 Hidratação do cimento

O primeiro estudo sobre este processo foi feito por Henry Le Chatelier em 1887 e, mesmo com o avanço tecnológico, ainda se procuram justificações para a ocorrência de determinados fenómenos químicos. Quando os compostos anidros do clínquer contactam com a água forma-se uma pasta no estado líquido saturada em iões desses compostos. O desenvolvimento da hidratação leva ao aumento sucessivo dos compostos hidratados (estáveis e resistentes), cuja estrutura se traduz numa matriz porosa coesiva responsável pelo ganho de rigidez e resistência mecânica ao longo do tempo. As reações de hidratação apresentam carácter exotérmico, em que os diferentes constituintes do clínquer estão associados a diferentes taxas de libertação de calor, designado calor de hidratação (Sousa Coutinho 1988).

Embora o clínquer seja constituído por vários compostos químicos, no estudo do processo de hidratação os principais elementos em foco são o C_3S , C_3A , C_2S e C_4AF , em que os dois primeiros estão em maior evidência (Bullard *et al.*, 2017). É importante referir que o silicato tricálcico ou Alite (C_3S) surge como o elemento central nesta matéria, o que numa primeira fase é evidente por representar 50% a 70% do cimento Portland por unidade de massa (Figura 2.1), mas também por ser o maior responsável pela resistência mecânica futuramente adquirida (Scrivener *et al.*, 2017).

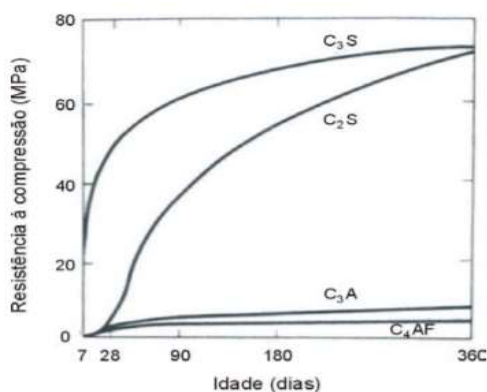


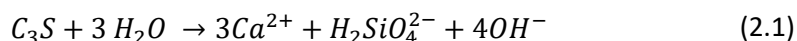
Figura 2.3 Contribuição dos compostos do cimento na resistência mecânica ao longo do tempo [adaptado de Neville (2011)]

Hidratação dos silicatos: C_3S e C_2S :

A hidratação do C_3S envolve a sua dissolução na água, com a libertação de iões e precipitação simultânea de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), que são normalmente analisados como géis não cristalinos. Os C-S-H são constituídos por moléculas de cálcio e oxigénio rodeadas por cadeias tetraédricas de sílica que formam as camadas principais, as quais estão intercaladas pelas moléculas de água.

De acordo com Bullard *et al.* (2011), apesar da sua composição variável costuma ser possível identificar nos C-S-H o dobro de CaO face à quantidade de SiO_2 , associados a uma determinada quantidade de água. Paralelamente à formação de C-S-H, a quantidade de CaO disponível permite a formação de hidróxido de cálcio, frequentemente designado por Portlandite

(Ca(OH)₂). As reações químicas que traduzem a formação dos produtos da hidratação do C₃S são apresentadas abaixo; note-se que a reação (2.1) ilustra a reação inicial de dissolução do componente anidro do cimento aquando contacta com a água e as equações (2.2) e (2.3) ilustram a formação dos compostos hidratados (Harrison 2019).



Analogamente, a hidratação do C₂S (Belite) também se traduz no aparecimento de produtos de hidratação como os C-S-H e Ca(OH)₂, mas em quantidades bastantes inferiores de acordo com a equação (2.4). Este processo ocorre com menor taxa de reação e com pequena libertação de calor; contudo, com o aumento do tempo decorrido o C₂S irá contribuir de forma mais expressiva para a resistência mecânica (Sousa Coutinho 1998).

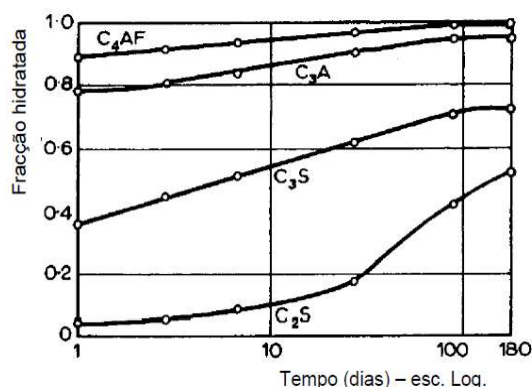


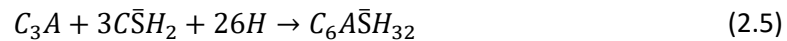
Figura 2.4 Taxa de hidratação dos compostos em função do tempo (adaptado de Neville, 2011)

Hidratação dos aluminatos (C₃A e C₄AF):

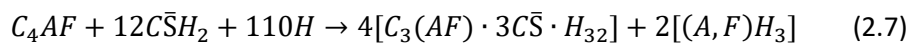
Relativamente aos outros constituintes do clínquer, os aluminatos (C₃A e C₄AF) não contribuem de forma significativa para a resistência mecânica final, mas são os que hidratam mais rapidamente e influenciam o comportamento das pastas no estado fresco (Harrison, 2019; Bullard et al., 2017). Devido à maior velocidade de hidratação dos aluminatos, Figura 2.4, o processo de endurecimento é quase instantâneo dando origem a produtos de hidratação de baixo grau de cristalinidade. A utilização do betão e outras misturas cimentícias requer determinados níveis de trabalhabilidade, razão pela qual é adicionado gesso ao clínquer durante a produção de cimento, como acima referido (Taylor 1997).

Na presença de água, a reação entre o sulfato de cálcio (gesso, C \bar{S} H₂) e o C₃A provoca a formação instantânea de trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringite, AFt), que constitui um

composto estável, que apresenta diferentes morfologias desde prismas hexagonais a agulhas, estas últimas mais frequentes (Meredith *et al.*, 2004). A formação da etringite (equação 2.5) está associada a uma libertação considerável de calor. Quando a quantidade de $C\bar{S}H$ presente na solução se esgota a etringite torna-se instável, reagindo com o restante C_3A . A camada de agulhas que protegia os aluminatos desintegra-se permitindo a formação de um novo produto de hidratação, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm, equação. 2.6). A hidratação do C_3A origina géis do tipo C-A-H ou C-S-A.H, mas também o composto C_3AH_6 que apresenta estrutura cúbica cristalina (Neville, 2011).



O processo de hidratação do Aluminoferrato tetracálcico (C_4AF) ocorre de forma semelhante ao C_3A na medida em que também interage com o $C\bar{S}H_2$ para a produção de AFt e formação de AFm. Contudo tem menor importância no processo de hidratação e no desenvolvimento de resistência mecânica (equação 2.7), (Coutinho, 1988).



2.3.1 Fases de hidratação do cimento Portland:

Como anteriormente exposto, a hidratação do cimento Portland é constituída por um conjunto de reações exotérmicas, pelo que, a evolução da libertação de calor consiste num indicador da taxa de hidratação dos elementos anidros. O processo exotérmico pode ser dividido em cinco fases, as quais correspondem maioritariamente à hidratação da Alite (Marchon & Flatt, 2016; Scrivener, 2019).

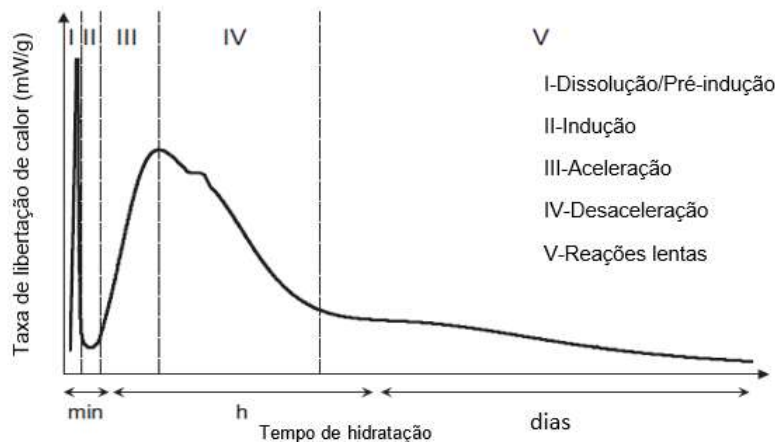


Figura 2.5 Evolução do calor de hidratação ao longo do tempo [adaptado de Marchon & Flatt (2016)]

Quando o cimento entra em contacto com a água ocorre uma rápida dissolução das fases anidras, nomeadamente o C_3A , C_4AF e C_3S formando uma solução com iões provenientes desses mesmos compostos. O período inicial é caracterizado pelas reações de dissolução entre o C_3S e a água que são fortemente exotérmicas o que, associado ao calor libertado devido ao contacto entre a água e a superfície do cimento, é responsável pelo pico inicial de libertação de calor. Adicionalmente, também ocorre a precipitação de etringite devido à elevada reatividade dos aluminatos e disponibilidade de sulfato de cálcio (Marchon & Flatt, 2016).

Este período de reações rápidas é curto e seguido de um período de indução (ou período de dormência) durante o qual a pasta de cimento mantém a sua trabalhabilidade, que varia entre uma a duas horas (Neville, 2011). Existem várias teorias que propõem justificações para a baixa velocidade de hidratação dos compostos anidros durante o período de indução; contudo, ainda não existe consenso na comunidade científica acerca das causas que motivam a existência deste período.

A teoria da dissolução com foco principal no período de indução da alite é a mais consensual na literatura, segundo a qual, durante o período de indução a dissolução é inicialmente dominada pela formação de “etch pits” (beneficiam a nucleação) na superfície do grão anidro. A rápida dissolução das fases anidras aumenta a concentração de iões em solução e reduz progressivamente a subsaturação da solução, e quando atinge um certo nível impossibilita a formação de etch pits nas superfícies devido a energia facial insuficiente. Neste momento, a dissolução evolui a uma taxa muito lenta responsável pela baixa libertação de energia verificada neste período. O mecanismo que possibilita o final do período de indução e início da aceleração ainda não está bem definido, contudo, está associado a uma rápida dissolução. O rápido crescimento de C-S-H deverá ser responsável pelo aumento de dissolução e conseqüentemente maior libertação de calor (Juilland *et al.*, 2010).

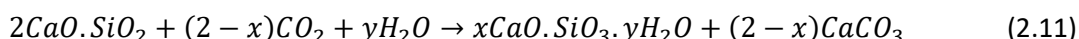
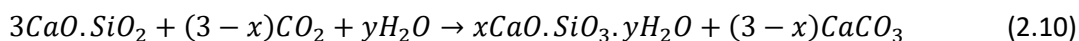
O período de aceleração marca o início de presa e a ocorrência do segundo pico exotérmico associado sobretudo à hidratação do C_3S , através de mecanismos de nucleação e crescimento dos C-S-H e formação de CH (Garrault & Nonat, 2001). De seguida, inicia-se um período de desaceleração em que as reações de hidratação ocorrem a menor velocidade uma vez que a mistura já apresenta rigidez significativa. O ressalto verificado na curva assinala a transformação de etringite em monosulfoaluminato de cálcio hidratado que provoca libertação de calor.

Por fim, o último período caracteriza-se pela baixa atividade visto que a hidratação continua a desenvolver-se no estado endurecido tornando mais lenta a formação dos compostos hidratados devido à redução da difusão dos iões através dos compostos entretanto formados.

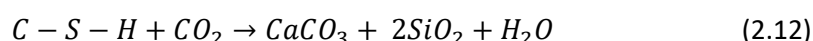
2.4 Carbonatação do cimento

O cimento contém minerais reativos na presença de CO_2 , razão pela qual os compostos cimentícios têm tendência a desenvolver um processo de carbonatação natural. Este processo

De acordo com Groves *et al.* (1990), embora o CH inicie o seu processo de carbonatação muito rapidamente, verificou-se que, com o evoluir do tempo a velocidade de reações diminui, e são os silicatos de cálcio que reagem com o CO₂ a maior velocidade. Segundo Morandeu *et al.* (2014), além dos silicatos hidratados, os outros componentes anidros (C₂S e C₃S) também irão reagir com o CO₂, equações (2.10) e (2.11) identificadas por Berger *et al.*, (1972); levando à redução do número e tamanho das partículas destes mesmos componentes.



Com base em análises microestruturais anteriores, o processo de carbonatação do C-S-H consiste numa descalcificação ao longo do tempo, onde os íons de cálcio são removidos da estrutura do gel para reagir com o ião carbonato. Caso seja atingida a situação máxima de carbonatação (que depende da relação Ca/Si inicial do gel) ocorre a decomposição total do gel, originando um composto amorfo de sílica, a sílica gel (Groves *et al.*, 1990). Neste sentido, a interação entre os C-S-H e o CO₂ (equação 2.12) permite a formação sucessiva de carbonato de cálcio na forma de calcite, aragonite ou vaterite, mas também provoca alterações na estrutura dos C-S-H. O processo de carbonatação dos C-S-H depende da relação inicial de Ca/Si que, caso seja elevada, levará a uma menor alteração do gel. Contudo, a formação de uma camada de calcite sobre a matriz de C-S-H poderá protegê-la da carbonatação total, contrariando a descalcificação completa (Groves *et al.*, 1990).



A carbonatação dos compostos hidratados do cimento leva à precipitação de carbonato de cálcio no interior dos poros presentes nos compostos cimentícios endurecidos devido à interação dos compostos CH e C-S-H com o dióxido de carbono. Em consequência ocorre por um lado, o preenchimento dos espaços vazios com esses cristais de carbonato de cálcio (habitualmente cristais de calcite), contribuindo para diminuição da porosidade. Por outro lado, o C-S-H, principal produto da hidratação, caso esteja sujeito a um período extenso de carbonatação é suscetível à descalcificação e eventual transformação em sílica gel, o que leva a uma diminuição significativa das suas capacidades de resistência e coesão (Šavija *et al.*, 2016).

A carbonatação também provoca a redução do pH das misturas cimentícias, com efeitos negativos no que respeita à durabilidade das armaduras de aço, como anteriormente referido. A progressiva formação de carbonato de cálcio associada à redução da concentração em Ca²⁺ e OH⁻ traduz-se num declínio acentuado do pH. A presença do CO₂ e a sua ionização resulta num excesso de íons H⁺ que contribuem para o aumento da acidez da solução de acordo com vários autores (Shao *et al.*, 2013; Rostami *et al.*, 2012).

2.5 Carbonatação acelerada

A necessidade de reduzir a emissão de gases de estufa e o potencial de carbonatação do cimento levou a que se explorasse o processo da carbonatação acelerada com o intuito de reduzir a pegada ecológica da indústria do cimento. Embora a carbonatação esteja associada a impactos prejudiciais, estudos experimentais já comprovaram que também existem efeitos positivos, nomeadamente uma aceleração de presa com alguma antecipação da resistência mecânica e a capacidade de absorver e armazenar dióxido de carbono (Zhang *et al.*, 2017). De acordo com Ashraf (2016), os materiais cimentícios têm capacidade para funcionar como captadores de CO₂ através de diferentes métodos: carbonatação durante a cura das misturas, carbonatação durante a produção das misturas e carbonatação natural.

A análise de um caso de estudo já aplicado no mercado de betão pronto, concluiu que a injeção de CO₂ durante o processo de mistura do betão permite reduzir a quantidade de ligante sem prejudicar a resistência mecânica que se pretende atingir. O estudo recorre a uma mistura ligante de cimento Portland, cinzas volantes classe F e escórias e os resultados obtidos sugerem a possibilidade de reduzir entre 5 a 6% de ligante (sem prejudicar a resistência mecânica à compressão (Monkman *et al.*, 2016a). De acordo com os autores, o cálculo da taxa de absorção de CO₂ direta durante a produção é difícil, no entanto, a estimativa foi de 0,20% por massa de cimento.

Em alternativa, alguns autores têm vindo a desenvolver métodos experimentais relacionados com a captura de CO₂ através da carbonatação de resíduos cimentícios. A utilização do CO₂ permite não só a extração de iões cálcio do resíduo de cimento, mas também a posterior precipitação de CaCO₃, material que poderá ser utilizado como matéria-prima na indústria do cimento ou em outras áreas industriais (Iizuka *et al.*, 2004).

2.5.1 Carbonatação durante a cura

O mecanismo de carbonatação durante a cura é um processo alternativo à cura tradicional que, através das reações entre o CO₂ e os minerais do cimento, provoca a deposição de cristais de calcite no espaço poroso das misturas cimentícias, permitindo a sua densificação bem como a captura de parte do CO₂ emitido no processo de fabrico do cimento. Este processo consiste em expor as misturas cimentícias a um ambiente controlado (humidade/temperatura), com uma concentração de CO₂ definida, durante um determinado período de tempo (Šavija *et al.*, 2016).

Zhang *et al.*, (2017) sugerem que o procedimento experimental maioritariamente utilizado para o processo de carbonatação durante a cura está dividido em três fases distintas, permitindo que as amostras desenvolvam maiores resistências mecânicas iniciais comparativamente ao processo de cura tradicional.

- I. **Pré-cura:** Período desde a produção da mistura até se iniciar a exposição ao CO₂, e até se obter a quantidade desejada de água que favorece a difusão do CO₂;
- II. **Exposição ao CO₂:** Período em que as amostras são expostas a um ambiente controlado de temperatura, humidade e concentração de CO₂.
- III. **Pós-cura:** Período após a carbonatação no qual é retomada a hidratação de compostos que não reagiram.

Wang *et al.* (2019), verificaram que amostras sujeitas a 4 horas de carbonatação apresentaram maiores resistências à compressão o que, segundo os autores, está diretamente relacionado com a redução da porosidade e um aumento da compacidade. Os mesmos autores indicam que os principais compostos a carbonatar são os silicatos C₂S e C₃S, o que está de acordo com Šavija *et al.* (2016), segundo os quais, as principais reações de carbonatação são as dos silicatos anidros com o CO₂, equações (2.10) e (2.11).

O período de pré cura permite definir o instante em que se inicia a carbonatação, o qual deverá coincidir com o período de aceleração na hidratação onde ocorre a formação de CH e C-S-H. Assim, além dos componentes anidros, também os componentes hidratados irão reagir com o CO₂ (Neves Junior *et al.*, 2013). De acordo com Šavija *et al.* (2016), a maior resistência verificada poderá estar associada à interligação entre os C-S-H e os carbonatos; ou seja, existe não só a produção de carbonatos de cálcio preenchendo os poros, mas também alterações na microestrutura dos C-S-H, comprovada na literatura por vários autores (Groves *et al.*, 1990, Morales-Flores *et al.*, 2011). Este facto, está de acordo com os resultados obtidos por Rostami *et al.* (2011), os quais, sugerem que o aumento de resistência em idades jovens está associado à formação de silicatos de cálcio hidrocarbonados amorfos.

Nos procedimentos de cura com carbonatação, a definição do tempo de exposição ao CO₂ e o instante em que se inicia são parâmetros importantes. Os resultados experimentais obtidos por Chen & Chao (2019) indicam que o período ótimo de pré-cura corresponde a uma perda de 30 a 40% de água pelas amostras, o qual permite diminuir o tempo de exposição ao CO₂. Em caso de um período demasiado prolongado, os efeitos nas amostras são prejudiciais para a resistência mecânica pois promovem a descalcificação do C-S-H.

Num estudo realizado por Rostami *et al.* (2012), amostras de betão sujeitas ao processo de cura com carbonatação apresentaram baixo teor em CH à superfície e pH acima de 10,5 o que, associado à alcalinidade mantida no interior, poderá garantir uma boa resposta ao problema da corrosão. Em contraste, de acordo com Zhang *et al.* (2017), embora a alcalinidade possa ser recuperada pela hidratação após a carbonatação, o baixo teor de CH mantém o betão sujeito à corrosão em serviço. Os autores ainda sugerem que, para uma difusão de CO₂ eficiente, que permita maximizar a carbonatação, as peças de betão sujeitas ao processo têm de apresentar elevada razão água-ligante, elevada área superficial e espessura reduzida e dimensão compatível com a dimensão das câmaras de carbonatação, limitando a sua aplicação prática no mercado a um número restrito de elementos pré-fabricados. As taxas de absorção de CO₂

habitualmente referidas nos estudos variam entre 9% a 16% por massa de cimento, consoante o tempo de exposição durante a cura (Šavija *et al.*, 2017)

2.5.2 Carbonatação durante a mistura

A maioria dos estudos relacionados com a carbonatação acelerada presentes na literatura estão relacionados com procedimentos experimentais afetos à carbonatação durante o processo de cura. Todavia, as limitações de carácter prático e a necessidade de explorar novas estratégias de captura de CO₂ conduziram ao aparecimento de novos métodos de utilização da carbonatação, nomeadamente a introdução de CO₂ durante o processo de mistura dos materiais. De acordo com a literatura, a introdução do CO₂ durante a mistura traduz-se em resultados distintos daqueles identificados na cura; é notória uma aceleração da hidratação e consequente diminuição do tempo de presa (Monkman *et al.*, 2016b) e a formação dos compostos hidratados ocorre com menor qualidade (Monkman *et al.*, 2020). A introdução de CO₂ na mistura pode ser materializada através de diferentes formas: injeção do CO₂ gasoso na mistura (Monkman *et al.*, 2020), utilização de água carbonatada na mistura (Lippiatt *et al.*, 2019) ou realização da mistura numa câmara de carbonatação (Silva *et al.*, 2020; Kwasny *et al.*, 2014).

No estudo realizado por Liu *et al.* (2020), várias pastas cimentícias (a/l de 0,6) foram sujeitas à presença de CO₂ aquando da sua produção, resultando em pastas com diferentes níveis de absorção de CO₂.

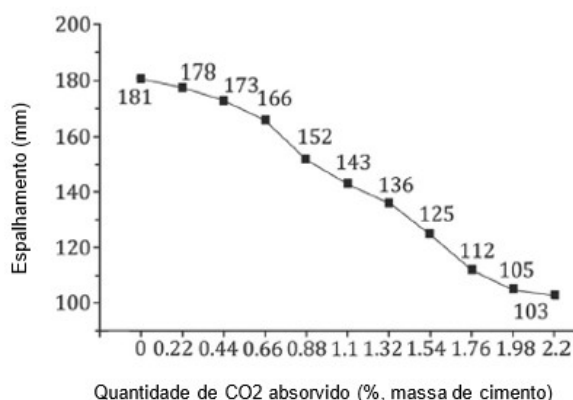
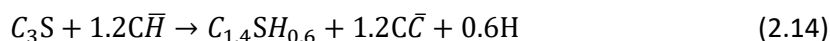


Figura 2.7 Variação do espalhamento face ao aumento da quantidade absorvida de CO₂ [Adaptado de Liu *et al.*, (2020)]

A Figura 2.7, representa os resultados obtidos por Liu *et al.* (2020), comprovando que o aumento da absorção de CO₂ provoca uma redução do espalhamento das pastas, com redução de 44% entre as duas situações limites. Lippiatt *et al.* (2020) sugerem que a presença de CO₂ reduz o pH e aumenta a solubilidade das fases permitindo a ocorrência de uma rápida precipitação justificando uma redução da fluidez das argamassas. As taxas de absorção de CO₂ obtidas por este processo são muito baixas, na ordem dos 1 a 3 % de acordo com os autores. De facto, a redução da fluidez nas misturas cimentícias com CO₂ é um resultado consensual,

habitualmente designado por flash-setting. Young *et al.* (1974) atribuem este fenómeno à dissolução do CO₂ na água para formação de ácido carbónico (equação 2.13) que desencadeia uma reação de hidratação vigorosa do C₃S nos primeiros 3 minutos após contacto com a água (equação 2.14). Em consequência ocorre não só consumo de água, como também evaporação de água da mistura, pois ambas as equações são muito exotérmicas (Bukowski & Berger 1974).



2.5.2.1 Influência do CO₂ na cinética das reações de hidratação

Os resultados do ensaio de calorimetria realizados por Monkman *et al.* (2016a), Figura 2.8, sugerem uma aceleração inicial na hidratação provocada pelo CO₂. Os autores também verificaram reduções no tempo necessário até atingir a presa. É consensual na literatura que a presença de CO₂ provoca uma maior dissolução dos compostos dos grãos anidros (Eq. 2.14) e a redução do pH da solução é apresentada como uma causa provável para essa maior dissolução. Uma razão adicional sugerida por Monkman *et al.*, (2016b) para a aceleração da hidratação consiste no aumento de acidez da solução e consequentemente maior formação de “etch pits” ou, pela produção de partículas de nanocalcrite, ambos os casos com favorecimento de nucleação heterógena (Monkman et al, 2020).

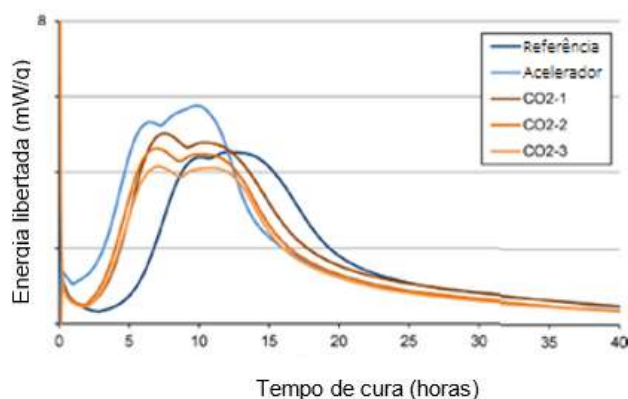


Figura 2.8 Impacto do CO₂ no Calor de Hidratação [Retirado de Monkman et al., 2016]

No estudo realizado por Monkman *et al.* (2020), os autores verificaram alterações na duração do período de indução, figura 2.9. Observa-se que nas amostras sujeitas a carbonatação ocorre uma antecipação do primeiro pico de libertação de calor, em comparação com a amostra sem presença de CO₂, num processo que parece semelhante ao que ocorre quando é introduzido um acelerador de presa na mistura. De acordo com a figura 2.9, os autores verificaram uma também uma sucessiva diminuição do pico de libertação de calor (associado à hidratação do C₃S) com o aumento da quantidade de CO₂. Adicionalmente, de acordo com os mesmos autores, a adição de CO₂ no processo de hidratação do C₃S provoca alterações no desenvolvimento inicial

da microestrutura, comprovadas pela presença de compostos particulados e fibrosos e aumento de “etch pits” após 10 minutos de hidratação.

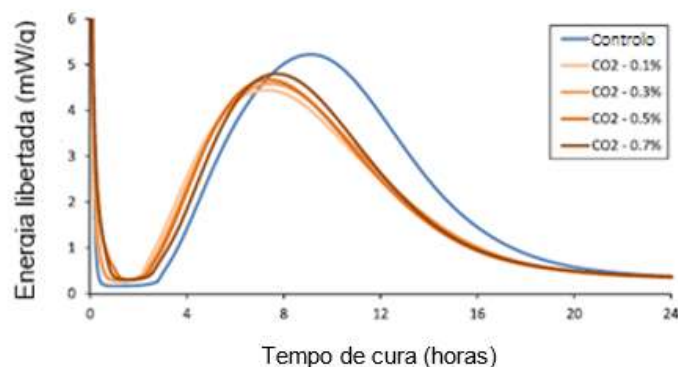


Figura 2.9 Influência do aumento de CO₂ no calor de hidratação de pastas cimentícias [retirado de Monkman et al, 2020]

De acordo com Monkman *et al.* (2018), após o período de indução, a velocidade de reação nas amostras carbonatadas é superior, comprovado por uma maior inclinação da curva de libertação de calor entre as 4 a 12 horas após a produção (Figura 2.10 esquerda). Esta situação sugere que as reações iniciais de carbonatação favorecem as reações de hidratação dos silicatos (Alite como elemento maioritário) após a fase de indução. Os resultados obtidos através do ensaio de difração Raio-X (DRX) pelo método Rietveld concluíram que a variação quantidade de C₃S ao longo da hidratação é influenciada pelo CO₂. Os mesmos autores verificaram que a quantidade de C₃S é aproximadamente 9% inferior na amostra carbonatada registado 10 horas após o início da hidratação, instante que coincide com o atingir do pico de hidratação, (Figura 2.10, direita).

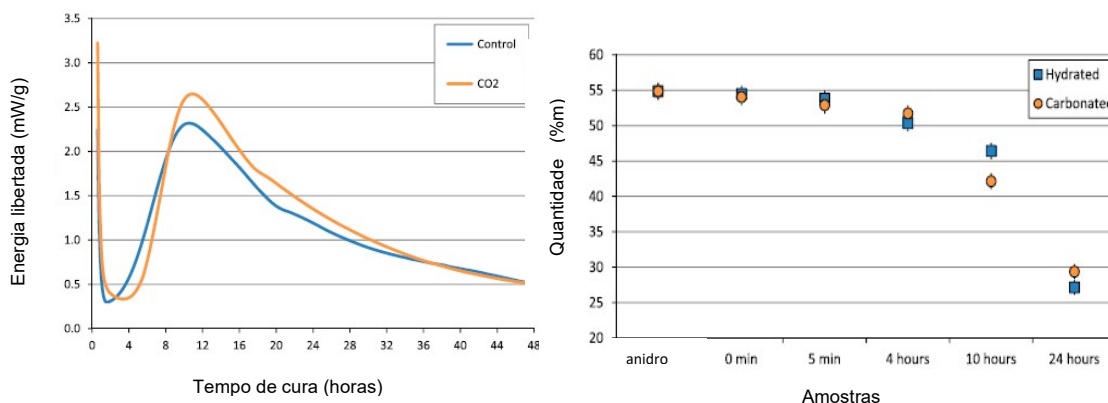


Figura 2.10 Influência do CO₂ no período de indução (esquerda) e na quantidade de compostos formados (direita) [retirado de Monkamn *et al.*, 2018]

No estudo realizado por Silva *et al.*, (2020), os resultados obtidos pela análise DRX ilustraram uma redução relativa da quantidade de C₃S em amostras carbonatadas. De acordo com os autores, a presença do CO₂ favorece a dissolução de C₃S nas idades mais jovens (1 e 3

dias), que contribui para uma aceleração inicial das reações de hidratação. De acordo com Monkman *et al.* (2016a), a duração do período de indução é influenciada pela formação inicial dos compostos hidratados, nomeadamente pela composição da camada de C-S-H. As reações entre o CO₂ e os íons cálcio, dissolvidos do clínquer, potencia a maior dissolução dos vários compostos do clínquer na solução e os produtos resultantes da hidratação (C-S-H) apresentam menor relação Ca/Si, o que de acordo com Thomas *et al.* (2010) está associado a uma menor densidade e conseqüentemente oferece menor resistência à difusão dos íons e posterior precipitação, possivelmente explicando uma maior reatividade nas amostras carbonatadas.

Segundo Lippiatt *et al.* (2020), a presença de CO₂ resulta numa redução do pH da solução beneficiando a dissolução dos compostos do clínquer permitindo a ocorrência de reações de precipitação iniciais responsáveis pela redução da fluidez das misturas e aumento do calor de hidratação, situações frequentemente reportadas na literatura. Segundo os autores, a redução do pH devido ao CO₂ apesar de beneficiar a dissolução inicial prejudica as reações de precipitação e qualidade dos compostos formados; os C-S-H formados distinguem por serem mais solúveis quando o pH é reduzido (Möschner *et al.*, 2009). Adicionalmente, Monkman *et al.* (2020) também sugere que a formação do gel amorfo de C-S-H apresenta características mecânicas distintas consoante a presença ou não de CO₂, o que poderá ser explicado pela sua morfologia ser afetada pelo nível de pH aquando da sua formação, como alegado por Kanchanason *et al.* (2017).

Por outro lado, os resultados obtidos por Kwasny *et al.* (2014) também sugerem que a presença de CO₂ potencia a ocorrência de reações nos instantes iniciais de produção; contudo, a subsequente hidratação é fortemente limitada. De acordo com os autores, os carbonatos provenientes das reações iniciais criam uma barreira que impossibilita a hidratação das partículas anidras do cimento ainda existentes. Monkman *et al.* (2016a) indicaram que a ausência de íons Ca²⁺ leva a que a formação de carbonatos (provenientes das reações entre íons CO₃²⁻ e íons Ca²⁺) ocorra em torno partículas anidras do cimento inibindo a sua hidratação.

2.5.2.2 Influência de adições no mecanismo de carbonatação

No estudo realizado por Qian *et al.*, (2018), a influência do CO₂ foi analisada através de um mecanismo de pré-carbonatação, apresentado na Figura 2.11. Ao invés da injeção de CO₂ durante a produção, neste procedimento o CO₂ é absorvido pela água de mistura através da presença de cal apagada (CH), antecipando as reações entre os íons Ca²⁺ e CO₃²⁻. A carbonatação de uma solução aquosa com partículas de CH favorece a precipitação espontânea de CaCO₃ (Phung *et al.*, 2015), contudo, a quantidade de partículas carbonato de cálcio formadas também depende do tempo de exposição ao CO₂, suscitado por Qian *et al.* (2018). Os autores identificaram aglomerados de partículas de calcite através do DRX, cujas dimensões observadas no SEM variam entre 90 nm a 300 nm e, embora não fosse possível avaliar o tamanho das partículas de calcite serão sempre mais pequenas que os aglomerados identificados.



Figura 2.11 Mecanismo de pré-carbonatação da água de mistura [Adaptado de Qian et al., 2018]

De acordo com os mesmos autores, a formação de partículas de CaCO_3 é responsável pela redução do tempo de presa e aceleração das reações de hidratação face a amostras não sujeitas a pré-carbonatação, seguindo o mesmo raciocínio de Monkman *et al.* (2016a). Os resultados também demonstraram que a presença de CH favorece as reações de hidratação, conseguido através do aumento da quantidade de iões Ca^{2+} . No estudo realizado por Lippiat et al. (2019), adotou-se o mesmo procedimento de Qian *et al.* (2018) mas utilizou carbonato de cálcio puro ao invés de CH e também verificou que a sua presença em amostras carbonatas permite manter a alcalinidade na solução, o que favorece a formação de nanocarbonatos que funcionam como pontos de nucleação responsáveis pela aceleração da taxa de hidratação.

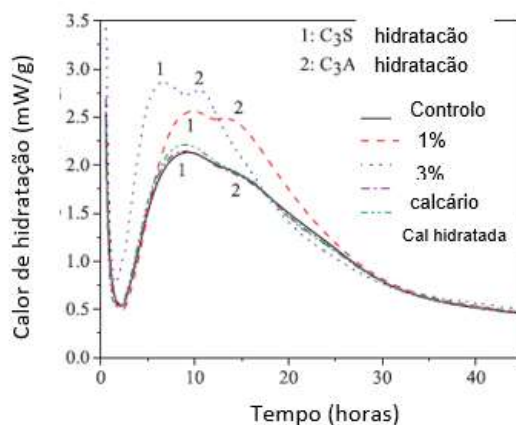


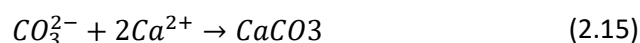
Figura 2.12 Influência da pré-carbonatação no calor de hidratação [Retirado de Qian *et al.*, 2018]

A Figura 2.12 representa a calorimetria de 5 argamassas que diferem na composição da mistura ligante: Controlo (cimento); Limestone (Cimento+filler calcário); Limestone (Cimento+CH); 1% (Cimento+1%CH) e 3% (Cimento+3%CH). Na produção das argamassas 1% e 3% a água de mistura foi sujeita ao mecanismo de pré-carbonatação durante 10 e 15 minutos respetivamente.

Os resultados indicam que a hidratação é melhorada (maiores picos de libertação de calor) na presença de pré-carbonatação o que poderá ser atribuído ao facto de as partículas de CaCO_3 facilitarem a nucleação dos produtos de hidratação. Adicionalmente, o período de indução é afetado pela pré-carbonatação e a sua duração poderá ser maior ou menor do que a duração tradicional, consoante a quantidade de CH introduzida.

As partículas de bicarbonato de cálcio resultantes da pré-carbonatação (equação 2.13) mais solúveis que o ácido carbônico, irão reagir preferencialmente com as partículas de cálcio provenientes do cimento, de acordo com a equação (equação 2.14). Contudo, quando a quantidade de CaCO_3 aumenta, a sua função como ponto de nucleação permite que os produtos de hidratação se desenvolvam mais rapidamente, ultrapassando o efeito anterior e reduzindo o período de dormência (Qian *et al.*, 2018). Por outro lado, verificou-se que a adição CH sem presença de CO_2 não tem efeitos significativos no desenvolvimento da hidratação.

Em contraste, Fourmentin *et al.*, (2015) verificou que a substituição parcial de cimento por hidróxido de cálcio, sem presença de carbonatação, provoca uma aceleração das reações com maior precipitação de C-S-H que será provocada pela maior área superficial por volume, beneficiando a nucleação e consequente hidratação. De acordo com Kato *et al.*, (2001) citado por Qian *et al.*, (2017), a substituição parcial por CH provoca reduções no tempo de presa que poderão ser causadas pela maior área superficial do CH face ao cimento, e/ou, pelo aumento dos pontos de contacto entre os produtos de hidratação, com consequente aumento da densidade da microestrutura (Hewlett, 2003).



2.5.2.3 Influência da carbonatação no desempenho mecânico:

Embora exista na literatura diferentes mecanismos de introdução do CO_2 durante a produção, afetando a hidratação inicial, Lippiatt *et al.* (2020) sugere que a maioria da sua aplicação implicou reduções na resistência mecânica. Os resultados obtidos Liu *et al.* (2020) indicam que a absorção de CO_2 prejudica a resistência mecânica inicial das pastas nas primeiras idades. Lippiatt *et al.* (2019), verificou que a substituição de água por uma solução aquosa saturada em CO_2 na produção de pastas cimentícias, implicam reduções na resistência mecânica a 1 dia face a pastas tradicionais. A carbonatação provoca uma rápida formação de C-S-H em torno dos grãos anidros do cimento, que irá funcionar como barreira, prejudicando o mecanismo de hidratação. De acordo com os autores, o efeito de aceleração da hidratação do CO_2 (consensual na literatura) reduz drasticamente o tempo de presa que se associa a menor qualidade dos compostos hidratados, diminuindo a resistência à compressão.

Em contrapartida, Monkman *et al.*, (2016a) verificou que a injeção de 0,05% de CO_2 (% face à massa de cimento) permite reduzir a quantidade de cimento sem prejudicar a resistência mecânica independente da idade de ensaio. Na Figura 2.13, observa-se que a amostra CO2-1 (0,05%) atingiu aumentos relativos face à amostra de referência, betão produzido sem CO_2 , que são variáveis consoante a idade de ensaio. Por outro lado, também se verifica que o aumento da quantidade de CO_2 (amostras CO2-2 e CO2-3) traduz-se numa diminuição progressiva da resistência mecânica à compressão.

Os mesmos autores concluíram num estudo mais recente que, a presença de partículas CC não funciona como “seeds”, impossibilitando o benefício da hidratação através da nucleação. Alternativamente, o aumento da quantidade de CO₂ deverá alterar as consequências do mecanismo de carbonatação, a produção de CaCO₃ não ocorre na solução intersticial, mas sim em torno de núcleos de dissolução ativos, o que impossibilita a hidratação das partículas anidras.

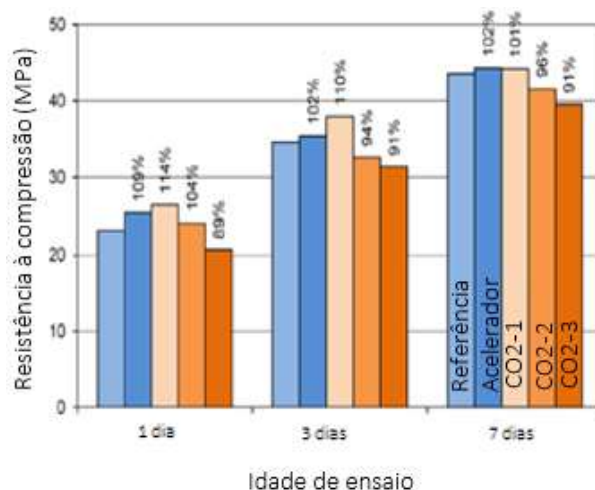


Figura 2.13 Variação da Resistência mecânica em função da idade e aumento de CO₂ [Retirado de Monkman et al., 2019]

Por outro lado, quando se procede à substituição parcial do cimento por CaCO₃ nas amostras carbonatadas, o efeito prejudicial na resistência mecânica acima descrito não se verifica; aliás existe um incremento da resistência mecânica. Analogamente, Qian *et al.*, (2018) observou que a incorporação de CH durante o mecanismo de pré-carbonatação permite aumentar a resistência mecânica à compressão face a argamassas tradicionais. Segundo os mesmos autores a formação de partículas CaCO₃ providencia maior número de pontos de nucleação dispersos na solução que favorecem a hidratação e aumentam o volume de produtos hidratados, nomeadamente de etringite que contribui para uma maior densidade da microestrutura e conseqüentemente melhor resistência mecânica.

Lippiatt *et al.*, (2019), sugerem que o aumento na concentração de íões cálcio e simultânea formação de nanocarbonatos permitem uma maior produção de C-S-H que será responsável pelo incremento na resistência mecânica. De acordo com os autores, a principal diferença no mecanismo de carbonatação por introdução de CaCO₃, consiste na localização onde os nanocarbonatos são formados. Quando na presença de CO₂ apenas, o aparecimento de pontos de nucleação será junto dos grãos anidros; no entanto, com a ação dos materiais ricos em cálcio, os pontos de nucleação surgirão na solução intersticial permitindo o desenvolvimento de compostos hidratados de forma mais disseminada.

3. Campanha Experimental

Neste capítulo, apresenta-se uma descrição geral acerca da organização e planeamento do trabalho laboratorial. Seguidamente, são apresentados todos os materiais, equipamentos e métodos utilizados nas várias etapas do processo, desde a produção das misturas aos ensaios de caracterização.

O procedimento experimental foi realizado maioritariamente no laboratório de construção (LC) do Instituto Superior Técnico onde foram adotados métodos de trabalho rigorosos com o intuito de minimizar a variabilidade dos resultados e facilitar a sua interpretação de acordo com os princípios teóricos. Os ensaios de caracterização morfológica e microestrutural foram efetuados em laboratórios especializados.

3.1 Metodologia do plano de trabalho experimental:

A campanha experimental desenvolvida visa contribuir para um melhor conhecimento do comportamento físico e mecânico das misturas cimentícias quando sujeitas a carbonatação durante o processo de mistura. Numa primeira fase, foi realizado um conjunto de amassaduras, variando o tempo de carbonatação acelerada com o intuito de perceber o seu impacto e estabelecer as composições que melhor possibilitem o seu estudo, assumindo à priori que para baixos valores de CO₂ é possível acelerar a hidratação e aumentar a resistência mecânica inicial.

Procedeu-se à produção das pastas de acordo com o plano experimental previamente definido (Tabela 3.1), que estabeleceu como dois parâmetros de análise o tempo sujeito a carbonatação e o teor de incorporação de hidróxido de cálcio. No total foram consideradas 12 misturas diferentes, envolvendo distintos tempos de exposição ao CO₂, entre 0 e 90 minutos, e teores de CH de 0,3% e 0,6% (Tabela 3.1). Para um dado teor de CH foi considerada uma mistura de referência não sujeita a cura acelerada por CO₂ (REF; CIMC; CIMC2).

Posteriormente, as pastas produzidas foram caracterizadas no estado fresco, em termos de trabalhabilidade e evolução do calor de hidratação, bem como no estado endurecido, para a avaliação do seu desempenho mecânico a diferentes idades. Paralelamente, procedeu-se à caracterização morfológica das pastas produzidas e dos materiais anidros iniciais com recurso a difração de raios-X (DRX) com refinamento pelo método de Rietveld e a termogravimetria (TG). Foi ainda realizada uma análise microestrutural por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e por porosímetria por intrusão de mercúrio (MIP).

Tabela 3.1 – Plano de trabalhos experimental

Designação da mistura	Características da mistura		Número de repetições			
	Cimento (% m/m) ^b	Hidróxido de cálcio (% m/m) ^b	Produções	Estado fresco ^c	MV ^d Compressão Flexão	TG/DRX/S EM/MIP ^e
REF	100	0	3	6/3/1/1	24/30/18	6/6/2/1
CIM 5 ^a			2	4/2/-/-	6/14/11	-/-/-/-
CIM 10 ^a			1	2/1/-/-	6/13/6	-/-/-/-
CIM 15 ^a			1	2/1/-/-	6/12/6	-/-/-/-
CIM 45 ^a			2	4/2/-/-	24/24/16	1/-/-/-
CIM 90 ^a			3	6/3/1/1	24/31/20	1/6/2/1
CIMC	97	3	3	6/3/1/1	24/30/18	1/6/2/1
CIMC 45 ^a			2	4/2/-/-	24/24/16	1/-/-/-
CIMC 90 ^a			3	6/3/1/1	24/33/20	1/6/2/1
CIMC2	94	6	3	6/3/1/1	24/32/20	-/-/-/-
CIMC2 45 ^a			2	4/2/-/-	24/26/16	-/-/-/-
CIMC2 90 ^a			3	6/3/1/1	24/34/18	-/-/-/-

^a tempo de exposição da mistura ao CO₂

^b relativamente à totalidade da mistura ligante (cimento e hidróxido de cálcio)

^c espalhamento/massa volúmica fresca/tempo de presa/calorimetria

^d massa volúmica para 1d / compressão para (1d, 3d, 7d, 28d, 90d) / flexão para (1d,3d, 7d, 28d, 90d)

^e TG para (0h;2h;4h;8h;1d;3d) / DRX idem / SEM (1d;3d) / MIP (3d)

3.2 Materiais utilizados:

Cimento Portland:

O cimento utilizado na campanha experimental foi o cimento Portland CEM I 42,5 R proveniente da SECIL, que respeita os requisitos de desempenho técnico imposto pela norma EN 197-1:2017 e cujas propriedades físicas e químicas são apresentadas na Tabela 3.2. O cimento foi armazenado no laboratório de engenharia civil em Big Bags de 1500 kg, os quais são cuidadosamente fechados após utilização, de forma a evitar ao máximo a alteração do material.

Tabela 3.2 Propriedades do cimento utilizado

Parâmetros	CEM I 42,5 R
Massa volúmica (g/cm ³)	3,07
Superfície específica mássica de Blaine (cm ² /g)	3640
Expansibilidade (mm)	1
CaO + MgO (% em massa)	63,18+2,03
Calcite* (%)	3,6
C ₃ S* (%)	58,3
Portlandite* (%)	0,4

*caracterização mineralógica pelo método de Rietveld

Hidróxido de Cálcio (Ca(OH)₂):

Como fonte de hidróxido de cálcio recorreu-se a cal hidratada proveniente do produtor, Calcidrata - Indústrias De Cal S.A, em sacos de 22 kg que foram armazenados no laboratório no interior de barricas. As propriedades do material apresentam-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Características da Cal hidratada utilizada

Parâmetros	CL 90-S
Massa volúmica (g/cm³)	0,3 a 0,6
Finura	
Resíduo Retido 0.2mm (% em massa)	≤ 2,0
Expansibilidade (mm)	≤ 20,0
Hidróxido de cálcio (% em massa)	≥ 92,0
CaO + MgO (% em massa)	≥ 90,0
MgO (% em massa)	≤ 5,0
CO₂ (% em massa)	≤ 4,0

Dióxido de Carbono (CO₂):

O dióxido de carbono utilizado para a carbonatação durante a mistura foi armazenado numa garrafa a 49,50 bar de pressão, com 45kg de capacidade. O produtor, Air Liquide, sugere a sua utilização para criação de atmosfera modificada e garante uma pureza igual ou superior a 99,95%.

Superplastificante:

Na produção de várias pastas foi introduzido Master Ease 5025 (CE), que se trata de um superplastificante de elevada atividade cujas propriedades principais apresentam-se na Tabela 3.4. A sua utilização respeitou todas as recomendações indicadas na ficha técnica do material disponibilizada pelo produtor, BASF Portuguesa S.A.

Tabela 3.4 Características do superplastificante utilizado

Parâmetros	Master Ease 5025
Massa Volúmica (g/cm³)	1,058
pH (20 °C)	5,3
Viscosidade (Pa•s)	0,09
Cloretos (%)	≤ 0,1

3.3 Equipamentos e utensílios utilizados

O conjunto dos vários equipamentos e utensílios utilizados no processo de produção das pastas são descritos abaixo. Na Figura 3.1, apresenta-se o esquema do modelo de câmara de carbonatação utilizado no trabalho experimental.

- Balança digital com precisão $\pm 0,1\%$ da massa dos vários constituintes das pastas;
- Recipiente graduado 2000ml;
- Recipiente 1000ml;
- Gobelet de vidro de 50ml;
- Cronómetro;
- Colher de pedreiro;
- Sensor de temperatura, termopar;
- Câmara de Carbonatação;
- Misturadora^a: As pastas sujeitas à atmosfera de 80% de CO₂ foram produzidas recorrendo a uma misturadora constituída por um recipiente metálico com capacidade de 3L e uma pá misturadora com possibilidade de girar a 4 velocidades, das quais apenas se utilizou as duas primeiras.
- Misturadora^b: As pastas não sujeitas a carbonatação foram produzidas numa misturadora diferente, de acordo com a norma NP 196-3 (2005) constituída por um recipiente com capacidade de 4L e uma pá dotada de 2 velocidades.
- Sensor de CO₂ (Data Logger TC-32K);

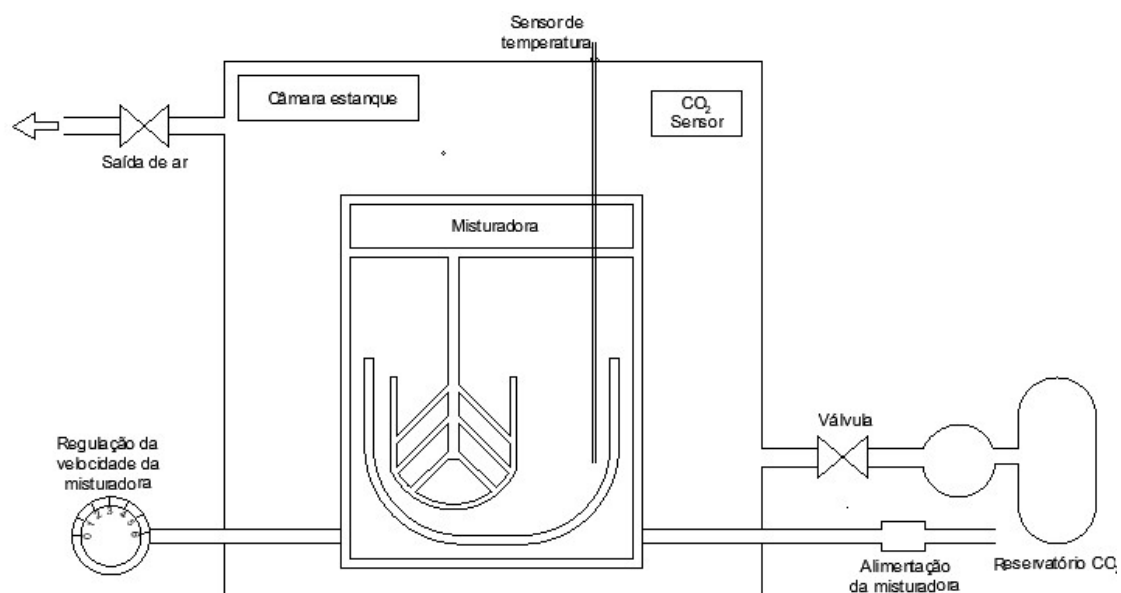


Figura 3.1 Representação esquemática da câmara de carbonatação.

3.3.1 Câmara de Carbonatação

O sistema utilizado para a produção de pastas na presença de CO₂, Figura 3.2, permite a obtenção de uma atmosfera com uma concentração controlada (80%) de CO₂. A injeção de CO₂ é feita com recurso a um tubo reforçado, bem como todas as superfícies críticas, garantido a estanqueidade da câmara durante todo o processo de mistura. A concentração de CO₂ na atmosfera é definida antes do início da produção e controlada ao longo do tempo através de um Sensor (Data Logger). A temperatura da pasta é igualmente avaliada em intervalos de tempo predefinidos com recurso a um termopar ligado a um sensor digital, funcionando como um parâmetro de controlo.



Figura 3.2 Sistema para a produção de pastas carbonatadas.

3.4 Produção das pastas

A produção das pastas consiste numa etapa de extrema importância para que a análise de resultados entre as pastas seja rigorosa e interpretada de acordo com os princípios teóricos previamente apresentados. A produção das pastas sujeitas a carbonatação apresenta diferenças no procedimento experimental face às amassaduras sem carbonatação.

3.4.1 Composição das pastas produzidas

No sentido de avaliar o efeito dos vários parâmetros em análise (incorporação de CO₂ e CH na pasta) consideraram-se as misturas indicadas na Tabela 3.5. O parâmetro associado à quantidade de CO₂ foi definido através de diferentes tempos de mistura (nomeadamente 5, 10, 15, 45 ou 90 minutos). Algumas destas misturas foram adicionalmente produzidas com 3% e 6% de CH, face à massa de ligante. Em paralelo e para efeitos de comparação foram produzidas misturas de referência não sujeitas a absorção de CO₂. O tempo de mistura nestes casos foi de 3 minutos, sem adição de CO₂.

Em todas as pastas foi adotada uma relação água/ligante (a/l) de 0,44, a qual foi estabelecida com o objetivo de garantir um espalhamento pré-definido de 100 mm (3.5.1). De

acordo com a NP EN 447:2008, a introdução de adições implica que estas sejam consideradas no cálculo da relação a/l. Assim, em todas as misturas com CH como adição, este foi considerado como constituinte do ligante. No sentido de garantir uma melhor dispersão do CH na pasta, potenciando a interação com o CO₂, foi utilizado superplastificante (SP), em 0,3% da massa de ligante, ou seja, 7,5 gramas em todas as pastas produzidas. A pasta CIM controlo, avalia o possível impacto do aumento do tempo de mistura, numa situação sem CO₂, enquanto a pasta CIMC controlo, pretende analisar a influência do SP na dispersão do CH em solução.

Tabela 3.5 – Composição das pastas para amassaduras de 1,8 litros

Identificação das Pastas	Cimento (g)	CH (g)	Ligante (g)	Água (g)	SP (g)	Tempo de mistura (min)	Presença de CO ₂ na atmosfera
REF						3	Não
CIM 5						5	Sim
CIM 10	2500	-				10	Sim
CIM 15						15	Sim
CIM 45						45	Sim
CIM 90						90	Sim
CIMC			2500	1092,5	7,5	3	Não
CIMC 45	2425	75				45	Sim
CIMC 90						90	Sim
CIMC2						3	Não
CIMC2 45	2350	150				45	Sim
CIMC2 90						90	Sim
CIM controlo	2500	-	2500	1092,5	7,5	45	Não
CIMC controlo	2425	75	2500	1100	-	3	Não

3.4.2 Produção de pastas não sujeitas a carbonatação

As misturas produzidas em ambiente atmosférico com concentração normal de dióxido de carbono seguiram as indicações gerais da norma NP EN 196-3 (2005), com algumas adaptações. De forma a otimizar o trabalho no laboratório, foi utilizada a misturadora representada na Figura 3.3, de acordo com as seguintes etapas:

1. Limpeza do recipiente através de um pano húmido.
2. Adição da água e do superplastificante em simultâneo garantindo que todo o adjuvante foi introduzido.
3. Adição posterior do cimento e acionar a misturadora em movimento durante 90 segundos a segunda velocidade.

4. Com recurso à raspadeira de borracha juntar o material aderente nas paredes novamente à mistura e acionar a misturadora durante 90 segundos.



Figura 3.3 Misturadora para a produção de pastas não carbonatadas.

3.4.3 Produção de pastas sujeitas a carbonatação durante a mistura

Após colocação dos materiais na misturadora, esta fica durante todo o processo de mistura dentro da câmara de carbonatação, a qual, permanece fechada impossibilitando o acesso ao recipiente. Neste sentido, houve necessidade de estabelecer um procedimento distinto face às pastas não sujeitas a carbonatação, recorrendo à misturadora da Figura 3.2:

1. Limpeza do recipiente através de um pano húmido.
2. Introdução da água e do superplastificante em simultâneo no recipiente da misturadora garantindo que todo o adjuvante foi introduzido.
3. Adição posterior do cimento.
4. Introdução do recipiente na câmara de carbonatação.
5. Injeção do dióxido de carbono até atingir um ambiente controlado com percentagem de 80%, processo que habitualmente demora cerca de 45 segundos.
6. Medição da temperatura inicial dos materiais no interior do recipiente.
7. Acionar a misturadora em velocidade lenta durante 60 segundos.
8. Aumentar a velocidade para rápido durante os 4 minutos seguintes.
9. Pausa durante 5 minutos por razões de manutenção e segurança da misturadora.
10. Proceder a ciclos de mistura seguidos de pausas, ambos com 5 minutos de duração, de forma a evitar sobreaquecimento da misturadora, com registo de temperatura a cada 10 minutos.

No caso das misturas em que o ligante é constituído por cimento mais Ca(OH)_2 houve necessidade de proceder previamente à dissolução da adição. Assim, o ponto 2 sofreu a seguinte alteração:

2. Dissolução da adição num recipiente com água e superplastificante recorrendo a agitação magnética durante um período de 10 minutos como ilustrado na Figura 3.4. A mistura é posteriormente transferida para o recipiente da misturadora.

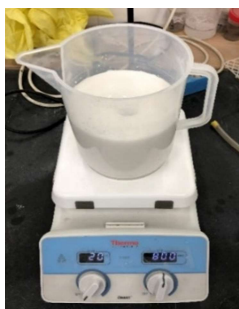


Figura 3.4 Dispersão do CH com recurso a agitação magnética.

Terminada a fase de produção, foram realizados ensaios de caracterização no estado fresco para todas as pastas. Face a diferenças muito acentuadas na trabalhabilidade das pastas houve necessidade de adotar duas abordagens distintas que definem os procedimentos na realização dos ensaios no estado fresco:

- Pasta com comportamento de calda (PAC): quando a pasta assume um comportamento de calda, isto é, a compactação do material é garantida pelo seu próprio peso.
- Pasta com consistência não fluída (PCA), exigindo energia de compactação adicional. Em particular, as duas amassaduras (CH2 45 e CH2 90) apresentaram baixa fluidez e elevada viscosidade, requerendo a necessidade de compactação. Assim, para estas duas misturas os ensaios de espalhamento e de massa volúmica e a moldagem dos provetes realizaram-se conforme é realizado em argamassas correntes.

Cada produção de 1,8 litros permitiu a moldagem de 6 prismas com dimensão 160x40x40 mm, que permaneceram nos moldes cobertos por uma película de plástico durante 24 horas em ambiente laboratorial. Por um lado, a moldagem das pastas PAC é realizada pela introdução do material nos moldes com auxílio de uma colher de pedreiro para o acabamento da superfície. Por outro lado, no que respeita às pastas PCA, os moldes são preenchidos em duas camadas idênticas e compactados através de 60 pancadas, por camada, recorrendo à mesa de compactação, Figura 3.5.



Figura 3.5 Mesa de compactação para a produção de pastas PCA.

Após o desmolde, efetuado cuidadosamente com o martelo de borracha, os provetes foram colocados na câmara húmida com temperatura definida de 20 °C e humidade relativa de 80% até atingirem a idade predefinida para ensaio.

3.5 Ensaios de Caracterização no estado fresco

3.5.1 Espalhamento

O ensaio de espalhamento foi realizado para avaliar a consistência das pastas no estado fresco imediatamente após o término da produção. No que respeita às pastas PAC, a consistência é avaliada através da medição do diâmetro em duas dimensões perpendiculares da calda espalhada sobre um prato, de acordo com a norma NP EN 445:2008, Figura 3.6.



Figura 3.6 Ensaio de espalhamento para pastas PAC.

Por outro lado, as pastas PCA foram avaliadas de acordo com o ensaio de espalhamento de argamassas, conforme a norma NP EN 1015-3 (2006). Neste caso, antes de proceder à medição do diâmetro de espalhamento, o material colocado no prato sofre impacto causado por ressaltos sucessivos do prato de suporte de uma altura pré-definida.

3.5.2 Massa volúmica fresca

O ensaio de massa volúmica fresca foi realizado através de um recipiente metálico de 1 litro. No caso das PAC, o material é colocado dentro do recipiente respeitando as indicações da norma NP EN 445:2008 e o resultado, apresentado em kg/m^3 , resulta do quociente entre a massa da pasta e o volume do recipiente. Paralelamente, face às pastas PCA, houve necessidade de seguir a norma NP EN 1015-6 (2006) segundo a qual o material é introduzido no recipiente em duas camadas idênticas, ambas sujeitas a compactação por 25 pancadas.

3.5.3 Tempo de presa

O ensaio de tempo de presa foi efetuado de acordo com a norma EN 196-3 (2005); todavia, não foi possível proceder à determinação da consistência normal. O processo de produção das misturas sujeitas a carbonatação inviabiliza a medição da consistência normal, uma vez que as misturas permanecem fechadas na câmara durante um período mais ou menos longo onde ocorre variação da sua consistência. Este ensaio permite a determinação dos instantes de início e fim de presa através da Agulha de Vicat, consoante a sua penetração no molde ao longo do tempo como descrito em seguida:

Tempo início de presa:

1. Colocar o molde e o prato de vidro dentro de um recipiente e posicioná-lo no aparelho de Vicat;
2. Regular o equipamento de Vicat ajustando o zero da escala o ponto de contacto entre a Agulha de tempo de início de presa e a base do prato;
3. Introduzir a pasta no molde tentando garantir a eliminação de vazios e encher o recipiente com água de forma que o molde fico submerso a pelo menos 5mm de profundidade;
4. Baixar a agulha até estar em contato com a superfície do molde e depois soltar através do mecanismo lateral (a agulha penetra a pasta por ação da gravidade);
5. Registrar o valor da altura entre a agulha e a base do prato de acordo com zero estabelecido;
6. Repetir o processo em 4 e 5 a cada 10 minutos com a atenção de ter de ser feito numa localização diferente na superfície da pasta.
7. Quando o valor registado pertencer ao intervalo de 3 a 9 mm assinalar o tempo decorrido desde o início de ensaio (arredondado a 5 min), que corresponde ao tempo de início de presa.

Tempo de Final de Presa:

1. Após determinação do instante de início de presa, inverter o molde sobre o prato de vidro e colocá-lo novamente no interior do recipiente;
2. Proceder à substituição da agulha de início de presa pela agulha de fim de presa;
3. Regular o equipamento de Vicat ajustando o zero da escala o ponto de contacto entre a agulha e a superfície do molde;
4. Baixar a agulha até estar em contato com a superfície do molde e depois soltar através do mecanismo lateral (a agulha penetra a pasta por ação da gravidade);
5. Registrar o valor associado à altura de penetração da agulha na pasta;
6. Repetir o processo em 4 e 5 a cada 10 minutos em localizações diferentes.
7. Quando o valor registado for inferior a 0,5mm em 3 posições diferentes significa que o ensaio terminou e o tempo de final de presa é o intervalo desde o início de ensaio até a este instante.

3.5.4 Calorimetria

No sentido de avaliar o desenvolvimento do calor de hidratação das pastas produzidas recorreu-se à monitorização da temperatura das pastas ao longo do tempo. Através do sistema apresentado na Figura 3.7, a temperatura de uma amostra da pasta foi monitorizada ao longo de 3 dias através de um termopar [1] ligado a um sensor de temperatura. As duas caixas interiores têm cerca de 15cm de espessura em poliestireno expandido com o objetivo de minorar ao

máximo as fugas de calor, estando inseridas numa caixa exterior, também em poliestireno expandido.

O equipamento utilizado permite efetuar o ensaio para duas amostras em simultâneo, avaliando não só a evolução da temperatura de cada amostra, mas também da temperatura no interior da caixa exterior, como parâmetro de controlo. Para cada amostra colocou-se aproximadamente 80 gramas da respetiva pasta produzida, garantindo que a quantidade de material não influencia o ensaio. A avaliação do calor de hidratação foi realizada através da medição da evolução da temperatura da pasta. Os resultados constituem um bom indicador da evolução das reações, apesar deste não ser rigoroso, pois não foi possível realizar a sua calibração tal como definido na norma NP EN 196-11 (2018), nem transpor para quantidades de calor ou energia libertados. Por este motivo, optou-se por considerar a monitorização da temperatura em vez de realizar uma análise de calorimetria. No entanto, a palavra calorimetria é por vezes usada ao longo do texto, pois considera-se que os resultados são relacionáveis com a libertação de calor de hidratação. Dado se considerarem misturas de referência no presente trabalho, o principal objetivo, que é avaliar a influência do CO_2 e CH no desenvolvimento das reações de hidratação, pode ser aferido.



Figura 3.7 Equipamento utilizado em poliéster (esquerda) Colocação da amostra na caixa interior.

3.6 Preparação de amostras para ensaios microestruturais e de análise morfológica

A realização dos ensaios de caracterização morfológica e microestrutural implicou uma preparação adicional das amostras provenientes dos ligantes anidros e pastas produzidas, com vista a garantir a paragem da hidratação do cimento e a estabilização as amostras em condições adequadas até à data do ensaio. A necessidade de obter amostras com diferentes idades (0h; 2h; 4h; 8h; 1d e 3d) motivou procedimentos de separação das amostras consoante o seu grau de endurecimento. Após a produção das pastas, uma porção do material foi devidamente armazenada num cadinho porcelânico até atingir a idade e posteriormente colocado num gobelet através de uma espátula. Para as amostras endurecidas com 1 e 3 dias recorreu-se a serra elétrica (Figura 3.8, direita) para seccionar uma fatia de 10mm do provete e dividi-la em 4 partes iguais (10x10x10mm).

Apesar das diferenças na separação das amostras, foi adotado para todas as amostras um procedimento de paragem de hidratação idêntico no sentido de quebrar a evolução das reações, o qual é descrito em seguida:

1. Colocou-se 20 g da amostra num gobelet e posteriormente dentro da estufa a 80 °C durante 1 hora;
2. Retirou-se o gobelet do forno, adicionou-se 50 ml de isopropanol (C₃H₈O), homogeneizou-se a solução e deixou-se a repousar durante 50 minutos (Figura 3.8);
3. Removeu-se o isopropanol por decantação e adicionou-se à solução 50 ml de éter dietílico, homogeneizou-se a solução e deixou-se a repousar no gobelet durante 30 minutos;
4. Removeu-se o éter da solução e colocou-se o gobelet na estufa durante 40 minutos;
5. Armazenou-se o material em sacos de plástico dentro de um exsicador em vácuo;



Figura 3.8 Materiais utilizados na paragem de hidratação (esquerda). Serra elétrica (direita).

Tal como sugerido por Zhang *et al.*, (2011), procedeu-se à utilização de isopropanol como solvente, seguida de secagem através da colocação na estufa, garantindo que o processo de paragem de hidratação não afeta as propriedades físicas/químicas do material. Todavia, procedeu-se a uma prévia colocação na estufa para facilitar a remoção da água livre e substituição de solvente por éter dietílico, com menor ponto de ebulição, reduzindo o tempo necessário para secagem do material.

As amostras destinadas aos ensaios de DRX e TG foram, posteriormente, sujeitas a um processo de moagem com recurso a um martelo e almofariz. Relativamente ao TG, foi ainda necessário peneirar o material através de peneiros ASTM com abertura de malha 0.150 mm e 0.075 mm. No que diz respeito ao DRX, foi adicionado ao material óxido de zinco de forma a obter uma amostra com 90% de material proveniente da pasta e 10% de óxido de zinco. Este último serviu de padrão interno para a determinação quantitativa da evolução das fases hidratadas, de acordo com o método de Rietveld (3.7.2).

Relativamente ao SEM, após o processo de paragem de hidratação, foram retirados provetes das amostras de 1 e 3 dias com auxílio de um martelo e escopro. Devido a uma recomendação do Laboratório de ensaio, foi necessário reduzir a dimensão dos provetes (10x10x10mm) para cerca de (5x5x1mm), que permaneceram em vácuo até serem ensaiados.

3.7 Ensaios de caracterização morfológica e microestrutural

3.7.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica, TG, avalia a degradação térmica das amostras, compostas por partículas entre 0.150 mm e 0.075 mm, em função dos processos de desidratação (Ldx), descarbonatação (Ldc) e desidroxilação (Ldh). Para cada amostra, cerca de 25 a 40 mg do material foi colocado numa atmosfera de azoto e sujeito a um aquecimento até aos 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil da Faculdade Nova de Lisboa.

3.7.2 Análise de Difração de raios-x com refinamento pelo método Rietveld

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas no laboratório CICECO da Universidade de Aveiro. Foi utilizado um difractor convencional Bragg-Brentado (Bruker D8 Advance Da Vinci) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) associada a tensão de 40 kV e corrente de 40mA com um detetor linear (Lynxeye 1-D). As amostras previamente preparadas foram sujeitas a um varrimento entre 5 e 80 °2 θ com passo angular de 0,02° e intervalo de 0,5 segundos por passo.

Os refinamentos de Rietveld foram efetuados através do software TOPAS 5.0 (Bruker AX) com abordagem dos parâmetros principais. Seguindo as recomendações de Scrivener et al. (2016), o refinamento dos parâmetros da estrutura cristalina, posições atómicas, ocupações do local ou parâmetros de deslocamento atómico não foram utilizados face à complexidade de fases do cimento, suscetíveis a erro nos resultados. Seguindo o mesmo princípio, não foi utilizado o parâmetro de tamanho cristalino nas fases minoritárias (<1% massa).

3.7.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento

As amostras foram observadas através de um Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) da marca JEOL, modelo JSM-7001F, acoplado de uma sonda analítica de EDS (energy dispersive spectroscopy). As amostras foram previamente revestidas na superfície por uma camada fina de ouro (Au-Pd) para garantir uma condutividade adequada. As análises foram

efectuadas com uma resolução de 1.2 nm e voltagem de 15 kV. Este ensaio foi realizado no MicroLab no Instituto Superior Técnico.

3.7.4 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A avaliação da porosimetria das pastas foi efetuada no laboratório de análises (LAQV) do departamento de engenharia química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, com recurso ao equipamento Micromeritics AutoPore IV 9500.

As amostras foram previamente colocadas em vácuo durante 24 horas e armazenadas dentro de um exsiccador até à realização do ensaio. O ensaio foi realizado sobre uma fração das amostras iniciais que foram sujeitas à intrusão e extrusão do mercúrio através de uma pressão no penetrómetro que variou entre 0,55 e 33000 psia, permitindo o preenchimento de poros com dimensão até cerca de 7nm. Na realização do ensaio foi considerado um ângulo de contacto de 140° e um tempo de equilíbrio entre cada ponto de 20 segundos.

A distribuição dos poros foi estimada através da equação de Washburn (3.1) que relaciona o diâmetro dos poros (d) com a pressão aplicada (p), onde θ é o ângulo de contacto (considerou-se 140°) e γ corresponde à tensão superficial (adotou-se 0,485 N/mm a 25 °C). Note-se que a equação de Washburn assume que os poros têm forma cilíndrica, situação que não se verifica nas misturas cimentícias, pelo que, os valores obtidos através do ensaio são meramente indicativos. Por outro lado, o processo de intrusão de mercúrio apenas avalia a porosidade aberta (poros que estão conectados) e a dimensão da abertura do poro.

$$d = \frac{4\gamma \cos(\theta)}{p} \quad 3.1$$

3.8 Ensaio de caracterização mecânica

No sentido de avaliar o desempenho mecânico das várias pastas produzidas foram realizados ensaios à flexão e compressão de todo o conjunto de pastas, seguindo os princípios da norma NP EN 1015-11 (2006). Para este efeito foi utilizada a prensa Seidner Forma+Teste 505/200/10 M1 (Figura 3.9) disponível no laboratório de Civil.

Como já foi expresso anteriormente, de forma a garantir que os resultados são representativos, foram ensaiados no mínimo 3 prismas por composição e por idade no ensaio de resistência à flexão e 6 meios-prismas no ensaio de resistência à compressão.



Figura 3.9 Prensa para o ensaio de caracterização mecânica.

3.8.1.1 Resistência à Flexão

Para a determinação da resistência à flexão, os provetes são colocados na máquina e posicionados sobre dois apoios (rótulas cilíndricas) afastados 100mm, onde são sujeitos à aplicação contínua de uma carga pontual a meio vão da superfície superior, como ilustra a Figura 3.10. O valor da força máxima de rotura é obtido e registado seguindo uma velocidade de ensaio próxima de 0,20 kN/s, para uma célula de carga de 10 kN para ensaio de tração de flexão.

A resistência à flexão associada cada pasta é calculada de acordo com a equação 3.2, em que f_t é a tensão de rotura à flexão [MPa]; F_t a média das várias cargas máximas exercidas sobre o provete no ensaio [N]; l a distância entre apoios [100 mm]; b a largura do prisma [40mm] e finalmente d que corresponde à espessura do prisma [40 mm].

$$f_t = 1,5 \frac{F_t \times l}{b \times d^2} \quad 3.2$$

3.8.1.2 Resistência à Compressão

Provenientes do ensaio de resistência à flexão resultaram meios-prismas, os quais, foram utilizados para a determinação da resistência à compressão. As amostras são colocadas sobre a base do prato inferior da máquina e são seccionadas numa área de 40x40mm como apresentado na Figura 3.10 (direita). O ensaio decorre através da aplicação de força gradualmente crescente e contínua, mas nunca ultrapassando o valor de 2,4 kN/s, por recomendação da norma, associado a uma célula de carga de 200 kN para ensaio de rotura por compressão. Uma vez atingida a rotura da amostra, regista-se o valor da força máxima de rotura no ensaio e determina-se a resistência à compressão associada a cada pasta através da equação 3.3, em que f_c corresponde à tensão de rotura à compressão [MPa]; F_c é a média das forças máximas exercidas sobre os vários meios-prismas [N] e A a área do meio-prisma que é comprimida [40x40mm].

$$f_c = \frac{F_c}{A} \quad 3.3$$



Figura 3.10 Rotura à flexão (esquerda) e Compressão (direita).

4. Apresentação e análise dos Resultados

No presente capítulo apresenta-se e discute-se os resultados obtidos na campanha experimental descrita. O capítulo está dividido em duas partes principais: Influência do CO₂ e a influência do CH. Em ambos os casos, foi adotada a mesma ordem na apresentação, iniciando-se pelo comportamento no estado fresco, seguido da análise da evolução da resistência mecânica das várias pastas produzidas até aos 28 e 90 dias de idade. Posteriormente, são apresentados os resultados de vários ensaios de caracterização da evolução da hidratação e da carbonatação, bem como os compostos obtidos

4.1 Influência do dióxido de carbono

4.1.1 Caracterização no estado fresco

Para a caracterização no estado fresco procedeu-se à avaliação da trabalhabilidade e massa volúmica das pastas, ambos os ensaios realizados de acordo com a norma NP EN 445:2008. O gráfico apresentado na Figura 4.1 ilustra a variação do diâmetro de espalhamento e da massa volúmica para misturas com a mesma composição, mas sujeitas a diferentes condições de carbonatação, identificadas anteriormente. Recorde-se que as pastas em causa são constituídas por cimento e água numa relação a/l de 0,44.

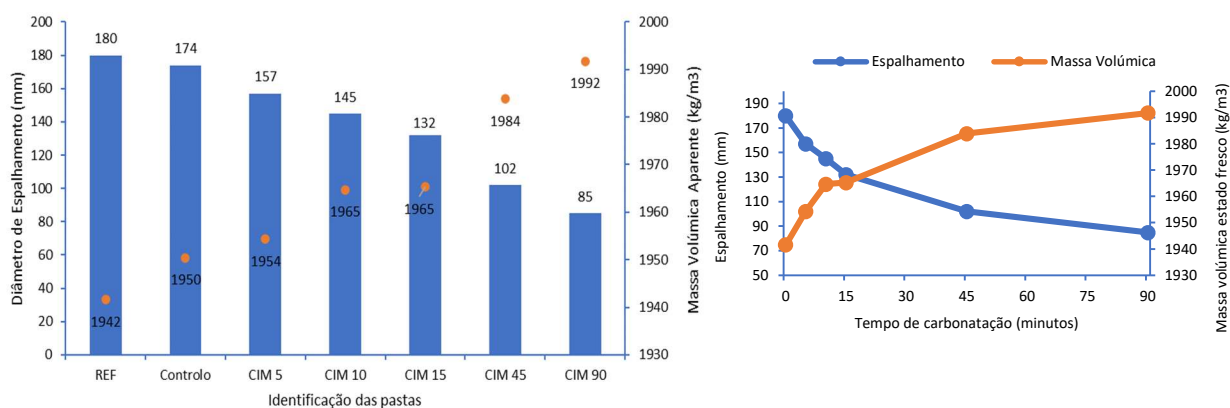


Figura 4.1 Variação do espalhamento e massa volúmica em função das misturas (esquerda) e do tempo de carbonatação (direita).

Da Figura 4.1 conclui-se o processo de carbonatação durante a mistura provoca uma diminuição do espalhamento, ou seja, ocorre uma redução da fluidez das pastas cimentícias. Para a mistura de controlo (45 minutos em atmosfera sem CO₂) foi obtido um espalhamento de 174 mm, valor muito superior à da pasta sujeita a igual tempo na câmara de carbonatação (102 mm), o que corrobora a afirmação anterior. Mesmo após apenas cinco minutos de exposição ao CO₂ surge uma redução bastante significativa do espalhamento (cerca de 13%, 23 mm) face à mistura REF (sem CO₂). Para aumentos sucessivos de cinco minutos ocorre uma diminuição consistente e progressiva do diâmetro de espalhamento. O aumento de 45 minutos para o tempo máximo (90 minutos) implicou uma redução de 17% (17 mm) no diâmetro de espalhamento,

inferior à diferença entre a pasta de REF e a pasta de 45 min (27%, 48 mm), Figura 4.1 (direita). Este resultado sugere que o impacto do CO₂ é superior no início do processo de mistura e torna-se menos significativo ao longo do tempo. Assim, verificou-se uma redução de 47% (100mm) no diâmetro de espalhamento entre a pasta de referência e a pasta com o maior tempo de carbonatação. Esta tendência de redução da fluidez já era expectável, tal como adiantado no capítulo 2, e poderá ser atribuído à reação de hidratação do C₃S na presença de ácido carbónico e à evaporação de água da mistura, em consequência do calor de reação.

Em relação à massa volúmica verificou-se a tendência oposta à do espalhamento, ou seja, um aumento desta propriedade com o aumento do tempo de carbonatação. Assim, a diminuição progressiva da fluidez está associada a aumentos sucessivos de massa volúmica, Figura 4.1 (esquerda). O aumento da massa volúmica poderá relacionar-se com a menor presença de água que evapora devido ao desenvolvimento de calor de hidratação, o que leva a uma maior concentração do material sólido, bem como à retenção de CO₂ e água nos produtos de hidratação. Em contraste, Monkman et al. (2016a) verificaram que a injeção de CO₂ durante a produção de betão não introduziu variações significativas na massa volúmica nem na fluidez das amostras.

4.1.2 Resistência mecânica

Os ensaios de resistência mecânica à flexão e compressão permitiram obter resultados médios aos 1, 3, 7 e 28 dias de idade dos provetes endurecidos provenientes das pastas, cujos resultados médios são apresentados em anexo (Tabela B 1). Salienta-se que as diferenças entre algumas pastas não são significativas, o que, associado à variabilidade do ensaio, introduz incerteza na definição de tendências gerais. Na Figura 4.2 apresenta-se a variação ao longo do tempo da resistência à compressão para pastas com diferentes tempos de carbonatação.

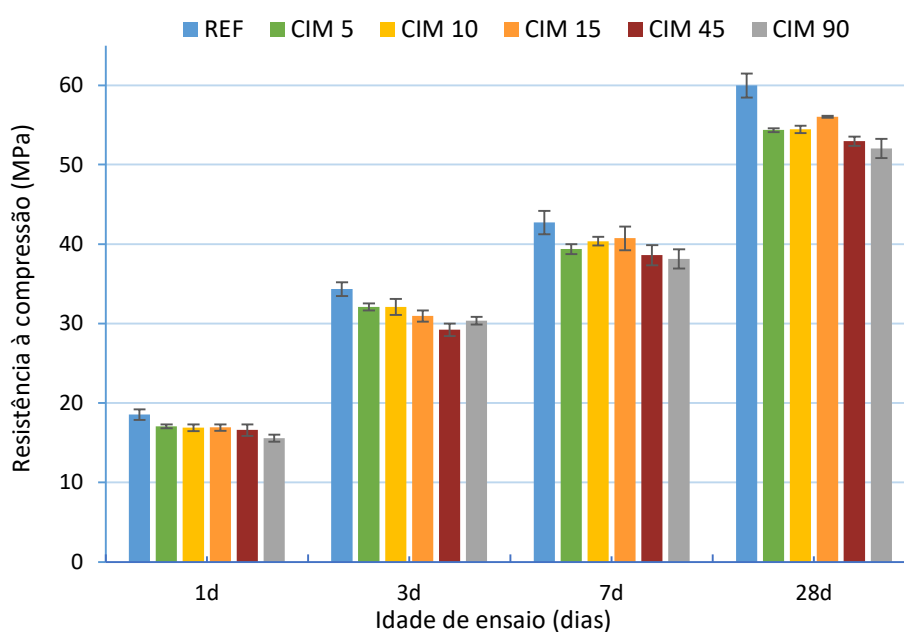


Figura 4.2 Resistência à compressão de pastas com diferentes tempos de carbonatação.

O gráfico permite avaliar isoladamente o efeito da presença de CO₂, uma vez que as 6 pastas apresentam igual composição. Verifica-se que, independentemente do tempo de mistura na câmara de carbonatação, a incorporação de CO₂ através do método experimental em causa foi sempre prejudicial para a resistência à compressão. Adicionalmente, também se verifica que, de um modo geral, para qualquer idade existe uma tendência de redução da resistência com o incremento de CO₂. Apesar da redução de resistência ser expectável, tendo em conta trabalhos de outros autores, havia a expectativa de se encontrar um teor ótimo de CO₂, que permitisse uma aceleração das reações numa primeira fase, com conseqüente impacto no aumento da resistência inicial (Monkman et al., 2017). No entanto, esse comportamento não foi observado na gama de teores de CO₂ testados. Além disso, não se verifica uma perda de resistência com a idade entre as pastas com e sem CO₂, o que sugere a ocorrência uma fraca influência na taxa de hidratação.

Relativamente às idades mais jovens (até aos 7 dias), embora a presença do CO₂ seja sempre penalizadora, o aumento do tempo de carbonatação não traduz diferenças acentuadas entre as várias pastas. Segundo Liu *et al.*, (2020), para qualquer absorção de CO₂ entre valores de 0,40% e 2,20% (CO₂/pasta cimento em massa) ocorre uma penalização na resistência à compressão de argamassas cimentícias até aos 7 dias, de forma semelhante ao obtido no presente estudo. Desse modo, confirma-se que a hidratação é inicialmente afetada pelas reações de carbonatação. No entanto, os autores verificaram que para alguns valores de absorção foi possível evitar a perda de resistência à compressão aos 28 dias, o que não se constatou neste estudo.

Para os menores tempos de carbonatação, existiu uma redução relativa de 8% na resistência à compressão entre as pastas REF e CIM 5, enquanto aumentos adicionais de 5 minutos não provocaram grandes diferenças entre as pastas CIM 5, CIM 10 e CIM 15 (Figura 4.3).

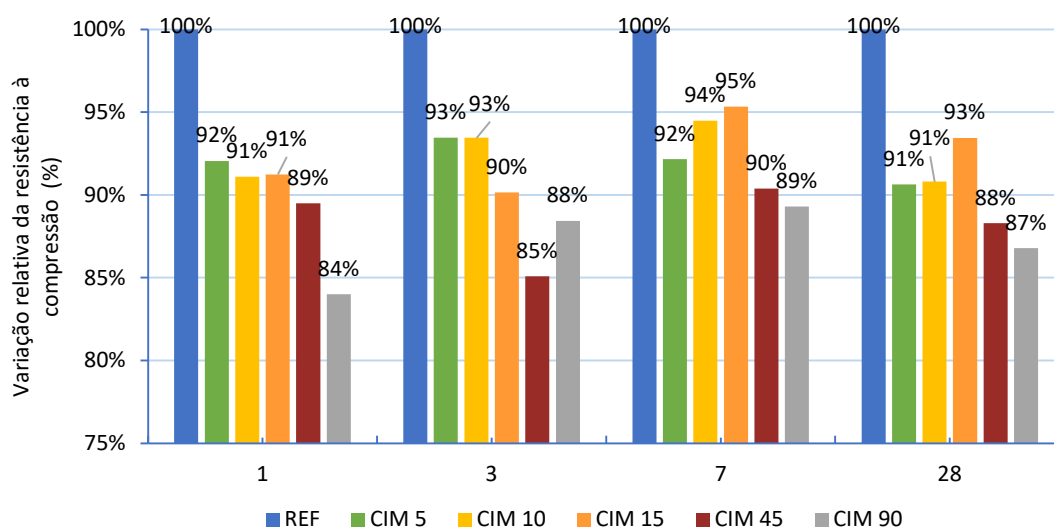


Figura 4.3 Variação relativa na resistência consoante diferentes tempos de carbonatação.

A pasta CIM 15 destaca-se por apresentar a menor perda relativa face à pasta REF aos 7 e 28 dias, embora os resultados sejam bastante próximos entre misturas. Relativamente às pastas sujeitas a maiores tempos de carbonatação, estas apresentam maiores reduções de resistência inicial, quer face à REF, quer face às restantes pastas (CIM 5, CIM 10 e CIM 15), observando-se uma ligeira recuperação da resistência a partir dos 3 dias de idade, Figura 4.3. Em termos absolutos, com a exceção aos 3 dias, a pasta CIM 90 apresenta os valores mais baixos de resistência à compressão; todavia, as diferenças para a pasta CIM 45 são pequenas, o que deverá estar associado à variação do impacto do CO₂ ao longo do tempo.

No entanto, Silva *et al.*, (2020) verificaram que a presença de CO₂ levou a ganhos de resistência mecânica à compressão em idades mais jovens (3 dias), mais notórios nas amostras com maior concentração de CO₂. Contudo, a partir dos 7 dias, ocorreu uma penalização da resistência nas amostras carbonatadas. De acordo com os autores, existe uma aceleração inicial da presa responsável pelos aumentos de resistência, mas a hidratação posterior é penalizada. Em contraste, de acordo com Liu *et al.*, (2020), a resistência à compressão de argamassas carbonatadas foi recuperada ao longo do tempo, apresentando valores semelhantes às argamassas não sujeitas a carbonatação.

Em geral, as diferenças verificadas entre as pastas sujeitas a tempos de carbonatação máximos e mínimos sugerem que o CO₂ afeta as reações de hidratação, logo após o contacto com a pasta. O seu efeito não é linear com o aumento do tempo de carbonatação. Assim, apesar da variabilidade dos resultados, conclui-se existir uma redução da resistência com o aumento de exposição ao CO₂. No entanto, a taxa dessa redução diminui com a idade das pastas, provavelmente relacionada com alguma capacidade de compensação por parte das reações de hidratação. As reduzidas diferenças de resistência entre diferentes tempos de exposição sugerem que o processo de captura de CO₂ pode ser realizado para curtos períodos de exposição, deixando de ser efetivo longos períodos de mistura. Isso sugere também que um eventual ótimo ocorreria antes dos 5 minutos de exposição, visto que foi durante este período que se verificou a maior quebra de espalhamento e resistência e o maior aumento de massa volúmica (4.1.1)

Ao contrário do que seria de esperar, na Figura 4.4, verifica-se um comportamento distinto da resistência à flexão face ao observado para a resistência à compressão, situação inesperada e de difícil explicação. Desde logo, não é possível estabelecer uma tendência geral face à variação da exposição ao CO₂, devido ao comportamento variável das pastas ao longo do tempo. Apesar do efeito prejudicial mais significativo nas idades mais jovens, as amostras sujeitas a carbonatações recuperaram a resistência ao longo do tempo atingindo valores claramente superiores à da pasta de REF para os 28 dias.

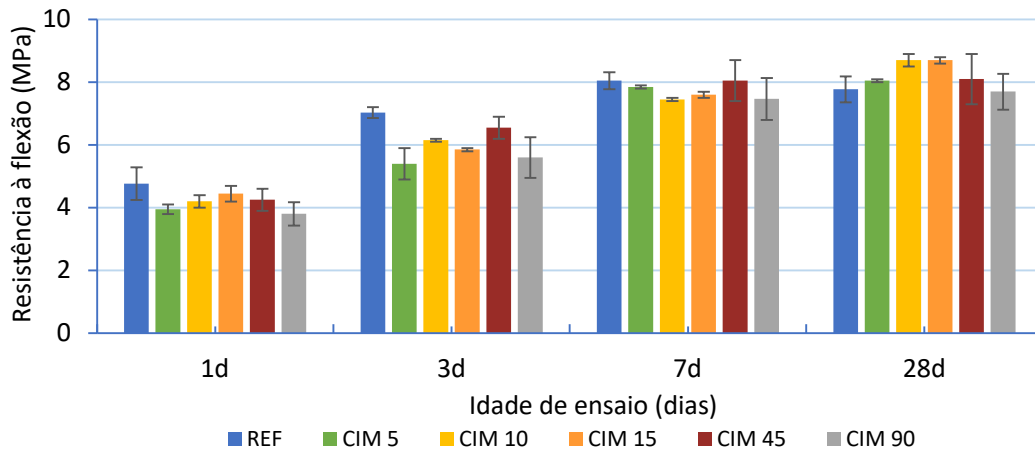


Figura 4.4 Resistência à flexão das pastas ao longo do tempo

A evolução relativa das pastas sujeitas a carbonatação face à pasta REF é bastante variável (Figura 4.5), o que se pode explicar pela variabilidade dos resultados já anteriormente referida. A pasta CIM 45 distingue-se das restantes pelo crescimento consistente em função da idade de ensaio e pela menor perda relativa aos 7 e 28 dias. Por outro lado, as pastas CIM 10 e CIM 15 apresentam pequenas diferenças entre si, comparativamente às restantes, e com os maiores ganhos percentuais aos 28 dias. Em geral, o impacto do CO₂ foi negativo até aos 3 dias de idade, em linha com o observado na resistência à compressão, passando a ser menos significativo aos 7 dias e com uma contribuição positiva aos 28 dias. Nas pastas CIM 5, CIM 10, CIM 15 e CIM 45 ocorreram ganhos relativos de resistência à flexão aos 28 dias de 4%; 9%; 11% e 4%, respetivamente.

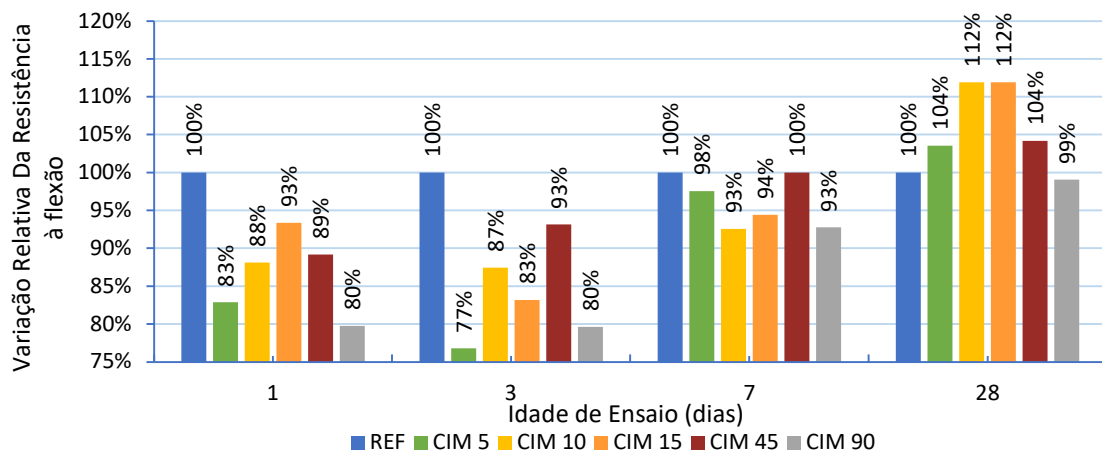


Figura 4.5 Variação relativa na resistência à flexão para diferentes tempos de carbonatação.

Assim, os resultados obtidos no ensaio de flexão apenas confirmam a redução da resistência com a exposição ao CO₂ obtida nos ensaios de compressão para as primeiras idades, verificando-se a uma forte recuperação dessa resistência a partir dos 7 dias, com resultados claramente favoráveis para as misturas carbonatadas aos 28 dias. Esta tendência de recuperação da resistência ao longo do tempo já tinha sido observada para a compressão nas pastas CIM 45 e CIM 90, embora de forma menos evidente.

Assinala-se também uma tendência variável de aumento da resistência com o tempo de exposição ao CO₂, crescente até aos 15 minutos e decrescente a partir desse nível. O mesmo tipo de comportamento foi também observado por Monkman et al., (2016a) em betões com teores de CO₂ variáveis entre 0,05% e 0,15% (%/cimento), onde o melhor desempenho foi obtido para a percentagem inferior de 0,05%. Este autor suportou este resultado no efeito positivo de acelerador de presa que o CO₂ pode apresentar, desde que adicionado em quantidade limitada. A adição de CO₂ em quantidade superior a esse teor ótimo provoca efeitos negativos que se sobrepõem referido efeito positivo.

Para além da variabilidade do próprio ensaio, a resistência à flexão é influenciada por variações do teor de humidade ou de variação dimensional ao longo da espessura do provete. Visto que os provetes foram continuamente curados em água seria de esperar uma baixa influência do primeiro fator. Verifica-se que a variação relativa da resistência resultou no reduzido crescimento de resistência da mistura de referência (Figura 4.5), que atingiu inclusivamente uma inversão aos 28 dias. Isso pode estar relacionado com a diferente consistência e forma como foram moldados os provetes. Como referido, ao contrário das restantes misturas, as pastas de referência tinham características de caldas autocompactáveis de elevada fluidez, estando mais sujeitas a fenómenos de segregação e assentamento após moldagem. Essa segregação pode promover o aparecimento de zonas de pior qualidade, em especial junto às faces, o que afeta a sua capacidade resistente. O ensaio de flexão é mais sensível a defeitos e heterogeneidades do que o ensaio de compressão, com as superfícies de fratura a desenvolverem-se rapidamente ao longo de regiões de pior qualidade. Salienta-se que em 4.2.2 já se verificou novamente uma tendência decrescente da evolução da resistência à flexão com o tempo de exposição ao CO₂.

4.1.3 Evolução das reações durante o processo de hidratação

No sentido de avaliar a influência do CO₂ no desenvolvimento das reações de hidratação, os ensaios de tempo de presa e de monitorização da temperatura (ou calorimetria) foram realizados para as pastas REF e CIM 90, esta última representando a situação com maior tempo de carbonatação, maximizando o efeito do CO₂ sobre a pasta. Como foi referido no capítulo anterior, o ensaio de tempo de presa não incluiu a determinação da consistência normal, pelo que os resultados obtidos (Tabela 4.1) para o início e fim de presa não foram determinados em concordância com a norma. Isso dificulta a comparação entre ensaios, na medida em que as pastas em causa apresentaram consistências bastante distintas, sendo mais fluída a pasta REF.

Tabela 4.1 Tempos de início e fim de presa.

Pasta	Tempos de Presa (min)		Intervalo (min)
	Início	Fim	
REF	255	345	90
CIM 90	190	300	110

Relativamente ao tempo de presa, a pasta CIM 90 apresentou uma presa mais rápida, reduzindo em 65 e 45 minutos o tempo face à REF até atingir o início e fim de presa, respetivamente. Esta situação sugere que a presença do CO₂ durante o processo de mistura funciona como acelerador de presa, resultado que acompanha a tendência reportado por Monkman *et al.*, (2016b). Basicamente, conforme referido, a pasta parte de um nível bastante superior de fluidez que lhe prolonga o tempo de presa. Os resultados obtidos na análise do estado fresco já indicavam maior reatividade na pasta CIM 90 tendo em conta a sua menor fluidez, o que acompanha a redução do tempo necessário até atingir a presa.

A Figura 4.6 representa a evolução da temperatura das pastas REF e CIM 90 ao longo do tempo. Embora não tenha sido possível quantificar o calor de hidratação, é conhecido que as reações de hidratação são exotérmicas provocando uma variação de temperatura da pasta. Note-se que a medição da temperatura teve início cerca de 10 minutos após o fim da mistura, tempo necessário para a preparação do ensaio. Por outro lado, a produção da pasta CIM90 tem uma duração muito superior à REF (cerca de 90 min) e as reações e correspondente libertação de calor iniciam-se aquando do contacto do cimento com a água. Por este motivo, a curva da CIM 90 foi deslocada 1 hora e 30 minutos para a direita, para permitir uma correta comparação entre as pastas. Devido ao facto deste ensaio não seguir uma metodologia normalizada, nomeadamente, a realização de uma calibração, procedeu-se a 4 repetições do ensaio para a amostra REF, de modo a aumentar a representatividade dos resultados obtidos. Assim, o resultado apresentado para esta amostra corresponde à média de 4 repetições, representadas no anexo.

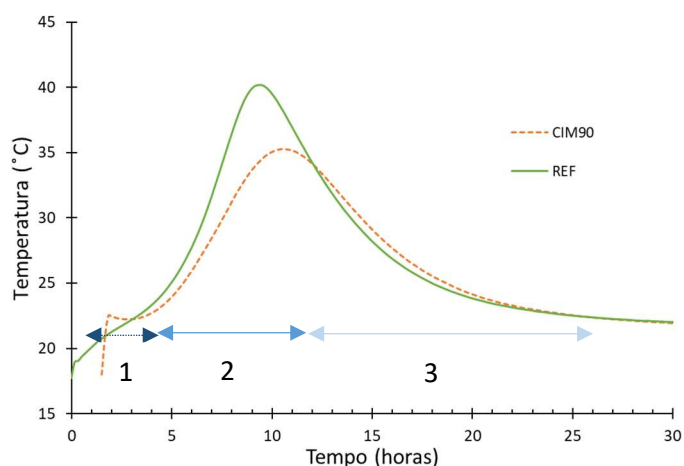


Figura 4.6 Variação da temperatura das pastas ao longo do tempo. Identificação dos períodos de indução [1], aceleração [2] e desaceleração [3] da pasta CIM90.

Apesar da incapacidade de avaliar a temperatura da pasta CIM90 nos primeiros 100 minutos, a maior temperatura inicial na pasta CIM90 sugere uma maior libertação de calor inicial face à REF. A presença de CO₂ favorece o desenvolvimento inicial das reações de hidratação, situação que era espectável face ao comportamento da pasta no estado fresco e à maior rapidez no desenvolvimento da presa. Assim, os resultados sugerem o desenvolvimento de reações

iniciais numa fase pré-dormente e coincidente com a fase de mistura, o que faz com que eventuais produtos iniciais não contribuam mais tarde para a resistência mecânica das pastas.

No entanto, a temperatura medida mantém-se aproximadamente constante até às 2/3 horas nesta pasta, o que não acontece na pasta REF onde se observa uma subida gradual da temperatura. Assim, na pasta CIM 90 é clara a presença de um período de indução [1] (Figura 4.6, associado ao menor desenvolvimento de reações. Ambas as pastas entram no período de aceleração [2] (Figura 4.6) aproximadamente às 5 horas, embora o desenvolvimento da fase de aceleração ocorra ligeiramente mais cedo na pasta REF, e associada a uma maior taxa de libertação de calor (maior declive) face à pasta CIM90. Regista-se adicionalmente um ligeiro atraso e uma redução do pico de temperatura associado à hidratação do silicato tricálcio (C_3S) na pasta CIM90 face à REF, o que coincide com o reportado por outros autores.

A introdução do CO_2 alterou o desenvolvimento nas primeiras horas, com maior reatividade inicial (período pré-indução) na pasta CIM90, o que está de acordo com o menor início de presa. Porém, a menor taxa de aceleração e a menor temperatura atingida no pico sugere que a pasta CIM90 deverá ter sido penalizada pela presença do CO_2 . Apesar de contribuir para uma maior reatividade no período pré-indução, o CO_2 deverá prejudicar a hidratação dos compostos do cimento na fase crítica de aceleração e ser responsável pela menor resistência mecânica à compressão atingida.

4.1.4 Formação de novos compostos das reações de hidratação e carbonatação

Com o intuito de perceber o impacto da presença de CO_2 no desenvolvimento das fases do cimento e a sua influência na cinética das reações de hidratação recorreu-se à análise quantitativa de DRX através do refinamento pelo método Rietveld (QDRX) e à análise termogravimétrica (TG). Em anexo apresentam-se alguns dos difratogramas e curvas TG e da derivada de TG (DTG) recolhidos para amostras provenientes do cimento anidro utilizado e das pastas produzidas, REF e CIM 90, posteriormente utilizados para a quantificação aproximada das fases cristalinas e amorfas presentes nas várias amostras.

A quantificação relativa das várias fases através do QDRX, incluindo o material amorfo, teve em consideração o refinamento com 10% de óxido de zinco. Relativamente à análise termogravimétrica, os teores de CH e CC foram estimados a partir das equações 4.2 e 4.3, respetivamente, com base nas fases de perda de massa e tendo em conta o peso molar (g/mol) dos vários constituintes: $P_{H_2O}=18,02$; $P_{CH}=74,09$; $P_{CO_2}=44,01$; $P_{CaCO_3}=100,09$; $P_{CaO}= 56,08$. O cálculo do coeficiente de hidratação, α , envolveu a determinação da perda de água combinada, $M_{\text{água}}$, com base na equação (4.4). Uma vez que o cimento anidro já apresenta na sua constituição material carbonatado (fíler calcário), o cálculo da fase de descarbonatação nas pastas hidratadas, CL_{dc} , foi corrigido através da subtração da percentagem de material carbonatado presente no anidro de acordo com a equação (4.5).

$$\alpha = \frac{M_{\text{água}}}{0,23} [\%] \quad (4.1)$$

$$CH = \frac{P_{CH}}{P_{H_2O}} \times Ldx [\%] \quad (4.2)$$

$$CC = \frac{P_{CaCO_3}}{P_{CO_2}} \times cLdc [\%] \quad (4.3)$$

$$M_{\text{água}} = Ldh_{\text{amostra}} + Ldx_{\text{amostra}} - Ldx_{\text{anidro}} + \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} Ldc_{\text{amostra}} - \frac{M_{H_2O}}{M_{CO_2}} Ldc_{\text{anidro}} [\%] \quad (4.4)$$

$$c_{Ldc} = Ldc - Ldc_{\text{anidro}} \quad (4.5)$$

A Figura 4.7 representa a variação da quantidade de material amorfo, C₃S e CH na pasta REF, que foi estimada com base nas amostras recolhidas às 0;2;4;8;24;72 horas. Para analisar a taxa de formação/dissolução dos compostos, calculada com base na variação de material identificado pelo DRX, dividido pela duração do intervalo de tempo correspondente. Estas 3 categorias representam taxas de evolução qualitativas baixas, médias e altas.

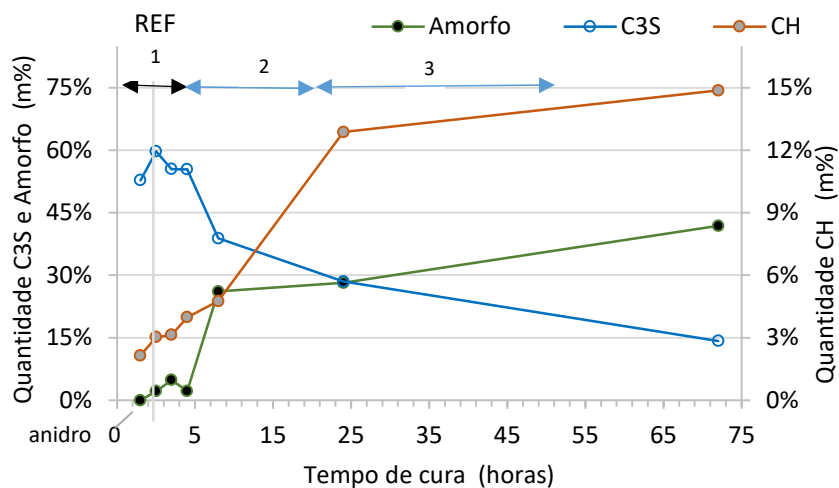


Figura 4.7 Evolução relativa dos teores de material amorfo, C₃S e CH ao longo do tempo de cura na pasta REF. Identificação dos períodos de indução [1], aceleração [2] e desaceleração [3].

A variabilidade verificada na quantificação dos compostos até às 4 horas deve-se ao facto do DRX não ser sensível a pequenas variações nas fases que ocorrem neste período inicial. No intervalo 4h-8h, a dissolução de C₃S e a formação de material amorfo acontecem a uma taxa elevada, que está em concordância com o início do período de aceleração identificado na calorimetria. De acordo com o DRX, a formação de CH não ocorre à mesma velocidade; aliás, distingue-se uma maior taxa de formação deste composto no intervalo 8h-24h, período em que a variação de material amorfo e C₃S já não é tão significativa.

Na Figura 4.8 apresenta-se a evolução do teor estimado de CH na pasta REF através do DRX e TG. Como era expectável verificou-se um crescimento da quantidade de CH em função do aumento do tempo de hidratação; contudo, constatou-se uma diferença significativa às 8 horas, uma vez que a quantidade de CH estimado foi muito superior no ensaio TG do que no ensaio de DRX. A quantificação das fases pelo DRX é limitada por apenas identificar os compostos cristalinos, enquanto a análise TG contabiliza a totalidade das fases (amorfo e cristalino) tendo em conta a perda de material. Esta situação sugere que as reações de hidratação promovem a formação de CH inicialmente amorfo, e que se vai gradualmente convertendo em estruturas cristalinas.

Os resultados obtidos para 1 e 3 dias apresentam variações mínimas entre ambos os ensaios, o que indica que a maioria do CH formado já desenvolveu a sua estrutura cristalina. Rodriguez-Navarro et al. (2020) sugerem que a formação de cristais de portlandite é antecedida pela formação de CH amorfo. Adicionalmente, a cinética de transformação entre amorfo e cristalino deverá ser lenta, o que está de acordo com os resultados obtidos, cuja variação entre os resultados é claramente superior para o TG às 8 horas e sensivelmente igual nas idades superiores (1 e 3 dias).

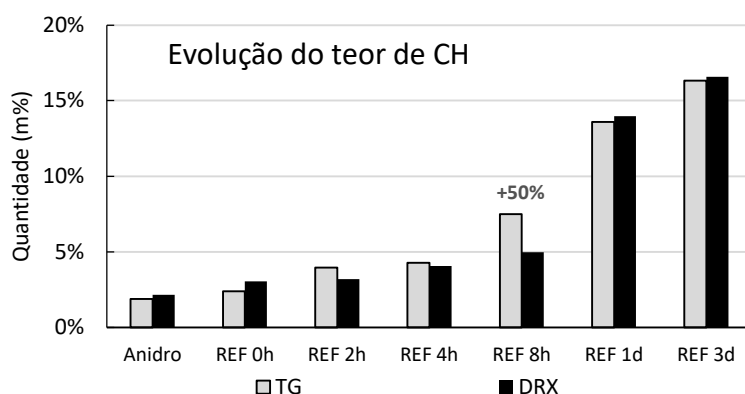


Figura 4.8 Comparação do teor de CH entre a análise TG e DRX

Na Figura 4.9 apresenta-se a evolução dos mesmos compostos (amorfo, C_3S e CH) para a pasta CIM 90. O eixo das abcissas, bem como os períodos característicos das fases de hidratação do cimento estão assinalados, considerando o intervalo de 90 minutos consumidos na mistura. Verifica-se que tanto a dissolução de C_3S como a formação de material amorfo ocorrem a uma taxa superior no intervalo [3.5h-5.5h] e, apesar de haver alguma estagnação entre as 5.5h e as 9.5h, as reações continuam a evoluir a uma taxa intermédia no intervalo [9.5h-25.5h]. O indicador de baixa reatividade (1) obtido no intervalo [5.5h-9.5h] não foi valorizado visto que coincide com o período de aceleração plena identificado na calorimetria. Além disso, essa baixa reatividade não é plausível tendo em conta a reatividade verificada nos períodos imediatamente anterior e posterior. Os resultados apresentados na Figura 4.9 confirmam que a atividade das reações se prolonga por mais tempo (período 3.5h-25.5h) do que acontece na pasta REF (período 4h-8h).

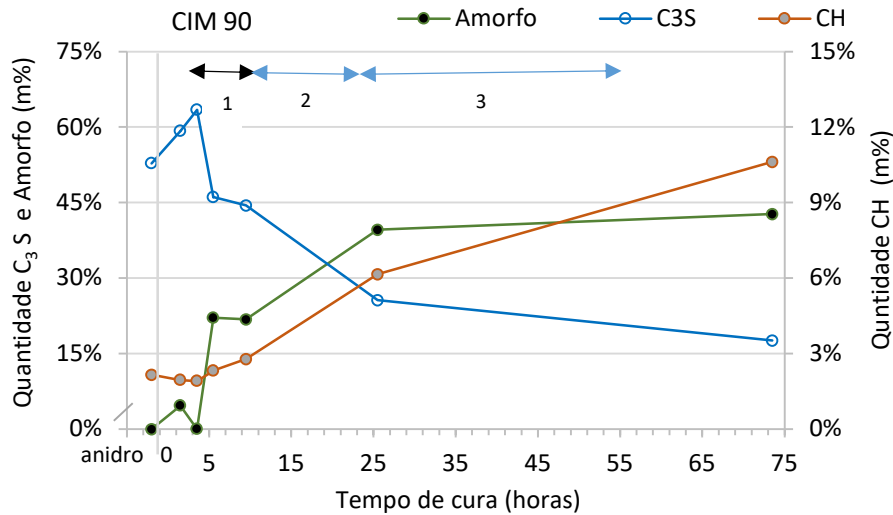


Figura 4.9 Evolução relativa dos teores de material amorfo, C₃S e CH ao longo do tempo de cura na pasta CIM 90. Identificação dos períodos de indução [1], aceleração [2] e desaceleração [3].

Em geral, verifica-se uma evolução semelhante na dissolução do C₃S e formação de material amorfo nas pastas REF e CIM 90, com uma ligeira diferença das reações prolongarem-se no tempo com taxa superior no último caso. Relativamente ao desenvolvimento do teor de CH, a sua formação (transformação em CH cristalino identificável pelo DRX) ocorre a menor velocidade face à REF. Na pasta REF, o intervalo [8h-24h] é marcado por elevada precipitação de CH cristalino. Na pasta CIM 90 também existe formação de CH, mas a taxa de reação é inferior (3→2) e prolonga-se durante mais tempo, até às 72h.

Na Figura 4.10 confirma-se a semelhante dissolução de C₃S nas duas pastas, não sendo possível distinguir diferenças significativas provocadas pela presença de CO₂. Relativamente ao material amorfo, a principal diferença verificada consiste na maior taxa de formação no intervalo [9.5h-25.5h] na pasta CIM 90. Em geral assume-se que a fase amorfa é essencialmente constituída por C-S-H, para assim se obter uma medida da hidratação do cimento. No entanto, esta fase contém todos os outros compostos de baixa cristalinidade, não detetáveis pelo DRX. Assim, e tendo em conta que a taxa de dissolução do C₃S é semelhante nas duas pastas, uma possível explicação para a maior quantidade de material amorfo na pasta CIM 90, poderá ser o facto de incluir CH amorfo que irá gradualmente converter-se em cristalino. Analogamente, o material amorfo poderá conter também uma parte de CC amorfo. Monkman et al. (2018) detetou nos primeiros minutos de hidratação a formação e partículas de grãos de CC na presença de CO₂, que acredita constituir CC com baixo grau de cristalinidade, de acordo com a equação 2.9 indicada no estado de arte (Monkman *et al.* 2020). Outros estudos confirmam que uma parte do CC que se forma nas pastas de cimento com CO₂ adicionado durante a mistura possui estrutura amorfa. Contudo, ambas as pastas atingiram quantidades semelhantes de material amorfo aos 3 dias.

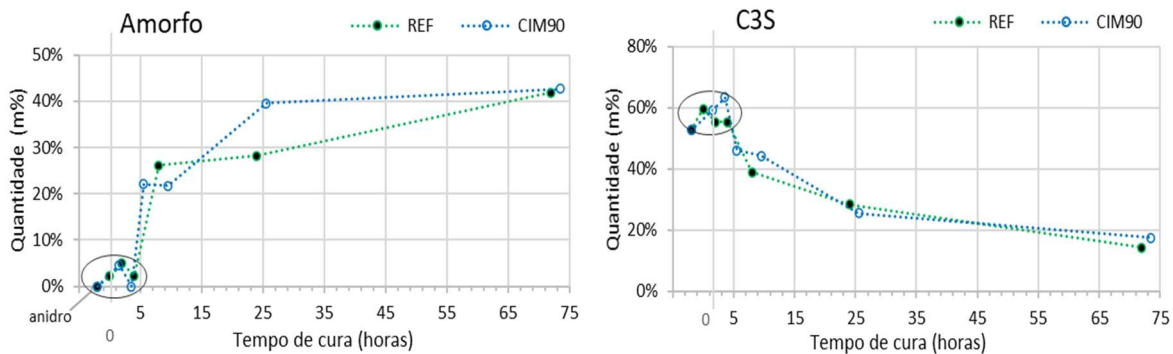


Figura 4.10 Evolução dos teores estimados de material amorfo (esquerda) e C_3S (direita) em função do tempo de cura. (Informação dentro dos círculos não permite identificar diferenças entre as pastas nesse intervalo) para as pastas REF e CIM90.

O comportamento das pastas no estado fresco (menor fluidez e aceleração do tempo de presa na pasta CIM 90) sugerem uma maior reatividade inicial, pré-indução, que também é sugerida na curva de calorimetria dessa pasta face à REF. Apesar da DRX não ter permitido detetar uma maior dissolução das fases anidras do cimento na presença de CO_2 , considera-se que isso se deve à menor sensibilidade do ensaio para variações tão baixas, aspeto já argumentado por outros autores. Adicionalmente, o período de maior reatividade será muito curto, estabelecendo-se de seguida uma quase paragem das reações associadas à fase de indução.

Por fim, refira-se que a quantidade de calcite (CC cristalino) detetada no DRX tem uma evolução semelhante nas duas pastas (Figura 4.11 esquerda). Na Figura 4.11 (direita) pode verificar-se que a quantidade de CC detetada aos 3 dias na pasta CIM 90 no ensaio de TG é superior àquela que é detetada no DRX, sugerindo a presença de CC amorfo nessa pasta. Pelo contrário, as quantidades de CC são semelhantes nos dois ensaios na pasta REF.

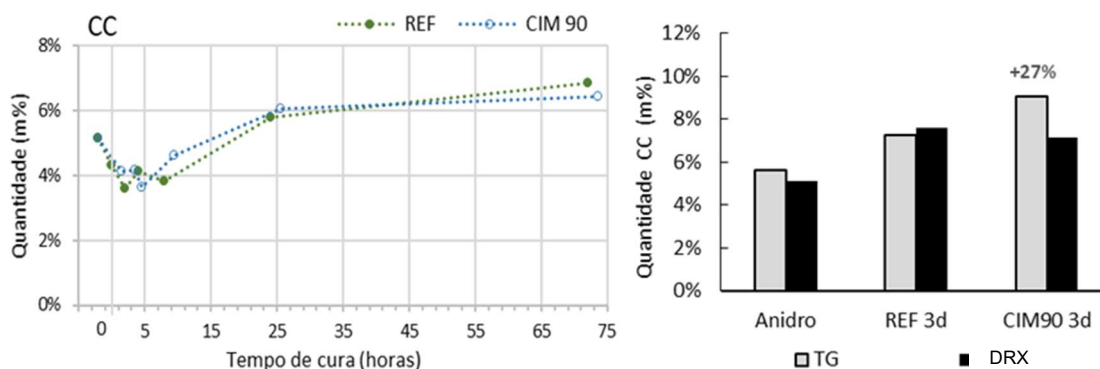


Figura 4.11 Evolução da quantidade de CC ao longo da hidratação das pastas REF e CIM 90 (esquerda). Variação do teor de CC entre a análise DRX e TG (direita)

De acordo com a Figura 4.12 (esquerda), a formação de CH cristalino foi fortemente penalizada na pasta CIM 90, que apresentou menor quantidade ao longo de toda a duração do ensaio. Adicionalmente, com base na análise TG, observa-se uma discrepância significativa

entre o teor de CH identificado pelo DRX e TG aos 3 dias na pasta CIM 90 que não acontece na pasta REF. Este resultado sugere que na situação com CO₂, a transformação da fase amorfa para cristalina do CH ocorre de forma mais lenta e, parte do material amorfo contabilizado na Figura 4.10 é CH amorfo. Naturalmente, deve manter-se presente a possibilidade de uma parte dos iões cálcio originarem CC. Ainda assim, ocorre uma redução do teor total de CH face ao REF (Figura 4.12, direita), que não corresponde ao aumento de CC identificado na Figura 4.11.

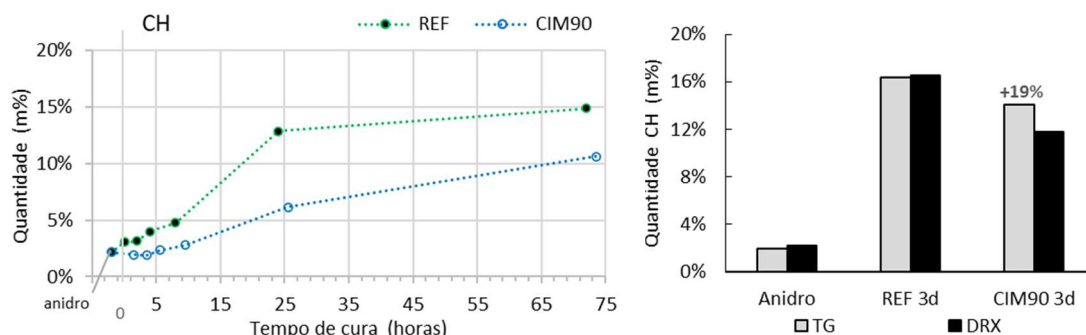
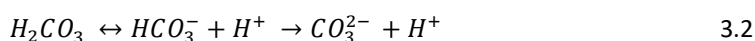


Figura 4.12 Evolução do teor de CH ao longo do tempo de cura (esquerda); Variação do teor de CH entre DRX e TG (direita)

Face à pasta REF, os resultados anteriores indicam uma menor formação de CH cristalino e amorfo, uma taxa de aceleração das reações mais baixa e prolongada no tempo, uma redução do pico de hidratação e um ligeiro aumento do volume de produtos carbonatados na pasta CIM 90. Considera-se que estes fenómenos deverão provocar uma penalização das reações de hidratação causada pela exposição ao CO₂ durante a produção da pasta CIM 90. Esta penalização deverá ser suportada sobretudo numa menor qualidade de C-S-H formados, pois não se verificam diferenças significativas na quantidade de C₃S dissolvido.

É possível que de acordo com a equação 2.10, para idêntico C₃S dissolvido, parte origine CSH e outra parte CC amorfo, o que reduz a quantidade total de CSH e CH face ao REF. Isso corrobora o menor grau de hidratação aos 3 dias, α , (equação 4.1) obtido nas pastas REF face à CIM 90, de 62,7% e 54,4%, respetivamente. No entanto, o teor de CC determinado não permite por si só justificar esta diferença. Desse modo, deverá também existir uma menor quantidade de C₃S hidratado e precipitado no CIM90, justificando o menor calor de hidratação e a menor resistência à compressão verificados em 4.1.3 e 4.1.2, respetivamente.

Considera-se que esta maior quantidade de CH amorfo resultante da presença de CO₂ poderá ser causada por uma alteração das condições da solução, designadamente de pH. Quando o CO₂ se dissolve na água, ocorre formação de ácido carbónico de acordo com a equação (3.1). Posteriormente, o ácido carbónico dissocia-se nos iões bicarbonato HCO₃⁻ e H⁺ (equação 3.2) e, de seguida, em carbonato, CO₃²⁻ e H⁺ (knoche 1980). As várias espécies iónicas coexistem em solução e a concentração de cada uma depende de diversas condições da solução, designadamente temperatura, pressão e pH.



Verifica-se que quando a concentração de CO₂ aumenta na atmosfera em contacto com a solução, ocorre um desequilíbrio da equação 3.2. para a esquerda, com diminuição de iões carbonato e aumento de bicarbonato, com redução do pH (Shi et al, 2019). Em consequência, ocorre um aumento da capacidade de a solução conter iões cálcio, ou seja, aumento da solubilidade de compostos com CH e CC (Iizuka *et al.*, 2004). Assim, uma pasta de cimento nestas condições apresentaria uma maior dificuldade em originar compostos estáveis, designadamente CH cristalino. No entanto, para uma sobressaturação da solução suficientemente elevada, ocorre precipitação de compostos de características amorfas, que mais tarde se converterão em cristalinos (Rodríguez-Navarro et al., 2020). Considera-se que esta é uma possível explicação para a maior quantidade de CH amorfo produzida devido à presença de CO₂. Por outro lado, a maior solubilidade e o conseqüente aumento do teor de Ca²⁺ na solução, atrasa a precipitação de produtos de hidratação ao longo do tempo, o que justifica os menores valores de α e a menor quantidade de C-S-H formado. Este fenómeno permite ainda explicar, em parte, a recuperação parcial da resistência a longo prazo, após o progressivo restabelecimento do pH e das condições de formação do C-S-H.

A Figura 4.13 representa a variação do teor de CO₂ absorvido (% face à massa de amostra) e a respetiva eficiência da carbonatação em função das condições de produção, estimados de acordo com as equações 4.6 e 4.7, respetivamente. A eficiência da carbonatação é calculada com base no valor teórico máximo de CO₂ possível de ser absorvido pelas várias fases do cimento, MAX_{teo}, definido de acordo com a equação (4.8) (Steinour 1956).

$$CO_2 = Ldc - Ldc(anidro) [\%] \quad (4.6)$$

$$Eficiência Carb. = \frac{CO_2}{MAX_{teo}} [\%] \quad (4.7)$$

$$MAX_{teo} = 0,785 (CaO - 0,7 SO_3) + 1,09 MgO + 1,42 Na_2O + 0,935 K_2O [\%] \quad (4.8)$$

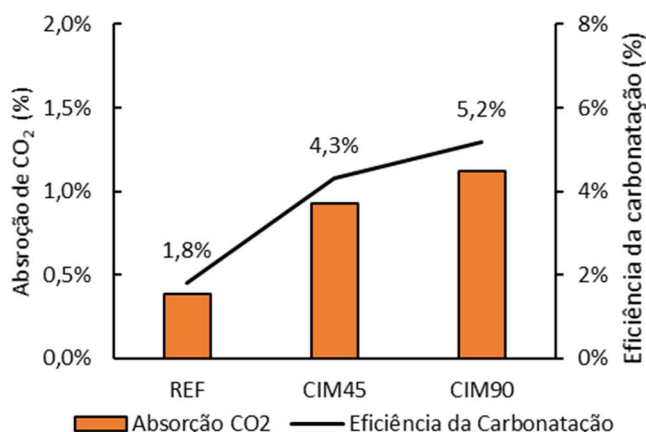


Figura 4.13 CO₂ absorvido e Eficiência de Carbonatação em função das condições de mistura

Como era expectável, as pastas sujeitas ao mecanismo de carbonatação durante a produção apresentaram valores superiores de absorção de CO₂ face à pasta REF (aumento relativo de 140% e 180% para 45 e 90 minutos respetivamente), que embora não seja sujeita a uma atmosfera de 80%, é exposta ao CO₂ atmosférico durante a produção e tempo de cura. No entanto, os valores de absorção obtidos para ambas as pastas CIM 45 e CIM 90 são inferiores a 1,2%. A baixa absorção de CO₂ acompanha os resultados apresentados na evolução do teor de CC, que foram semelhantes nas pastas REF e CIM 90; ou seja, verifica-se que esta metodologia não permite uma significativa absorção de CO₂.

No estudo realizado por Liu et al (2020), os autores obtiveram valores de absorção entre 0,44% a 2,20% (% massa de cimento) para pastas com $a/l=0,5$ que variam consoante o tempo de mistura. A definição de um a/l inferior e utilização de velocidades inferiores na pá misturadora são fatores que, segundo os autores, reduzem a absorção. O fenómeno de dissolução do CO₂ na solução aquosa também ocorre a velocidade lenta, sobretudo em condições de pressão atmosférica, o que afeta diretamente o processo de absorção através do procedimento experimental utilizado.

Por outro lado, a eficiência da carbonatação aumentou apenas 0,53% quando sujeita ao dobro do tempo de exposição ao CO₂, o que indica uma redução do impacto do CO₂ ao longo do tempo de mistura. Esta situação está em conformidade com o comportamento observado no estado fresco, cuja perda de fluidez era muito significativa no início e, perde relevância com o aumento do tempo. Assim, pode concluir-se que o CO₂ é um reagente ativo na fase de pré-indução, ficando gradualmente menos ativo em período de indução. De facto, tal como anteriormente referido, a maior reatividade inicial da pasta não impede a existência de um subsequente período de indução, aspeto que explica a diminuição da perda de fluidez com o tempo.

A elevada reatividade da pasta na pré-indução parece estar relacionada com a dissolução dos grãos anidros, uma vez que o teor de iões em solução é baixo. No entanto, a reação do CO₂ com os iões cálcio não parece ser significativa, facto que conduz à sua sobressaturação e à redução significativa da dissolução dos grãos anidros. Admite-se que a formação de CC amorfo em solução exerce uma ação semelhante à descrita por Rodriguez-Navarro *et al.*, (2020) relativamente ao CH amorfo (que aliás coexiste com o CC e tem até maior expressão) e que constitui a razão avançada por este autor para o período de indução.

4.1.5 Microestrutura

Como era conhecido à priori, a presença do CO₂ tem impacto no desenvolvimento dos compostos hidratados e na sua organização na microestrutura das pastas. Assim, com o objetivo de encontrar diferenças provocadas pela exposição ao CO₂, foram recolhidas imagens ao MEV da microestrutura das pastas REF e CIM 90 e realizado o ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio, após 1 e 3 dias de idade.

4.1.5.1 Microscopia eletrônica de varrimento

Na Figura 4.14, apresentam-se as imagens recolhidas através da análise SEM efetuada para as pastas REF e CIM 90, a 1 e 3 dias de idade. A sua observação pretende avaliar o efeito do CO₂ no desenvolvimento da microestrutura e crescimento de novos compostos, produtos de hidratação e de carbonatação em idades jovens. Em primeiro lugar, salienta-se a elevada imaturidade de ambas as pastas com 1 dia de idade. No entanto, os compostos aparentam uma estrutura mais desconectada e de menor dimensão na pasta CIM 90. Esta situação relaciona-se com os resultados obtidos durante os ensaios de caracterização mecânica, reforçando o facto do CO₂ penalizar a formação e crescimento dos produtos de hidratação durante o endurecimento, provocando uma estrutura menos coesa e menos resistente.

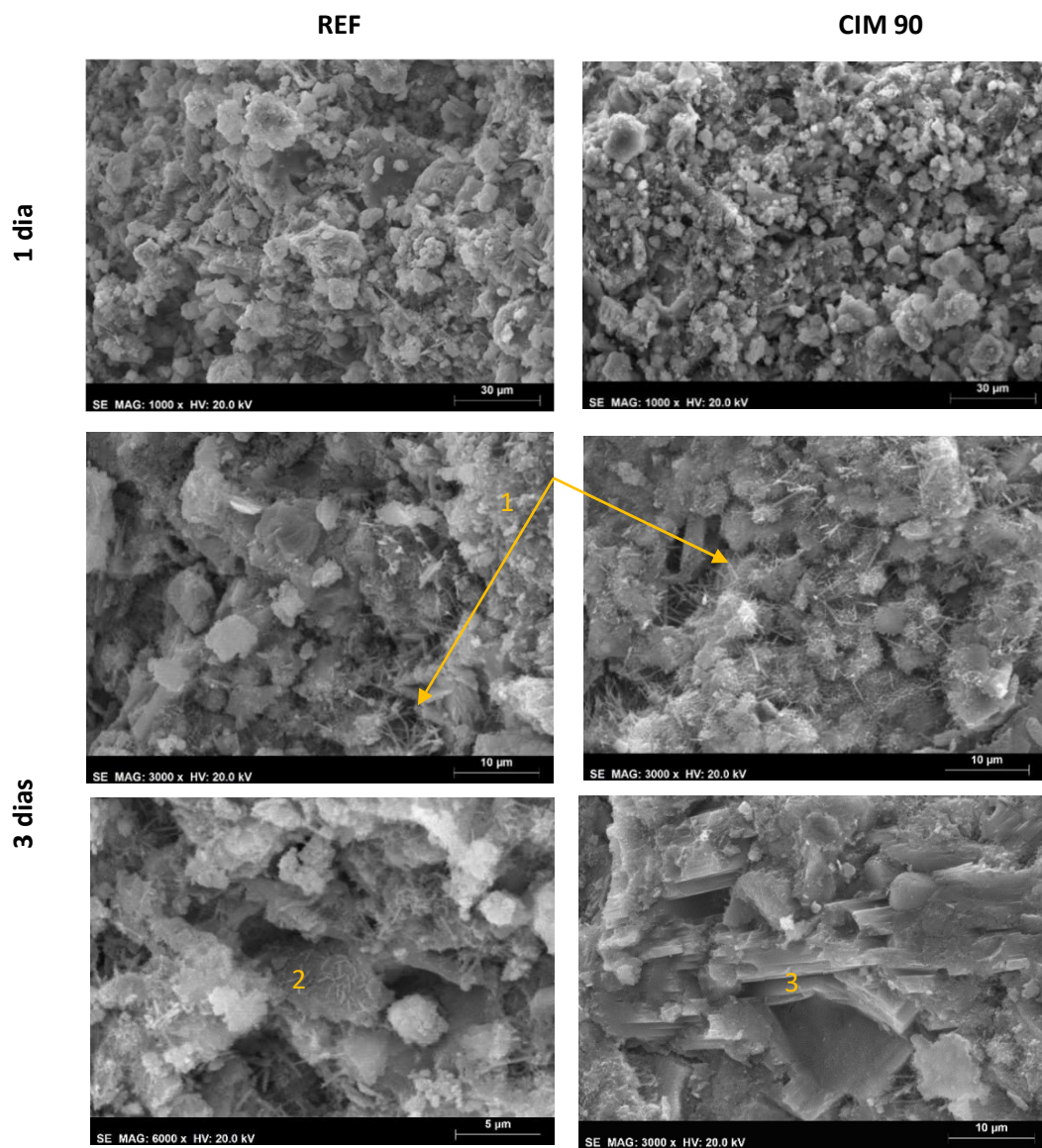


Figura 4.14 Imagens obtidas através do ensaio SEM, para 1 e 3 dias de idade das pastas REF e CIM 90. (1) – Etringite; (2) – CSH; (3) – CH;

Nas imagens referentes aos 3 dias é possível observar um aumento da maturidade, que se materializa através de um maior preenchimento do espaço em ambas as pastas. No entanto, a pasta CIM 90 continua a distinguir-se por apresentar uma textura mais desligada, onde as partículas se encontram mais desconectadas e até é possível visualizar microfissuras. Apesar de alguma dificuldade e incerteza na identificação dos produtos formados, é possível distinguir em ambas as pastas o desenvolvimento de etringite, em forma de agulhas (Figura 4.14, (1)), sobretudo na pasta CIM 90, provavelmente motivado por haver mais espaço disponível para o seu crescimento.

Na pasta CIM 90 é possível distinguir a formação de portlandite (figura 4.14, (3)) pela sua estrutura bem definida. A formação de portlandite na pasta CIM 90, destaca-se em zonas onde correm as microfissuras acima referidas, justamente nos locais onde ocorre maior desenvolvimento de portlandite. Estes resultados contrastam com os obtidos nas análises de DRX e TG que não revelaram maior quantidade de portlandite na pasta CIM 90, antes pelo contrário e, adicionalmente, indicaram mais quantidade de CH amorfo nesta pasta. Sabe-se que a pasta de cimento endurecida evolui a partir de uma intermistura dos compostos de CH com o C-S-H (Rodríguez-Navarro *et al.* 2020). Assim, considera-se que a presença de CO₂ poderá condicionar a precipitação conjunta destes compostos, possivelmente devido ao atraso com que a cristalização de portlandite ocorre na pasta, fazendo com que este composto ocorra mais isoladamente.

4.1.5.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio

No sentido de avaliar o efeito do CO₂ na microestrutura porosa da pasta foi realizado o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio em amostras provenientes das pastas REF e CIM 90, ambas com 3 dias de idade. Desde logo, é importante referir que os valores obtidos correspondem a estimativas da porosidade total real baseada na porosidade capilar, os quais permitem uma análise comparativa entre as duas pastas cimentícias.

Relativamente à porosidade total, a presença de CO₂ provocou um ligeiro aumento do volume total de poros face à pasta não carbonatada, o que em termos quantitativos correspondeu a uma variação de 30,1% para 31,4%. No entanto, considera-se que esta diferença não é significativa.

O desenvolvimento das curvas de intrusão incremental, Figura 4.15, corrobora as afirmações anteriores e assinala diferenças notórias na distribuição dos poros entre as duas pastas. A pasta REF apresenta um comportamento unimodal característico das pastas cimentícias e uma porosidade assente em poros de menor dimensão, com um pico crítico a cerca de 0,1 µm. Em contraste, a pasta CIM 90 distingue-se por apresentar uma distribuição de poros de maior amplitude em torno da dimensão 0,1 µm, com a particularidade de surgir na curva um pico na dimensão 1 µm. Assim, tudo indica que a exposição de CO₂ cria uma microestrutura de

porosidade total semelhante, mas com aparecimento de uma nova gama de poros, de maior dimensão. Este resultado corrobora a explicação atrás avançada para o desenvolvimento dos compostos, confirmando-se que os produtos da hidratação do cimento desenvolvem-se de forma diferente na presença de CO₂, com impacto negativo para o desempenho da pasta.

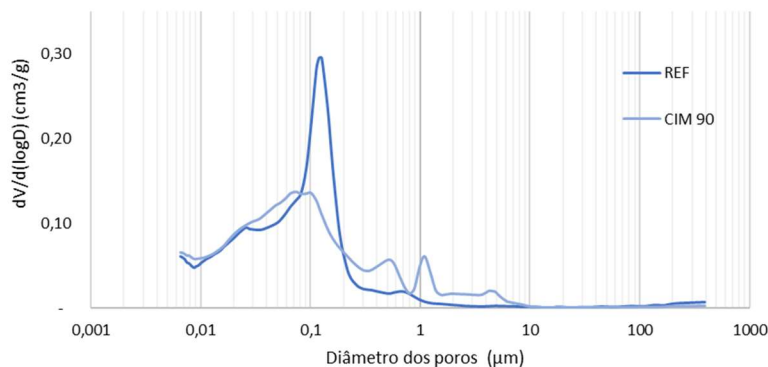


Figura 4.15 Relação entre a derivada da curva de volume de poros acumulado e o diâmetro de poros da pasta REF e CIM 90

Contrariamente ao esperado, a maior reatividade inicial na presença de CO₂ provocou uma aceleração da presa (444.1.3) mas prejudicou a formação dos compostos hidratados. Na prática, a exposição ao CO₂ terá promovido uma mais rápida dissolução dos compostos anidros, mas um mais lento desenvolvimento dos produtos de hidratação. A presença de poros de maior dimensão está em concordância com a observação de uma microestrutura mais desconectada (menos compacta) verificada no ensaio SEM. Assim a análise da porosidade suporta os resultados obtidos na caracterização mecânica, justificando os efeitos desfavoráveis do CO₂ responsáveis pelo desenvolvimento de menor resistência mecânica ao longo do tempo face às pastas não sujeitas a carbonatação.

4.1.6 Síntese dos resultados

A introdução do CO₂ durante o processo de produção provocou alterações na cinética das reações de hidratação, observadas através da análise comparativa face à pasta REF. A análise do tempo de presa e ensaio de calorimetria permitiram observar que o CO₂ funciona como acelerador no período de reatividade inicial (pré-indução), o que também é suportado pela perda de fluidez. Adicionalmente, apesar desse efeito inicial, verificou-se um efeito retardador no período de aceleração e uma posterior redução do pico de hidratação, indicando desde logo menor taxa de reações dissolução/precipitação nessa fase.

As análises de DRX e TG da pasta REF permitiram identificar a formação inicial de CH amorfo que se transforma progressivamente em material cristalino, fenómeno já referido por outros autores. A pasta CIM 90 apresentou maior quantidade de CH amorfo aos 3 dias e menor formação de CH cristalino ao longo das reações de endurecimento. A presença de CO₂ deverá provocar uma maior formação inicial de CH amorfo e reduz a reatividade no período de hidratação, bem como menor grau de hidratação aos 3 dias identificado no ensaio TG. A

exposição ao CO₂ durante a produção não permitiu atingir valores significativos de absorção de CO₂. Assim, os resultados sugerem elevada dissolução inicial dos compostos anidros originada pelo CO₂, que provoca a libertação de iões Ca²⁺ para a solução. Contudo, quer estes iões produzam CC ou CH, estes compostos parecem possuir estrutura amorfa numa primeira fase, que embora também exista nas misturas sem CO₂, deverá ser mais prolongada na sua presença.

Estes compostos amorfos, sendo mais solúveis e instáveis que os cristalinos, originam uma sobressaturação da solução em relação aos compostos anidros, designadamente do C₃S, que, segundo Rodriguez-Navarro et al., (2020) será suficientemente elevada para inibir a sua dissolução. Neste sentido, a maior solubilidade e o conseqüente aumento do teor de Ca²⁺ na solução atrasa a precipitação de produtos de hidratação ao longo do tempo, o que justifica os menores valores de grau de hidratação e a menor quantidade de CSH formado obtida na pasta CIM 90. A ocorrência deste fenómeno permite explicar a recuperação parcial da resistência em idades superiores, que deverá acontecer após o progressivo restabelecimento do pH e das condições de formação do C-S-H. No que diz respeito à microestrutura, verificou-se uma estrutura mais desconectada nas pastas carbonatadas, sendo possível identificar microfissuras. Adicionalmente, observou-se um aumento na gama de poros, o que está em concordância com os resultados de resistência à compressão e deverá relacionar-se com a menor precipitação de produtos de hidratação que deveriam preencher os poros na microestrutura.

4.2 Influência do hidróxido de cálcio

4.2.1 Caracterização no estado fresco

À semelhança das pastas produzidas para a análise da influência do CO₂, as pastas com adição de CH foram caracterizadas no estado fresco, em termos de espalhamento e massa volúmica (Tabela 4.2). Como descrito no capítulo 3, as pastas CIMC2 45 e CIMC 90 não apresentavam fluidez suficiente para serem consideradas autocompactáveis, o que implicou a utilização de um procedimento diferente.

Tabela 4.2 Espalhamento e massa volúmica para pastas com CH

Pasta	Diâmetro de espalhamento (mm)		Massa volúmica(kg/m ³)
	NP EN 445:2008	NP EN 1015-3 (2006)	
CIMC-controlo	134		1949
CIMC	163		1922
CIMC 45	87		1955
CIMC 90	79		1966
CIMC2	146		1932
CIMC2 45		283	1954
CIMC2 90		264	1949

A influência da presença de superplastificante é avaliada pela variação entre a pasta CIMC-controlo e a pasta CIMC, verificando-se uma diminuição de 18% (29 mm) naquele valor.

A introdução de CH tornou as pastas ligeiramente menos fluidas independentemente das condições de mistura (Figura 4.16).

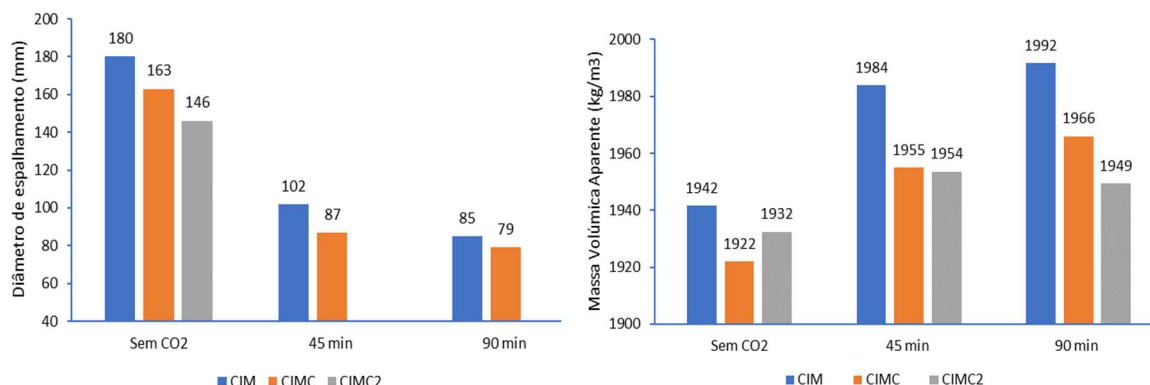


Figura 4.16 Variação do espalhamento (esquerda) e massa volúmica aparente (direita) das pastas produzidas com CH e CO₂

Desde logo, este resultado pode explicar-se pela maior capacidade de retenção de água da cal hidratada. A introdução de 3% de CH (pastas CIMC) provocou uma diminuição do espalhamento médio de 13% face às pastas CIM (média entre 0 min, 45 min e 90 min) enquanto o acréscimo de mais 3 % de CH (6% no total) originou uma diminuição adicional de 10% (17 mm) entre as pastas CIMC e CIMC2. Apesar de não ser possível comparar a diminuição de fluidez nas pastas CIMC2 45 e CIMC2 90, a necessidade de alterar o procedimento de avaliação desse parâmetro é uma evidência da ocorrência de uma diminuição de fluidez.

Relativamente à influência do CO₂ na consistência, verificou-se uma tendência semelhante à verificada para as pastas sem CH, ou seja, a redução do diâmetro de espalhamento com a introdução do processo de carbonatação, de acordo com a Figura 4.17.

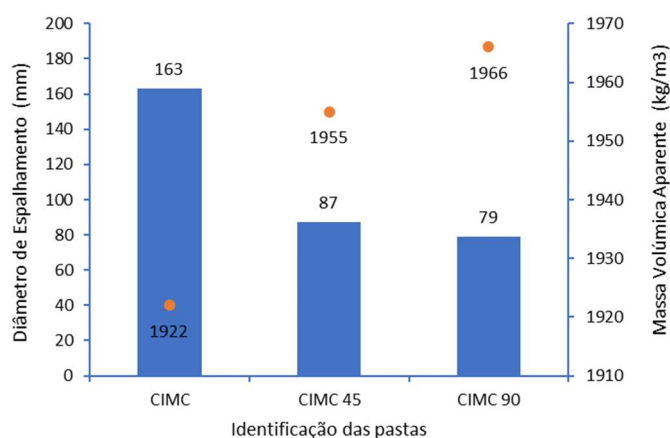


Figura 4.17 Espalhamento e massa volúmica das pastas com CH

A pasta CIMC 45, sujeita a 45 minutos de carbonatação, apresentou uma redução de 47% (76mm) face à pasta CIMC, produzida sem CO₂. Por sua vez, o aumento do tempo de carbonatação para 90 minutos apenas conduziu a uma diminuição de 9% (8 mm) face à pasta

CIMC 45. Verificou-se uma tendência semelhante para as pastas com 6% de CH (CIMC2), o que obrigou a utilizar um ensaio de espalhamento alternativo, como anteriormente referido. Ainda assim, pode assinalar-se uma redução de 7% no espalhamento da pasta CIMC2 90 face à CIMC 2 45. A substituição de uma percentagem do cimento por CH traduz-se numa diminuição da massa volúmica face às pastas sem CH, independentemente do tempo de carbonatação, Figura 4.16 (direita). Esta situação era expectável face à correspondente diferença de massa volúmica de ambos os materiais, de acordo com a ficha técnica (Tabela 3.2 e Tabela 3.3). Por outro lado, independentemente da presença CH, em geral, os valores mais elevados mantêm-se para as pastas sujeitas a 90 minutos de carbonatação.

4.2.2 Resistência mecânica

Os resultados médios de resistência à compressão e flexão, provenientes das pastas com adição de 3% (CIMC) e 6% (CIMC2) de CH, são apresentados em forma de tabela em anexo (Tabela B 2). Como referido anteriormente no capítulo 3, adotou-se a mesma razão a/l com a particularidade de que a percentagem de CH está incluída no cálculo do mesmo, em concordância com a norma NP EN 447:2008.

A Figura 4.18 representa a evolução da resistência à compressão ao longo do tempo, ilustrando as diferenças devido ao efeito do CO₂; à introdução de CH e à variação da quantidade de CH. A análise dos resultados obtidos é dificultada, quer por as diferenças serem pequenas, quer devido à elevada variabilidade verificada. De facto, por vezes, verifica-se um intervalo de erro superior à diferença entre resultados.

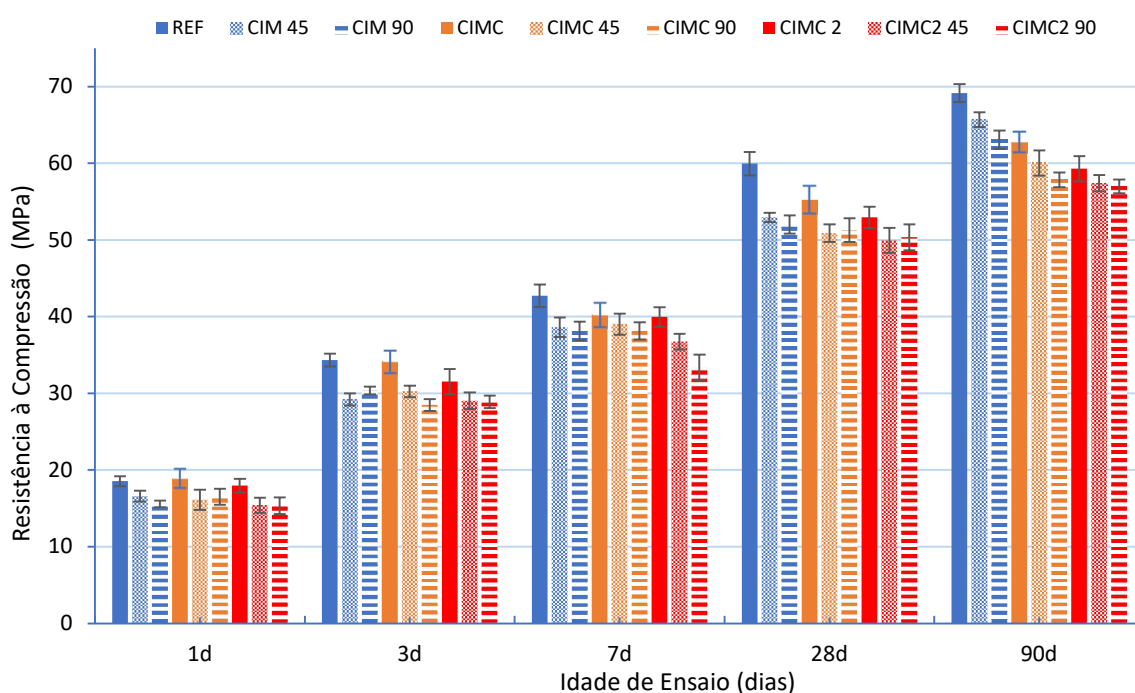


Figura 4.18 Efeito do CH na resistência à compressão para pastas com diferentes tempos de carbonatação

Com a exceção da pasta CH a 1 e 3 dias de idade, verificou-se que independentemente da idade de ensaio todas as pastas produzidas com CH e/ou com exposição ao CO₂ são penalizadas na resistência à compressão quando comparadas com a pasta REF, com maior evidência em idades superiores. Para as idades de 1 e 3 dias, a pasta CIMC destaca-se das restantes por apresentar resistências semelhantes à pasta REF, o que deverá ter sido motivado pela introdução de CH. Sem presença de CO₂ não existe formação de CC, logo deverá ter existido uma aceleração provocada pela presença de CH que tem potencial de funcionar como local de nucleação, situação também sugerida por Fourmentin *et al.*, (2015). Desse modo, a maior diluição de clínquer promovida pela substituição por CH terá sido compensada por este efeito.

Também se observa que, com o aumento da idade de ensaio, existe uma penalização da resistência devido à substituição de uma percentagem de cimento por CH. Por outro lado, a pasta CIMC2 apresentou resistências mecânicas inferiores às pastas REF e CIMC em qualquer idade, o que sugere uma diluição demasiado elevada do teor de clínquer, não compensada pelo efeito benéfico de nucleação no CH. O trabalho realizado por Qian *et al* (2018) concluiu que a introdução de CH em 1% e 3% no processo de pré-carbonatação permite melhorar a resistência mecânica de argamassas, através da formação de calcite que funciona como locais de nucleação, contribuindo para uma maior hidratação do cimento. O método experimental desenvolvido no presente trabalho, embora não tenha conseguido superar o efeito prejudicial do CO₂, permitiu que as pastas com CH fossem menos sensíveis à exposição de CO₂ do que as com apenas cimento, sobretudo em idades mais avançadas (Figura 4.19).

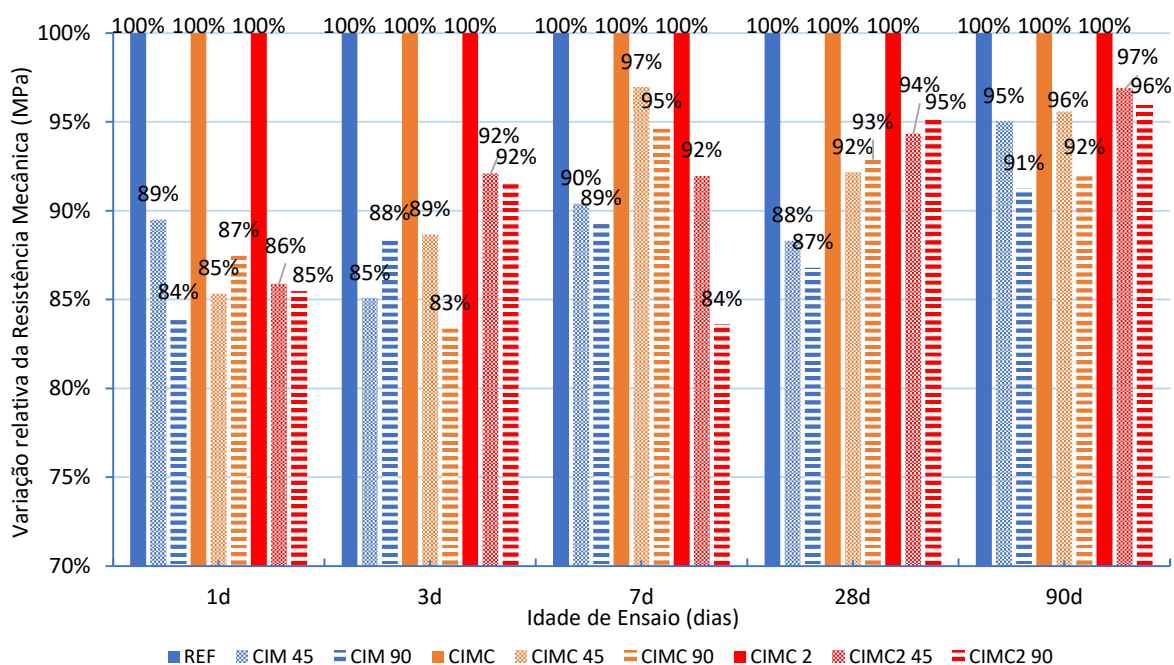


Figura 4.19 Influência do CH no comportamento mecânico das pastas à carbonatação

De acordo com a Figura 4.19, é perceptível que a partir dos 7 dias a incorporação de 3% de CH é traduzida numa menor perda relativa de resistência mecânica devido ao CO₂ em

comparação com as pastas sem CH. Por outro lado, no caso das idades mais jovens (1 e 3 dias) as diferenças provocadas pela presença de CH não são claras, assumindo comportamentos diferentes para 45 e 90 minutos de carbonatação.

Em idades superiores, sobretudo aos 28 dias, a pasta com 3% de CH apresentou perdas relativas de 8% e 7% devido à carbonatação de 45 e 90 minutos, enquanto as perdas das pastas CIM tinham sido de 12% e 13% para os mesmos tempos, respetivamente. Esta situação sugere que apesar do efeito negativo do CO₂, afetando a resistência das pastas, a incorporação do CH possibilita uma recuperação parcial da resistência mecânica ao longo do tempo, que fica mais claro com o aumento da idade de ensaio. Esta recuperação é confirmada pelos resultados aos 90 dias.

Relativamente ao aumento da quantidade de CH, as pastas com maior percentagem apresentam menor diferença relativa entre pastas sujeitas a 45 ou 90 minutos de carbonatação, com a exceção a 7 dias, cujo resultado desvia-se desta tendência. Nas idades superiores (28 e 90 dias), as pastas com 6% de CH apresentaram as menores perdas relativas para 45 e 90 minutos de CO₂, de 3% e 4%, respetivamente. Em geral, verificou-se que o impacto do CO₂ é ligeiramente reduzido através do aumento do CH, todavia, esse comportamento não aconteceu de forma regular ao longo do tempo.

A Figura 4.20 representa a evolução da resistência à flexão das pastas produzidas com CH para diferentes tempos de exposição a CO₂. As pastas com CH e sem CO₂ apresentaram valores muito semelhantes, independentemente da idade de ensaio, o que não aconteceu na resistência à compressão, em que o aumento da quantidade de CH esteve associado a uma redução acentuada da resistência.

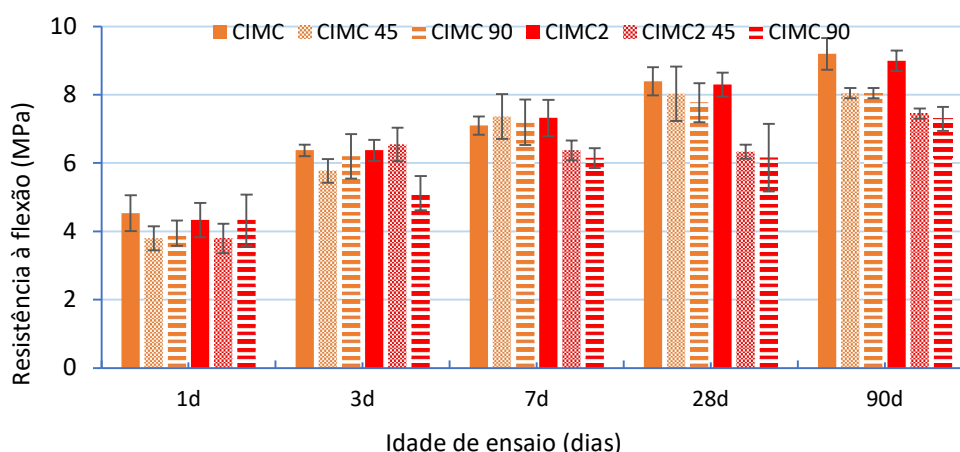


Figura 4.20 Resistência à flexão de pastas produzidas com CH e CO₂

Nas primeiras idades (até aos 7 dias), devido ao comportamento variável de ambas as composições na presença de CO₂ não é possível distinguir uma tendência na evolução da resistência à flexão. Em idades superiores, sobretudo aos 90 dias, é evidente uma penalização da resistência provocada pela presença de CO₂ em ambas as pastas com CH. Isso indicia que, em condições normais, a resistência à flexão das misturas com cimento também deveria diminuir

com o tempo de exposição ao CO₂ (4.1.2). Em geral, também se observa que a penalização é maior na pasta com maior quantidade de CH.

Tal como descrito no capítulo 3, na moldagem dos provetes das pastas CIMC2 45 e CIMC2 90 os provetes foram sujeitos a compactação ao contrário das restantes pastas. Esta diferença poderia provocar um aumento da compacidade do provete sendo responsável pela situação descrita no parágrafo anterior. Em síntese, e apesar da variabilidade dos resultados já mencionada, estes confirmam a redução da resistência com a exposição ao CO₂, com uma diminuição da taxa de redução com a idade das pastas, provavelmente relacionada com alguma capacidade de compensação por parte das reações de hidratação.

4.2.3 Evolução das reações durante o processo de endurecimento

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados do ensaio de tempo de presa para as pastas, que permitem analisar a influência do CO₂ (REF versus CIM 90), o impacto da presença de CH na carbonatação (CIMC e CIMC 90) e a influência da variação da quantidade de CH (CIMC2 e CIMC2 90). Em conformidade com o referido em 4.1, foi adotado o mesmo procedimento na obtenção dos resultados a analisar.

Tabela 4.3 Tempos de início e fim de presa

Pasta	Proporção de substituição de cimento (%)	Tempos de Presa (min)		Intervalo (min)
		Início	Fim	
REF	0	265	350	85
CIM 90	0	190	280	90
CIMC	3	230	320	90
CIMC 90	3	175	245	70
CIMC2	6	260	345	85
CIMC2 90	6	250	305	55

A introdução de 3% de CH reduziu os tempos de início e fim de presa (35 e 30 minutos, respetivamente) face à pasta REF. Assim, os resultados sugerem que o CH favorece a aceleração da presa. Para tal, também contribuiu a menor consistência destas pastas. A pasta CIMC2 apresentou tempos de início e fim de presa intermédios entre as pastas REF e CIMC. Este resultado sugere a existência de um valor limite de CH, acima do qual o efeito benéfico do CH na aceleração de presa deixa de ser significativo, possivelmente pela menor quantidade de clínquer presente na pasta.

A pasta CIMC 90 também apresentou tempos de início e fim de presa inferiores aos da pasta CIM 90: 175 e 245 minutos, ou seja, reduziu em 25 e 35 minutos, respetivamente. Assim, verifica-se que o efeito de aceleração de presa devido à presença do CO₂ é intensificado através

da presença de CH. Paralelamente, Qian *et al.*, (2018) demonstrou que argamassas com 1,5% de CH na sua constituição (% da massa do ligante), após sujeitas a um processo de pré-carbonatação, reduzem os seus tempos de início e fim de presa em 26 e 41 minutos, face a uma argamassa apenas constituída por cimento e sem pré-carbonatação, respetivamente. Em relação à pasta CIMC2 90, embora tenha atingido menores tempos de início e fim de presa em comparação com a REF (redução de 15 e 45 minutos respetivamente), estes são superiores aos verificados para a pasta CIM 90. Este comportamento sugere que a introdução de 6% de CH penaliza o efeito de aceleração de presa causado pelo CO₂. Este resultado enfatiza a hipótese atrás colocada de que nas pastas com 6% de CH ocorre uma redução de clínquer demasiado elevada, com tradução no aumento do tempo de presa.

A Figura 4.21, representa a evolução da temperatura das pastas ao longo do tempo influenciada pela carbonatação (CIM 90 vs CIM), pela presença de CH (CIM vs CIMC) e por ambos em simultâneo (CIM vs CIMC 90 vs CIMC2 90). Como referido no subcapítulo relativo à influência do CO₂, como este ensaio não é normalizado existe alguma variabilidade que dificulta a análise dos resultados e limita a sua representatividade.

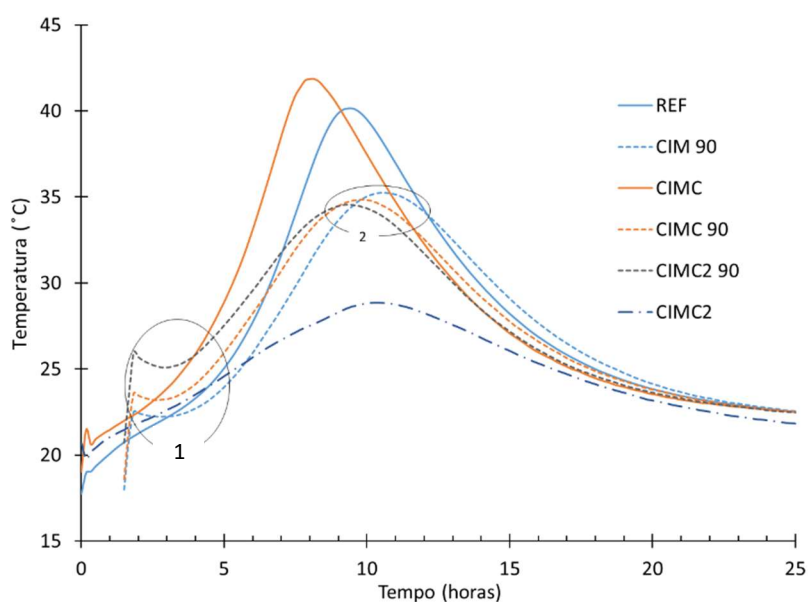


Figura 4.21 Evolução da temperatura das pastas com o aumento do tempo de hidratação. 1- Período de indução; 2- Pico de hidratação; Ambos referentes às pastas carbonatadas

A pasta CIMC não só apresentou um pico mais elevado como também o atingiu mais cedo face à REF, o que está de acordo com a redução dos tempos de início e fim de presa observados para as pastas. A presença isolada de CH deverá promover um aumento da velocidade das reações de hidratação, na fase de aceleração, que poderá estar associada à maior formação de pontos de nucleação que beneficiam a precipitação de C-S-H, situação também reportada por De Jong (1967), citado por Julian *et al* (2010), verificando que existe um efeito de aceleração na hidratação aquando da introdução de CH em quantidades iguais ou superiores a 2,5% (% massa de cimento). Após atingirem o pico de hidratação, as pastas REF e CIMC apresentaram uma

taxa de redução de temperatura semelhante ao longo do tempo, com a pasta REF a manter temperatura superior, associado ao facto de ter atingido mais tarde o pico de hidratação.

A maior reatividade inicial, juntamente com pico de hidratação mais elevado na pasta CIMC, suporta os valores de resistência à compressão semelhantes em idades jovens (1 e 3 dias) entre as pastas REF e CIMC. Por outro lado, esse efeito de aceleração inicial deverá perder preponderância em função do aumento do tempo de hidratação, uma vez que a resistência mecânica na pasta CIMC foi inferior à REF em idades superiores (28 e 90 dias). A redução do teor de clínquer em detrimento da adição de CH na pasta CIMC conduz ao desenvolvimento de um menor volume total de CSH, com conseqüente redução da resistência mecânica. Na curva obtida para a pasta CIMC2 (6% de CH na composição), a temperatura até às 4 horas mantém-se intermédia entre a pasta REF, situação em concordância com o tempo de presa. Todavia, no período de aceleração a pasta tem um comportamento muito distinto da CIMC, pelo que o crescimento dos compostos terá sido penalizado. Como foi referido, poderá existir um valor máximo de CH a partir do qual a redução de clínquer promove menos hidratação.

A presença do CO₂ nas pastas com CH provocou um aumento da libertação de calor inicial, superior na pasta com maior quantidade de CH (CIMC2 90). As pastas CIM90, CIMC90 e CIMC2 90 apresentaram maior reatividade inicial, o que se relaciona com a redução do tempo de presa verificado nestas pastas. Após a rápida subida de temperatura, é possível observar a existência de um período de baixa reatividade (indução) nas três situações (Figura 4.21, [1]). A pasta CIMC2 90 apresentou maior reatividade inicial, mas é seguida de uma redução mais acentuada de temperatura durante o período de indução.

O desenvolvimento das reações de hidratação após o fim do período de indução foi semelhante entre as pastas CIM 90 e CIMC 90, uma vez que as curvas apresentam declives semelhantes no período de aceleração [4h-8h]. Por um lado, verificou-se uma ligeira diminuição do tempo necessário até ser atingido o pico de hidratação (C₃S) nas pastas CIMC 0 e CIMC2 90 face à CIM 90, que deverá estar relacionado com o efeito acelerador do CH, já verificado na situação sem CO₂. Por outro lado, também se observou uma diminuição do pico de hidratação nas pastas com CH face à CIM 90, como se observa na Figura 4.21 [2].

Nas pastas CIMC 90 e CIMC2 90 existe uma maior reatividade inicial que deverá estar relacionada com o efeito de nucleação do CH que acelera as reações de hidratação. Todavia, o período de aceleração terminou mais cedo e foi atingida menor temperatura no pico de hidratação nas pastas CIMC 90 e CIMC2 90. A maior reatividade inicial provocada pela simultaneidade do CO₂ e CH poderá limitar o futuro desenvolvimento das reações de hidratação, o que explica a penalização da resistência mecânica observada nestas pastas. Em geral, o desenvolvimento das curvas das pastas CIM/CIM 90 e CIMC/CIMC 90 sugere que o efeito provocado pela presença de CO₂ foi semelhante em ambas as composições. Nos dois casos, verificou-se a existência de elevada reatividade inicial, seguida de um período de indução facilmente identificado, e maior tempo decorrido até atingir o pico de hidratação, o qual foi reduzido. Conclui-se que a incorporação de CO₂ foi o principal fator que contribuiu para a redução

de reatividade da pasta a longo prazo, pelos motivos já discutidos em 4.1.3. Assim, e em síntese, verifica-se que a presença de CH promove a aceleração das reações. Quanto ao efeito do CO₂, este parece ter um efeito acelerador no período de pré-indução e um efeito retardador no processo de endurecimento.

4.2.4 Formação de novos compostos das reações de hidratação e carbonatação

Foi realizada a análise quantitativa por DRX e análise termogravimétrica para as pastas CIMC e CIMC 90 de forma idêntica à realizada no subcapítulo 4.1.4, seguindo o mesmo método de ensaio experimental para quantificação das fases presentes nas amostras. A Figura 4.22 representa a evolução da quantidade de C₃S (esquerda) e material amorfo (direita) nas pastas REF e CIMC. Desde logo, visto que as condições de produção são iguais para ambas as pastas, as diferenças observadas no desenvolvimento das várias fases devem-se à incorporação de 3% CH na mistura ligante (CIMC).

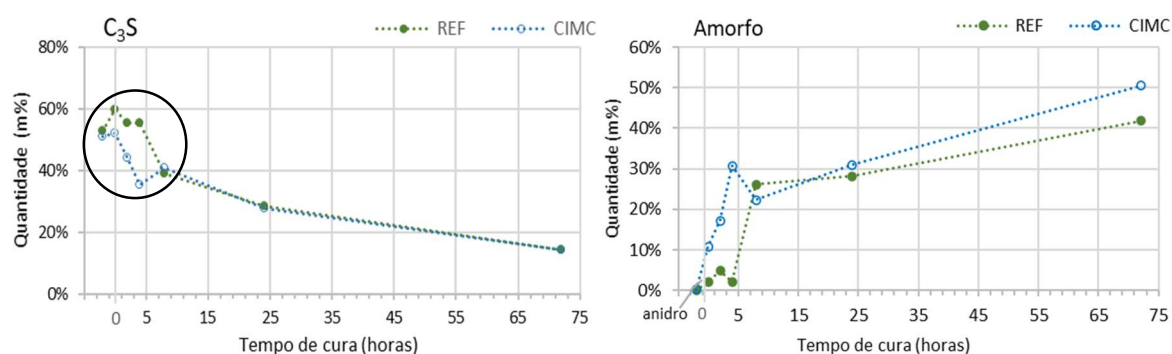


Figura 4.22 Evolução do teor de C₃S (esquerda) e material amorfo (direita) nas pastas REF e CIMC.

O fenómeno de dissolução de C₃S e a formação de compostos amorfos hidratados iniciam-se mais cedo na pasta CIMC, como é possível identificar pela variação da quantidade das fases no intervalo [0h-4h]. Esta diferença no desenvolvimento inicial das reações de hidratação entre as duas pastas era expectável face aos resultados de calorimetria e de tempo de presa. Os resultados do DRX suportam a existência de uma eventual aceleração inicial da hidratação originada pela introdução de CH. Por um lado, a formação de maior quantidade de locais de nucleação na solução beneficia a precipitação dos produtos de hidratação, nomeadamente C-S-H, identificados como material amorfo. Por outro lado, tendo em conta o equilíbrio de iões na solução, o aumento no consumo de iões Ca²⁺ (entre outros iões das fases anidras) na formação de produtos de hidratação reduz a sobressaturação do meio em relação às fases anidras, o que explica a maior taxa de dissolução de C₃S na pasta CIMC.

A partir das 8 horas, sensivelmente, tanto a dissolução de C₃S como a formação de material amorfo assumiram um desenvolvimento muito semelhante em ambas as pastas,

sobretudo no que respeita à evolução da quantidade de C_3S . Às 72 horas, a pasta CIMC evidencia quantidade de material amorfo superior em cerca de 10% face à REF. Uma vez que a proporção de C_3S dissolvido é semelhante nas duas pastas, esta maior quantidade de material amorfo na CIMC deverá corresponder a compostos que habitualmente se apresentam cristalinos, nomeadamente CH.

A Figura 4.23 (esquerda) representa a evolução do teor de CH cristalino formado ao longo da hidratação nas pastas REF e CIMC (ou seja, após subtração do CH adicionado e normalização face à quantidade de cimento). Até às 8 horas não é possível distinguir diferenças na evolução do teor de CH, contrariamente ao verificado na fase amorfa e C_3S , cujas diferenças ocorreram nos momentos iniciais da hidratação. Após esse período inicial, a taxa de formação de CH foi superior na pasta REF, com maior ênfase no intervalo [8h-24h]. A partir das 24 horas a formação de CH ocorre a taxa bastante inferior em ambos os casos, com a pasta REF a apresentar quantidades superiores até ao final do ensaio ([24h-72h]). Estes resultados sugerem que a maior quantidade de material amorfo ilustrada na Figura 4.22 (direita) da mistura CIMC é em grande parte justificada pelo CH resultante das reações de hidratação que tem dificuldade em converter-se em compostos cristalinos estáveis (portlandite).

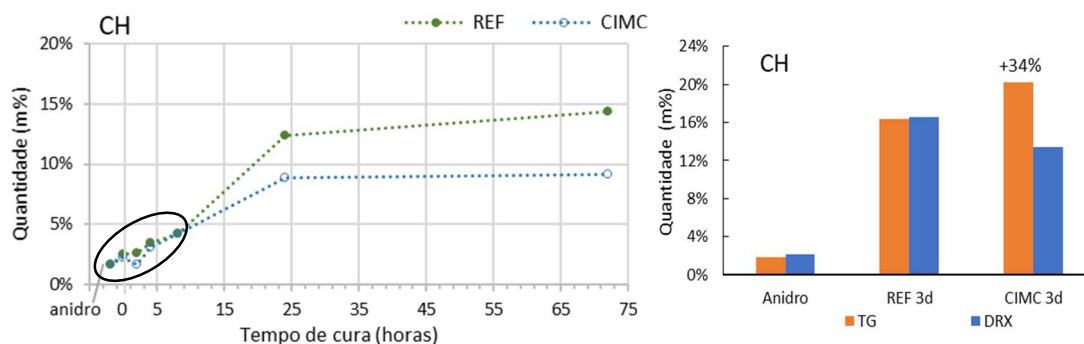


Figura 4.23 Evolução do teor de CH ao longo do tempo de cura (esquerda); Variação do teor de CH entre DRX e TG nas pastas REF e CIMC aos 3 dias (direita). Teores descontando a parcela de CH proveniente da adição.

Como foi indicado na análise da pasta REF, o fenómeno de precipitação de CH cristalino é antecedido pela formação inicial de CH amorfo, fase que não é identificada no ensaio DRX. Espera-se que, de igual forma, também na pasta CIMC alguma parte do material amorfo quantificado corresponda a CH amorfo. A Figura 4.23 (direita) representa o teor de CH nas pastas REF e CIMC aos 3 dias de idade e a sua variação entre a quantificação pelo DRX e pela análise TG. Enquanto na pasta REF a diferença entre o DRX e TG é mínima aos 3 dias, no caso da pasta CIMC verifica-se uma redução de 34% no material quantificado pelo DRX face ao TG. Este resultado sugere que a quantidade de CH amorfo é superior na pasta CIMC, ou seja, a sua transformação para material cristalino ocorre a menor velocidade, o que deverá estar associado à presença do CH adicionado. Segundo Juilland et al, (2012) a dissolução dos iões Ca^{2+} provenientes dos compostos anidros do cimento numa solução previamente saturada nestes iões causa uma menor difusão dos mesmos para a solução entre os grãos. Em consequência, o CH

tende a precipitar na superfície dos grãos anidros o que aumenta a probabilidade de estes permanecerem no estado amorfo (Bache et al, 1996).

Na Figura 4.24 apresenta-se a evolução da quantidade de material amorfo (esquerda) e de C₃S (direita) na pasta CIM 90 e CIMC 90, situação que traduz a influência da presença de CH e CO₂ em simultâneo. No que se refere à dissolução de C₃S, a pasta CIMC 90 apresentou uma taxa superior nas primeiras horas face à pasta CIM 90, intervalo [0h-8.5h]. Refira-se que na análise das pastas REF e CIMC, situação sem CO₂, verificou-se um comportamento semelhante, onde as reações de dissolução foram beneficiadas devido à introdução de CH.

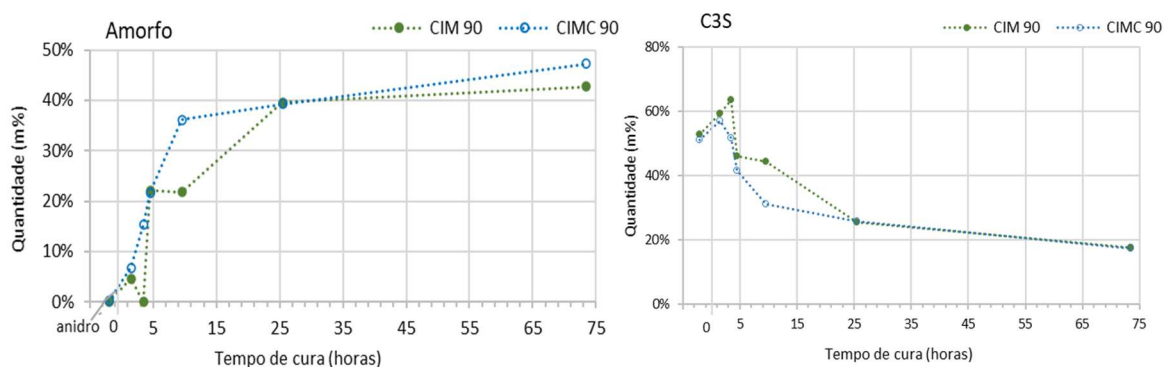


Figura 4.24 Evolução dos teores estimados de amorfo (esquerda) e C₃S (direita) em função do tempo de cura nas pastas CIM 90 e CIMC 90.

A formação de material amorfo evolui de forma semelhante durante primeiras horas, intervalo [0h-4h], nas pastas CIM 90 e CIMC 90. Após as 5 horas a formação de amorfo manteve-se a taxa elevada na pasta CIMC 90 enquanto na pasta CIM 90 a formação de amorfo desenvolve-se a uma taxa inferior, atingindo quantidades semelhantes às 24 horas e mantendo uma evolução idêntica até ao fim do ensaio. Como se observou na calorimetria, além da maior reatividade inicial na pasta CIMC 90, esta também inicia mais cedo o período de aceleração, o que está de acordo com a maior taxa das reações de dissolução/precipitação de compostos no intervalo [4h-8h]. O efeito de filler conseguido através da introdução de CH, descrito na situação sem CO₂, poderá estar relacionado com a variação observada entre as duas pastas no intervalo anterior.

A incorporação de 3% CH e respetiva dispersão na solução deveria potenciar as reações de carbonatação entre os iões Ca²⁺ e o CO₃²⁻ (provenientes da dissolução do CO₂) e, conseqüentemente, aumentar a formação de nanopartículas de calcite que, segundo Qian *et al.*, (2018) beneficiam a precipitação dos produtos de hidratação através da nucleação heterogénea. No entanto, no presente estudo não foi possível identificar diferenças significativas no teor de CC nas pastas com CO₂. Monkman *et al.*, (2018) verificaram a formação de nanocalcite na superfície dos grãos anidros, mas não se observou precipitação de C-S-H sobre essas nanopartículas, descartando esse efeito. Os resultados obtidos no DRX revelaram uma evolução semelhante do teor de CC cristalino entre as pastas CIM 90 e CIMC 90, Figura 4.25 (esquerda).

No intervalo [24h-72h] observou-se um aumento do teor de CC na pasta CIMC 90, ao passo que na pasta CIM 90 a quantidade permaneceu praticamente constante até ao fim do ensaio. No entanto, as diferenças são pouco significativas, podendo ser menores do que a variabilidade do próprio ensaio, sugerindo que o desenvolvimento das reações de formação de CC cristalino foi, em geral, idêntico entre ambas as pastas.

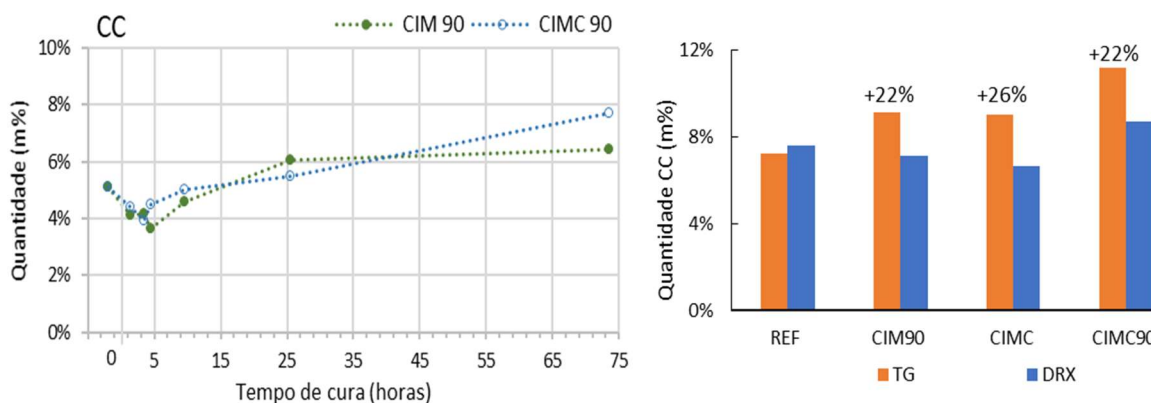


Figura 4.25 Evolução do teor de CC cristalino ao longo do tempo de cura (esquerda). Variação entre o teor de CC quantificado pela análise TG aos 3 dias e a análise DRX nas pastas REF, CIM90, CIMC e CIMC 90.

A estimativa da quantidade de CC aos 3 dias nas pastas CIM90, CIMC e CIMC90 foi superior no TG face à análise DRX, Figura 4.25 (direita). Assim, tal como referido no subcapítulo relativo à influência do CO₂, confirma-se a presença de CC amorfo que se desenvolve durante a hidratação das pastas e, cujo processo de transformação em material cristalino evolui de forma mais lenta na presença de CO₂. Por um lado, de acordo com a análise TG, as pastas sujeitas a CO₂ (CIM 90 e CIMC 90) apresentaram ligeiros aumentos na quantidade de CC aos 3 dias (amorfo + cristalino) face às pastas produzidas sem exposição ao CO₂ (CIM e CIMC). Por outro lado, embora as variações entre as pastas sejam relativamente baixas, a pasta CIMC 90 apresentou valores de CC superiores aos 3 dias, suportados tanto no TG como no DRX. Assim, este resultado confirma que a presença de CH beneficia as reações de carbonatação, permitindo maior formação de CC (amorfo e cristalino), que só é visível aos 3 dias.

Relativamente ao teor de CH cristalino, não foi possível distinguir diferenças significativas entre as pastas CIM 90 e CIMC 90 durante o intervalo [0h-7h], Figura 4.26 (esquerda). No ensaio de calorimetria observou-se uma aceleração das reações após o período de indução na pasta CIMC 90 face à CIM 90, observando-se também uma maior taxa de dissolução de C₃S na primeira pasta. No entanto, a maior taxa de formação de CH cristalino na pasta CIMC 90 só se verifica a partir das 7 horas. No intervalo [24h-72h], verificou-se uma situação inversa em que a taxa de formação de CH cristalino foi superior na pasta CIM 90 face à CIMC 90. No entanto, da análise comparativa entre a quantidade de CH estimada pelos ensaios TG e DRX, Figura 4.26 (direita), verifica-se uma maior quantidade de CH (amorfo e cristalino) formado na sequência das reações de hidratação na pasta CIMC90, face à CIM90.

Assim, a presença de CH favorece a permanência dos novos compostos de CH no estado amorfo. No capítulo 4.1 obteve-se essa mesma conclusão relativamente à presença de CO₂. De facto, a Figura 4.26 (direita) permite concluir que, com exceção da pasta REF, cuja hidratação não é influenciada pela presença de adições, as restantes pastas apresentaram quantidades iniciais de CH amorfo significativas que poderão evoluir mais tarde para material cristalino. Note-se que as pastas CIMC e CIMC 90 têm na sua composição mais 3% de CH cristalino, embora aos 3 dias apresentem quantidades significativas de CH amorfo.

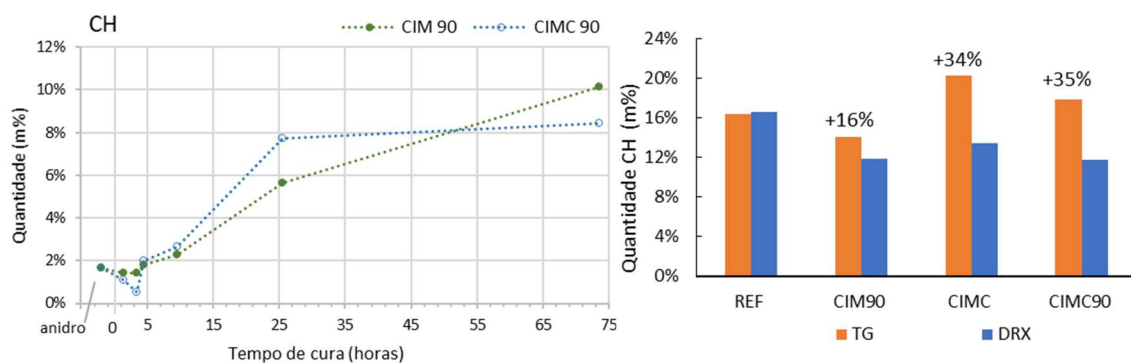


Figura 4.26 Evolução do teor de CC cristalino ao longo do tempo de cura (esquerda). Variação entre o teor de CC quantificado pela análise TG e a análise DRX nas pastas REF, CIM90, CIMC e CIMC 90.

Os resultados anteriores revelaram uma evolução muito semelhante das fases amorfas, C₃S e CH entre as pastas CIM 90 e CIMC 90. Contudo, foi possível observar uma maior taxa de reação nas primeiras horas na pasta CIMC 90, envolvendo maior dissolução de fases anidras, maior formação de material amorfo e CH cristalino, o que está de acordo com os resultados obtidos no estado fresco. No ensaio de calorimetria, o período de indução foi identificado em ambas as pastas sujeitas ao CO₂. No entanto, a presença de CH deverá ser responsável pela maior reatividade observada na pasta CIMC 90 após o término da fase de indução, devido a um efeito de acelerador de presa típico de filer, tal como anteriormente referido.

Relativamente ao grau de hidratação calculado aos 3 dias (Tabela 4.4), a pasta CIM 90 apresentou uma redução de 13,2% face à pasta REF, o que sugere uma penalização da hidratação devido à exposição ao CO₂, como referido anteriormente. A pasta CIMC apresentou o maior valor de 68,8%, demonstrando o efeito benéfico da incorporação de CH na hidratação, através da nucleação heterógena e conseqüente impacto na precipitação dos compostos. Entre as pastas CIMC e CIMC90, ocorreu uma redução de 9,3% do nível de hidratação, que foi ligeiramente inferior à redução obtida para a situação sem CH. Ou seja, a introdução de CH foi capaz de aumentar ligeiramente a capacidade de retenção de CO₂ e diminuir ligeiramente a perda relativa de resistência mecânica.

Tabela 4.4 Influência dos parâmetros CH e CO₂ no grau de hidratação aos 3 dias

Grau de hidratação, α		
Pastas	α (%)	Δ (%)
REF	62,7	13,2
CIM 90	54,4	
CIMC	68,8	9,3
CIMC 90	62,4	

Assim, confirma-se o efeito acelerador do CH, que se verifica no período de aceleração, bem como os dois efeitos do CO₂, de acelerador no período de pré-indução e de retardador no período de aceleração. Estes resultados explicam o comportamento observado nas pastas no estado fresco, e relacionam-se com o menor desenvolvimento de CSH bem como redução na resistência à compressão. A Figura 4.27 representa a variação do teor de CO₂ absorvido (% face à massa de amostra) e a respetiva eficiência de carbonatação das várias pastas produzidas, calculados de forma análoga à análise efetuada no subcapítulo 4.1.4.

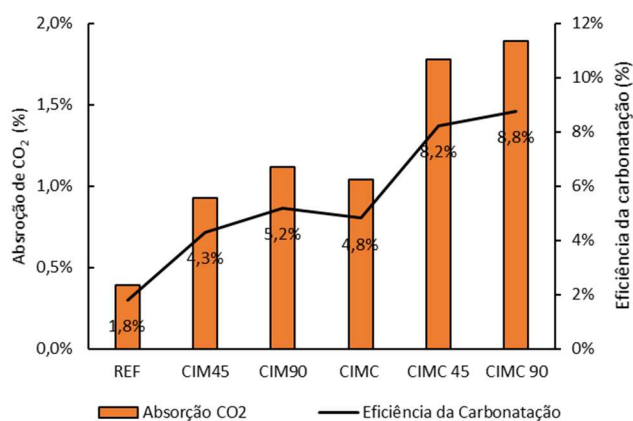


Figura 4.27 CO₂ absorvido e Eficiência de Carbonatação em função das condições de mistura

Desde logo, é possível constatar que a introdução de CH permitiu atingir maior absorção de CO₂. Todavia, os valores obtidos continuam inferiores a 2%, situação que deverá ser consequência da limitada capacidade de captação de CO₂ durante a mistura, sobretudo em condições de pressão atmosférica, como referido por outros autores. Para os mesmos tempos de exposição ao CO₂ (45 e 90 minutos), observou-se um aumento de 3,9% e 3,6% na eficiência da carbonatação devido à presença de CH. Este resultado estará relacionado com a maior formação de CC na pasta CIMC 90, corroborando a ideia inicial de que o CH potencia a absorção de CO₂ pela pasta e, conseqüentemente, favorece as reações de carbonatação. Por outro lado, no que diz respeito à influência do tempo de exposição ao CO₂, as pastas com CH apresentaram a mesma tendência que as restantes, ou seja, pequena variação na quantidade de CO₂ absorvido entre a situação intermédia (45min) e o tempo máximo (90min). Assim, tendo em conta que a adição de CH potencia as reações de carbonatação,

a interação entre os iões em solução e o CO₂ deverá ser superior no início e é limitada pela incapacidade de absorção de CO₂ pela pasta com o aumento do tempo de mistura.

4.2.5 Microestrutura:

Conforme realizado em 4.1.5, foram captadas imagens microscópicas ao MEV das pastas CIMC e CIMC 90 (1 e 3 dias) e efetuada a análise de porosimetria em provetes endurecidos com 3 dias de idade. Através destes ensaios pretende-se perceber qual o impacto da introdução de CH no desenvolvimento da microestrutura das pastas e avaliar possíveis alterações nas pastas carbonatadas.

4.2.5.1 Microscopia eletrónica de varrimento

A observação da Figura 4.28, sobretudo nas imagens captadas a 1 dia, não permitiu distinguir diferenças significativas na microestrutura das duas pastas, contudo, é possível verificar que a exposição ao CO₂ continua a originar uma microestrutura mais solta e de baixa ligação entre as várias partículas de menor dimensão. A Figura 4.28 ilustra a diferente quantidade de CH cristalino existente nas pastas CIMC e CIMC90 (inclui CH adicionado e CH formado), verificando-se uma ligeira redução na precipitação de CH cristalino na pasta CIMC

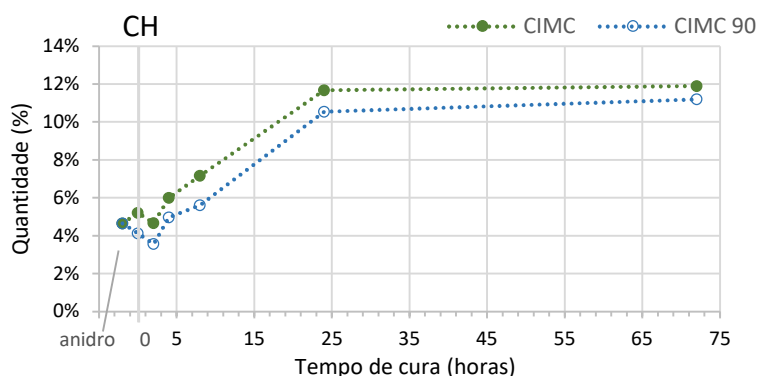
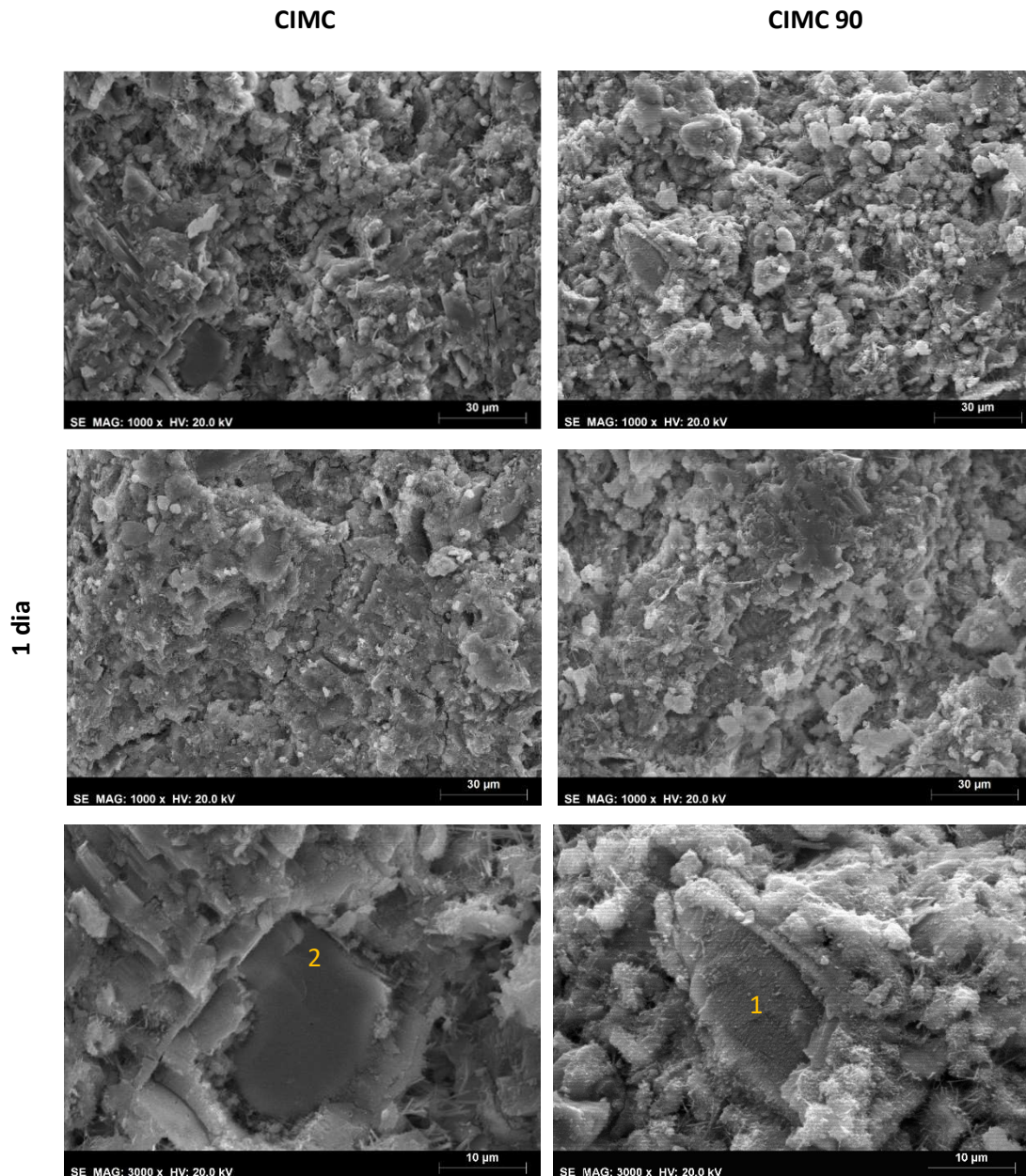


Figura 4.28 Evolução do teor de CC cristalino ao longo do tempo de cura nas pastas CIMC e CIMC 90.

No que se refere à identificação dos produtos formados, enfrentou-se a mesma dificuldade na visualização e deteção dos compostos hidratados. A observação da pasta CIMC 90 em maior ampliação permitiu identificar rugosidade superficial numa zona plana (Figura 4.29, (1)) com produtos de hidratação na superfície. Na pasta CIMC destaca-se uma zona semelhante à anterior que apresenta uma superfície lisa (Figura 4.29,(2)). Por um lado, foi possível destacar a presença de Portlandite (Figura 4.29,(3)) e etringite em ambas as amostras o que era esperado face à maior quantidade de CH na mistura ligante. Por outro lado, também se identificou o aparecimento de um possível aglomerado de pequenos cristais na pasta CIMC 90 (Figura 4.29,(4)) que poderão ser partículas de calcite, algo que era expectável face à maior carbonatação existente na situação com CH e CO₂ em simultâneo.

A análise das imagens obtidos através do SEM, Figura 4.29, não permitiu constatar com clareza as diferenças entre os compostos formados nem identificar diferenças profundas na microestrutura das várias pastas em análise. Contudo, é possível afirmar que com ou sem CH a exposição ao CO₂ penaliza a microestrutura das pastas, que está de acordo a menor resistência mecânica obtida nas pastas com CO₂. Esta interpretação é realizada tendo também em conta os resultados obtidos no MIP, em 4.2.6.



3 dias

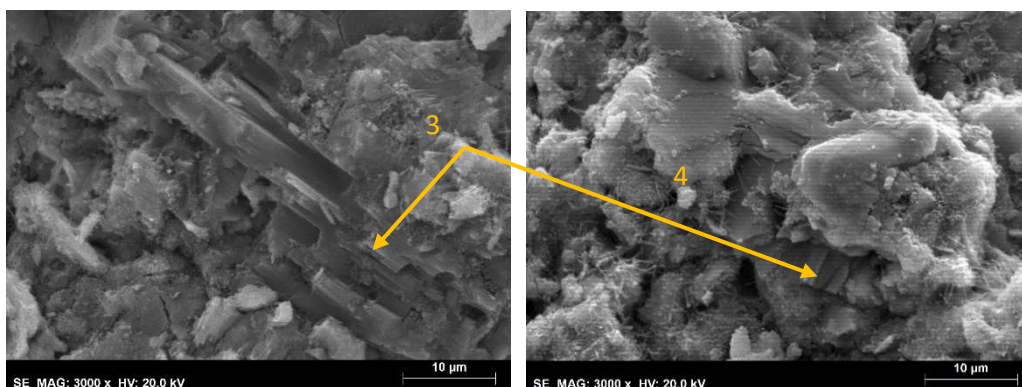


Figura 4.29 Imagens da microestrutura das pastas CIMC e CIMC 90 obtidas através do ensaio SEM 1- Produtos de hidratação na superfície; 2- superfície sem rugosidade; 3- Portlandite; 4- partículas cristalinas (calcite)

Em todas as pastas com introdução das adições (CH, CO₂ ou ambos) verifica-se uma maior aglomeração de cristais associados à portlandite comparativamente ao observado na pasta REF. Esta presença é observada logo após 1 dia no caso da pasta CIMC (uma vez que o CH adicionado constitui desde logo um contributo para essas aglomerações) e só para os 3 dias no caso das pastas CIM 90 e CIMC 90. Por outro lado, a introdução de CH conduz diretamente à maior formação de CH amorfo, mesmo sem a presença de CO₂. Esta situação relaciona-se com o resultado obtido por Rodriguez-Navarro et al., (2020), os quais sugerem que a presença de aditivos provoca a aglomeração inicial de partículas de CH formado e influenciam o tamanho dos cristais de CH desenvolvidos. Estes cristais resultantes das aglomerações iniciais serão mais sensíveis à rotura mecânica comparativamente aos cristais de CH desenvolvidos sem presença de adições, que representa a pasta REF no nosso caso de estudo.

4.2.6 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Relativamente ao ensaio de porosimetria, verificou-se um aumento da porosidade total na pasta CIMC face à pasta REF e um efeito similar provocado pelo CO₂, independentemente da incorporação de CH. Apesar das diferenças serem relativamente baixas, os resultados sugerem que a exposição ao CO₂ favorece o aumento da porosidade total, Figura 4.30.

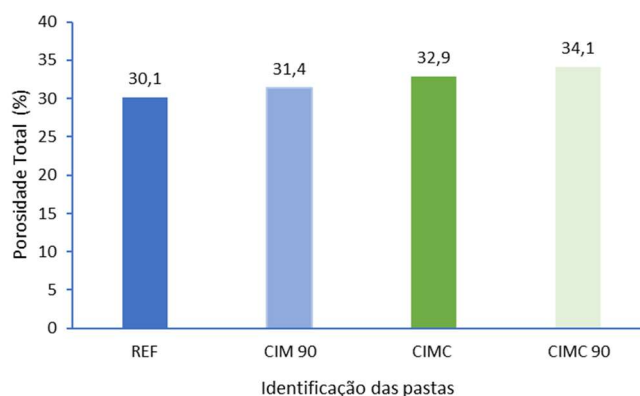


Figura 4.30 Variação da Porosidade total aos 3 dias em função da composição da pasta

No que se refere às pastas produzidas numa atmosfera sem CO₂, a pasta CIMC distingue-se da REF por apresentar maior quantidade de poros na gama 0,02 µm a 0,07 µm, à custa do aumento de poros de menor dimensão (gama 0,01 µm a 0,02 µm), Figura 4.31. Este ligeiro refinamento dos poros mais pequenos poderá estar associado à maior reatividade proveniente da formação de pontos de nucleação que beneficiam a precipitação dos compostos hidratados, potenciando a formação de C-S-H, que irão preencher sucessivamente os poros. No entanto, a redução global dos produtos de hidratação, suportado na penalização do grau de hidratação, sugere uma menor formação de C-S-H que contribuiu para o menor preenchimento dos poros na microestrutura. O aparecimento de uma nova gama de poros de maior dimensão irá anular um eventual efeito positivo dessa maior reatividade. A redução da quantidade de clínquer nesta pasta terá também uma contribuição no mesmo sentido. Todavia, outros autores verificaram que a substituição por CH em pequenas quantidades (inferior a 5% da massa de cimento) permite reduzir a porosidade total e aumentar ligeiramente a resistência mecânica aos 28 dias (Lothenbach *et al.* (2008). Assim, pode-se concluir que o valor de CH adicionado no presente estudo é superior a esse teor ótimo, uma vez que a porosidade foi superior aos 3 dias e a resistência mecânica inferior aos 28 dias face à pasta REF.

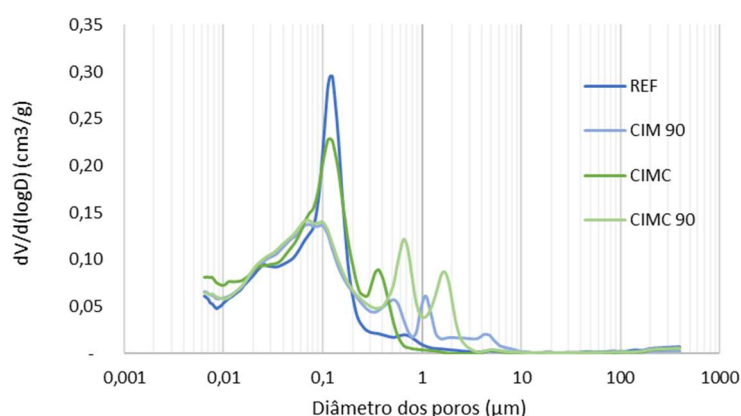


Figura 4.31 Relação entre a derivada da curva de volume de poros acumulado e o diâmetro de poros das pastas produzidas

No seguimento do parágrafo anterior, a maior quantidade de poros de pequenas dimensões sugere, numa primeira fase, a existência de uma microestrutura mais interligada devido à melhor organização espacial dos compostos hidratados. Este fenómeno pode estar interligado com os resultados obtidos no ensaio de resistência mecânica, nos quais a pasta CH desenvolveu resistências mecânicas idênticas às obtidas pela pasta REF em idades mais jovens (1 e 3 dias). A substituição parcial por CH também gerou um aumento da quantidade de poros de maior dimensão face à REF, nomeadamente na gama de 0,5 µm, que poderá estar relacionado com o menor crescimento dos compostos do cimento, proveniente da redução da quantidade de clínquer. Os resultados de caracterização mecânica e observação microscópica verificaram uma penalização devido à presença de CO₂, que está de acordo com o aumento de porosidade total e a existência de uma porosidade mais grosseira, realçando a existência de poros de maior dimensão nas pastas com CH. A pasta CIMC 90 obteve os menores valores de

resistência mecânica ao longo do tempo, o que está associado a uma maior amplitude na distribuição da porosidade e conseqüentemente a uma microestrutura mais solta observada no SEM.

4.2.7 Síntese de resultados

As pastas com CH apresentaram um comportamento no estado fresco semelhante às restantes, com perda de fluidez ligeiramente mais acentuada quando sujeitas à exposição ao CO₂. Relativamente à cinética das reações, verificou-se que o CH funciona como filler provocando uma aceleração da presa, consequência do aumento da taxa de nucleação e crescimento dos produtos de hidratação, maioritariamente C-S-H. No ensaio de calorimetria, a pasta CIMC não só apresentou um pico de hidratação mais elevado como também o atingiu mais cedo. Este resultado relaciona-se com os valores semelhantes de resistência à compressão observados aos 3 dias para as pastas REF e CIMC.

Quando a introdução de CH é simultânea com a exposição ao CO₂ observa-se uma sobreposição de ambos os efeitos. Por outras palavras, existe uma maior reatividade no período pré-indução (dissolução), resultado da presença de CO₂ e uma ligeira aceleração das reações no período de aceleração, observado no ensaio de calorimetria quando são comparadas as pastas CIM 90 e CIMC 90. Na análise química dos compostos formados, a pasta CIMC apresentou maior dissolução inicial aliada de uma maior formação de material amorfo face à pasta REF, o que era expectável face ao comportamento observado nos ensaios de tempo de presa e calorimetria.

Por um lado, a maior presença de CH e a redução global do volume de produtos de hidratação estão diretamente relacionados com a penalização da resistência mecânica ao longo do tempo. Por outro lado, a formação de CH amorfo não influencia nem o período de indução nem a maior taxa de hidratação no período de hidratação, proveniente do efeito filler do CH. As pastas CIM 90 e CIMC 90 apresentaram evoluções das fases amorfo e C₃S muito semelhantes ao longo do tempo de cura. No que diz respeito à formação de CH, verificou-se que na presença de CO₂, uma parte significativa de CH identificado está no estado amorfo aos 3 dias, com maior ênfase nas pastas com incorporação de CH. Analogamente, nas pastas com adição de CO₂, CH ou ambos, a quantificação de CC pelo DRX e TG identificou que parte desta fase também está no estado amorfo e, verificou-se um ligeiro aumento na formação de CC devido à presença de CH.

Relativamente à absorção de CO₂ pelas pastas, apesar das pastas com CH terem atingido valores de CO₂ absorvido inferiores a 2%, verificou-se que o CH favorece ligeiramente as reações de carbonatação, devido à maior formação de CC e maior CO₂ absorvido aos 3 dias.

5. Conclusões

No presente capítulo são apresentadas as principais conclusões obtidas durante a realização deste trabalho, que envolveu uma extensa campanha experimental e posterior análise detalhada do comportamento de pastas cimentícias sujeitas à exposição ao CO₂ durante a sua produção. Adicionalmente, são apresentadas algumas sugestões de possíveis desenvolvimentos futuros na área da captura e armazenamento de CO₂.

5.1 Conclusões finais

Como abordado no início do trabalho, face à urgente necessidade de reduzir as emissões globais de CO₂ provenientes da indústria cimenteira, têm surgido novas linhas de investigação, nomeadamente na área de utilização de CO₂ durante a produção de misturas cimentícias. Vários autores já demonstraram o interesse da aplicação da carbonatação durante a cura ou produção de misturas cimentícias, todavia, mantêm-se inúmeras incertezas acerca do seu impacto no fenómeno de hidratação. Assim, a realização do presente trabalho pretendia não só estudar a influência da presença de diferentes tempos de exposição ao CO₂ nas reações de hidratação do cimento, como também avaliar a hipótese de incorporação de hidróxido de cálcio para melhorar o comportamento das pastas cimentícias aquando sujeitas ao CO₂.

A presença de CO₂ durante a produção de pastas cimentícias provocou uma aceleração no período de pré-indução (fase de dissolução) mas prolongou os períodos de indução e de aceleração. Ao contrário de outros autores, não foi possível identificar um teor ótimo de CO₂ que corresponderia a um aumento da resistência mecânica e, onde apenas o efeito acelerador seria observado. No entanto, acredita-se que os resultados obtidos terão contribuído para clarificar os fenómenos que originam a redução de desempenho verificada pelas pastas cimentícias quando produzidas na presença de CO₂. Foi ainda possível constatar que a incorporação de CH na composição da mistura ligante provoca um fenómeno tipo filer, ou seja, aumenta a taxa de nucleação favorecendo o crescimento dos produtos de hidratação como os C-S-H ao longo do período de aceleração. Quando ambas as adições atuam em simultâneo, os efeitos sobrepõem-se, verificando-se maior reatividade inicial e períodos de indução e de aceleração mais prolongados comparativamente à situação sem CO₂.

Através da análise química das fases de hidratação, verificou-se na pasta REF a formação inicial de CH amorfo que se transforma progressivamente para material cristalino ao longo da hidratação das pastas cimentícias. Quando a pasta é sujeita ao CO₂, a proporção de CH amorfo aumenta significativamente, o que poderá condicionar o crescimento dos compostos que originam o endurecimento do cimento, nomeadamente, géis de C-S-H intermisturados com compostos de CH. Quando o CO₂ está presente desde o momento em que as partículas de cimento entram em contacto com a água, origina-se uma maior dissolução dos compostos anidros, numa fase em que a solução está praticamente desprovida de iões. Com o aumento da concentração dos iões em solução, provenientes da dissolução do cimento e do CO₂, há

condições para ocorrer uma dormência tal como acontece nas pastas cimentícias produzidas sem CO₂. Todavia, a presença de CO₂ deverá prolongar a permanência de compostos em estado amorfo, uma vez que a dissolução deste gás altera as características de solubilidade de vários compostos que contêm cálcio. De facto, os resultados do presente trabalho sugerem um aumento das quantidades de CH amorfo nas pastas produzidas com CO₂ e diminuição significativa do volume de compostos hidratados. Com o avançar do tempo, deverá ocorrer um restabelecimento do pH e conseqüente precipitação de C-S-H, o que permite uma recuperação parcial da resistência mecânica. Nas situações em que tempo de exposição de CO₂ é suficientemente baixo, não deverá haver o impacto negativo relativo à precipitação de produtos da hidratação, apenas um efeito positivo resultante da maior dissolução inicial dos compostos anidros.

A penalização da hidratação observada nas pastas carbonatadas reflete-se nos resultados de resistência à compressão, onde se observou uma redução da resistência das pastas sujeitas ao CO₂, com tendência crescente com o tempo de exposição adotado na produção. A comparação da microestrutura das pastas com e sem CO₂ corrobora as afirmações anteriores, na medida em que as primeiras apresentaram uma microestrutura mais desconectada e aparecimento de poros em gamas de diâmetro superiores. A observação de meso estruturas de CH cristalino sugerem uma conversão a partir de CH amorfo que teve condições para formar aglomerações.

A adição isolada de CH também origina a formação de aglomerações de CH amorfo, contudo estas não têm impacto no desenvolvimento do período de aceleração. Pelo contrário, os resultados indicam um aumento da taxa de reação no período de aceleração, que se acredita dever-se a um efeito de filler apresentado pelo CH. De facto, verificou-se que em idades mais jovens, a substituição parcial de cimento por CH não penalizou a resistência mecânica, quando comparada com a pasta de referência; todavia, este efeito desaparece em idades superiores. Na presença das duas adições em simultâneo, CH e CO₂, observa-se uma combinação dos efeitos associados a essas adições: aceleração da presa proveniente do efeito de filler do CH e, posteriormente, uma penalização da hidratação no período de aceleração devido à exposição ao CO₂.

Como sugerido por vários autores, era expectável que a presença de CO₂ permitisse uma maior formação de CC, todavia, os resultados obtidos sugerem uma evolução semelhante no teor de CC cristalino ao longo do aumento do tempo de hidratação. Tal como aconteceu com o CH, a pasta sujeita ao CO₂ contabilizou uma parte significativa de CC amorfo, o que não acontecia na pasta de referência. Assim, apesar da coexistência entre o CO₂ e os iões cálcio em solução, essa situação não deverá conduzir a uma reação significativa desses iões, com formação de quantidades incipientes de CC. Com a introdução de CH, verificou-se uma situação similar, com um ligeiro aumento na quantidade de CC aos 3 dias, sobretudo no teor amorfo de CC. Os resultados obtidos referentes à absorção de CO₂ acompanham a tendência anterior, isto é, baixos teores de CO₂ absorvido que são ligeiramente superiores na situação com CH. Neste sentido, observou-se um aumento da eficiência da carbonatação de 5,2% para 8,8% devido à

introdução de CH, quando a pasta é sujeita a 90 minutos de exposição. No que diz respeito à quantidade de CO₂ absorvido, apesar do ligeiro aumento nas pastas com CH, o valor máximo é reduzido (1,8%).

Em suma, verificou-se uma penalização da resistência mecânica devido ao CO₂ para os vários tempos de exposição adotados, cujo impacto na hidratação tende a aumentar com o tempo de exposição ao CO₂. A introdução de CH não permitiu superar o efeito prejudicial do CO₂ na hidratação, contudo, verificou-se uma menor perda de resistência nas pastas com CH e maior quantidade de CO₂ absorvido. Este efeito mitigador revelado pelo CH deverá estar sobretudo relacionado com o efeito de fíler desempenhado por esta adição, e não com a maior disponibilidade de iões cálcio para absorver CO₂, como se suspeitava no início do trabalho.

5.2 Desenvolvimentos futuros:

Conforme indicado na introdução o tema da carbonatação de misturas cimentícias é ainda bastante recente e tem vindo a ser explorada como estratégia para a redução das emissões de CO₂. Ao longo do trabalho foi referida a elevada variabilidade e incerteza sobre os efeitos da carbonatação, o que demonstra a necessidade de maior aprofundamento e investigação sobre este tema. Face à diversidade de possíveis estratégias de estudo, sugerem-se algumas hipóteses de estudo que poderão ser relevantes:

- Aprofundar o estudo da influência do CO₂ no desenvolvimento da morfologia dos compostos resultantes da hidratação do cimento, designadamente do C-S-H;
- Avaliar o impacto da maior permanência de CH amorfo nas pastas sujeitas a adições e a sua possível relação com a redução da resistência à compressão.
- Estudar outras metodologias de carbonatação, designadamente a redução da pressão na câmara de carbonatação, e a sua influência no fenómeno de absorção de CO₂ de pastas cimentícias, com o objetivo de procurar um teor ótimo de CO₂.
- Explorar o efeito da exposição ao CO₂ de pastas com a/c reduzido e sujeitas a tempos de mistura reduzidos;
- Análise da possibilidade de carbonatação de resíduos de cimento para a formação de carbonato de cálcio;

Referências Bibliográficas:

- Ashraf, W. (2016). Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. *Construction and Building Materials*, 120, 558–570.
- Bache, H., Idorn, G., Nepper-Christensen, P. and Neilsen, J. (1996). Morphology of Calcium Hydroxide in Cement Paste. *Concrete Research Laboratory*, 154-174.
- Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G., & Gartner, E. (2014). Cement and carbon emissions. *Materials and Structures*, 47(6), 1055–1065.
- Berger, R. L., Young, J. F., & Leung, K. (1972). Acceleration of Hydration of Calcium Silicates by Carbon Dioxide Treatment. *Nature Physical Science*, 240(97), 16–18.
- Bukowski, J. M., & Berger, R. L. (1979). Reactivity and strength development of CO₂ activated non-hydraulic calcium silicates. *Cement and Concrete Research*, 9(1), 57–68.
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., & Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208–1223.
- Carlos Rodriguez-Navarro, Alejandro Burgos-Cara, Fulvio Di Lorenzo, Encarnacion Ruiz-Agudo, and Kerstin Elert (2020). Nonclassical crystallization of calcium hydroxide via amorphous precursors and the role of additives. *Crystal Growth & Design* (7), 4418-4432
- Carvalho, M. (2020). *Caracterização de pastas produzidas com cimento reciclado sujeita a diferentes temperaturas de termoativação*. Instituto Superior Técnico.
- Chen, T., & Gao, X. (2019). Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 74–86.
- Filippo, J. D., Karpman, J. & DeShazo, J. R., (2019). “The impacts of policies to reduce CO₂ emission within the concrete supply chain,” *Cement and Concrete Composites*, 101, 67-82
- Fourmentin, M., Faure, P., Gauffinet, S., Peter, U., Lesueur, D., Daviller, D., & Coussot, P. (2015). Porous structure and mechanical strength of cement-lime pastes during setting. *Cement and Concrete Research*, 77, 1–8.
- García-González, C. A., Hidalgo, A., Andrade, C., Alonso, M. C., Fraile, J., López-Periago, A. M., & Domingo, C. (2006). Modification of Composition and Microstructure of Portland Cement Pastes as a Result of Natural and Supercritical Carbonation Procedures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14), 4985–4992.
- Garrault, S., & Nonat, A. (2001). Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate

- Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations. *Langmuir*, 17(26).
- Gomes A., Ferreira Pinto A. P., Pinto B., (2013), *Cimento Portland e Adições*, 4-12.
- Groves, G. W., Rodway, D. I., & Richardson, I. G. (1990). The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3(11), 117–125.
- Harrisson, A. (2019). Constitution and specification of Portland cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete 5th Edition*, 87-155.
- Iizuka, A., Fujii, M., Yamasaki, A., & Yanagisawa, Y. (2004). Development of a New CO₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(24), 7880–7887
- Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., & Scrivener, K. (2010). Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement and Concrete Research*, 40(6), 831–844.
- Juilland, P., Kumar, A., Gallucci, E., Flatt, R. J., & Scrivener, K. L. (2012). Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. *Cement and Concrete Research*, 42(9), 1175–1188.
- Kanchanason, V., & Plank, J. (2017). Role of pH on the structure, composition and morphology of C-S-H-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 102, 90–98.
- Kapur, A., van Oss, H. G., Keoleian, G., Kesler, & Kendall, A. (2009). The contemporary cement cycle of the United States. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11(2), 155–165.
- Kato, H., Nakamura, A., Doi, H., Miyagawa, T. (2001). Strength Development and Autogenous Shrinkage of High-Flow Concrete with Limestone Powder. *Journal of the Society of Materials Science*, 50, 543-549.
- Kwasny, J., Basheer, M., Russell, M. (2014). CO₂ Sequestration in Cement-Based Materials During Mixing Process Using Carbonated Water and Gaseous CO₂. 1-8.
- Lippiatt, N., & Ling, T. (2020). Rapid hydration mechanism of carbonic acid and cement. *Journal of Building Engineering*, 31,101357-101367.
- Liu, L., Ji, Y., Gao, F., Zhang, L., Zhang, Z., & Liu, X. (2020). Study on high-efficiency CO₂ absorption by fresh cement paste. *Construction and Building Materials*, 121364-12376.
- Lippiatt, N., Ling, T.-C., & Eggermont, S. (2019). Combining hydration and carbonation of cement using super-saturated aqueous CO₂ solution. *Construction and Building Materials*, 229,

- Lippiatt, N., Ling, T.-C., & Pan, S.-Y. (2020). Towards carbon-neutral construction materials: Carbonation of cement-based materials and the future perspective, *Journal of Building Engineering*, 1-51.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008). Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 848–860.
- Marchon, D., & Flatt, R.(2016). Mechanisms of cement hydration. *Science and Technology of Concrete Admixtures*, (pp 129-145).
- Matschei, T., Lothenbach, B., & Glasser, F. P. (2007). The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 37(4), 551–558.
- Meredith, P., Donald, A. M., Meller, N., & Hall, C. (2004). Tricalcium aluminate hydration: Microstructural observations by in-situ electron microscopy. *Journal of Materials Science*, 39(3), 997–1005.
- Metha, P. K. (2001). Reducing the environmental impact of concrete: concrete can be durable and environmentally friendly, *Concrete International*, 10, 61-66.
- Monkman, S., Kenward, P. A., Dipple, G., MacDonald, M., & Raudsepp, M. (2018). Activation of cement hydration with carbon dioxide. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials*, 7(3), 160–181
- Monkman, S., Lee, B. E. J., Grandfield, K., MacDonald, M., & Raki, L. (2020). The impacts of in-situ carbonate seeding on the early hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 136, 106179-106189
- Monkman, S., & MacDonald, M. (2016a). Carbon dioxide upcycling into industrially produced concrete blocks. *Construction and Building Materials*, 124, 127–132.
- Monkman, S., MacDonald, M., Hooton, R. D., & Sandberg, P. (2016b). Properties and durability of concrete produced using CO₂ as an accelerating admixture. *Cement and Concrete Composites*, 74, 218–224.
- Monkman, S., & MacDonald, M. (2017). On carbon dioxide utilization as a means to improve the sustainability of ready-mixed concrete. *Journal of Cleaner Production*, 167, 365–375.
- Morales-Florez, V., Findling, N., & Brunet, F. (2012). Changes on the nanostructure of cementitious calcium silicate hydrates (C–S–H) induced by aqueous carbonation. *Journal of Materials Science*, 47(2), 764–771.

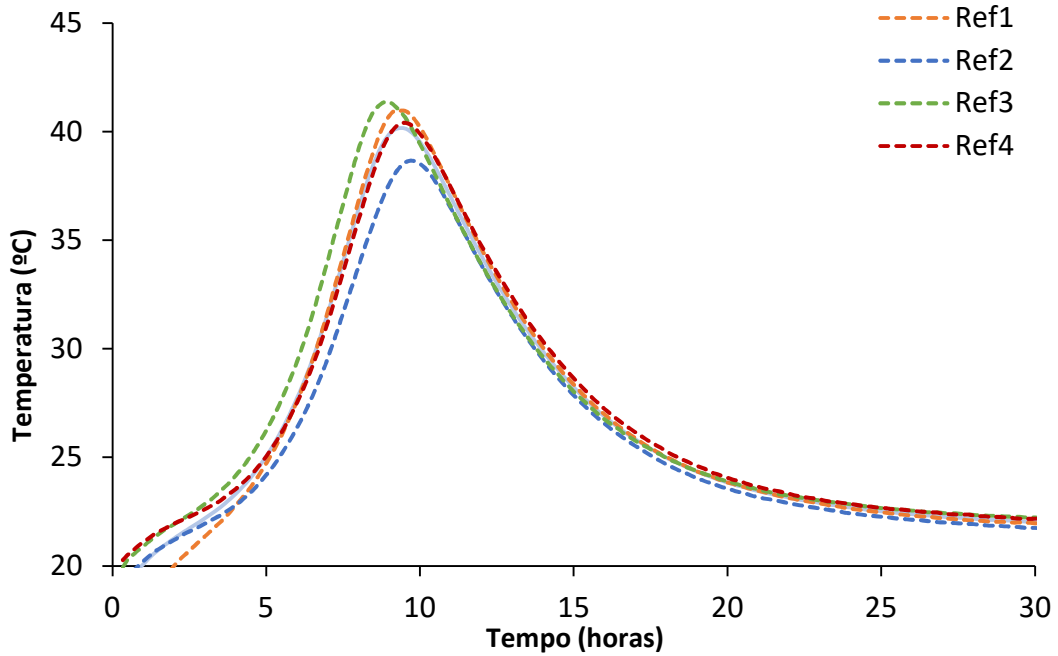
- Morandeu, A., Thiéry, M., & Dangla, P. (2014). Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 56, 153–170.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Figi, R., & Kretzschmar, R. (2009). Influence of citric acid on the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 39(4), 275–282.
- Neves, A., Toledo, R., Fairbairn E., & Dweck J. (2013). CO₂ sequestration by high initial strength Portland cement pastas. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, 113, 1577-1584.
- Neville, A. M. (2011). Properties of concrete. *Pearson Education Limited* (5th edition).
- NP EN 1015-11 (2006): Determinação da resistência a flexão e da resistência a compressão em argamassas
- NP EN 1015-3 (2006): Determinação da consistência de argamassas pelo método da mesa de espalhamento.
- NP EN 1015-6 (2006): Determinação da massa volúmica de argamassas.
- NP EN 196-3 (2005): Métodos de ensaio de cimentos; Parte 3: Determinação do tempo de presa e da expansibilidade.
- NP EN 197-1:2012 Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos corrente.
- NP EN 445 (2008): Caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. Métodos de ensaio.
- NP EN 447 (2008): Caldas de injeção para armaduras de pré-esforço. Requisitos básicos.
- Pade, C., & Guimaraes, M. (2007). The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective. *Cement and Concrete Research*, 37(9), 1348–1356.
- Péra, J., Husson, S., Guilhot, B. (1999). Influence of finely ground limestone on cement hydration. *Cement and Concrete Composites*, Elsevier, 21 (2), 99-105.
- Phung, Q. T., Maes, N., Jacques, D., Bruneel, E., Van Driessche, I., Ye, G., & De Schutter, G. (2015). Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO₂ pressure conditions. *Construction and Building Materials*, 82, 376–390.
- Possana, E., Thomazc, W., Aleandric, G., Felix, E., & Santos, A. (2017) CO₂ uptake potential due to concrete carbonation: A case study. *Case Studies in Construction Materials*, 6, 147–161.

- Qian, X., Wang, J., Fang, Y., & Wang, L. (2018). Carbon dioxide as an admixture for better performance of OPC-based concrete. *Journal of CO2 Utilization*, 25, 31–38.
- Rodriguez-Navarro, C., Burgos-Cara, A., Lorenzo, F. D., Ruiz-Agudo, E., & Elert, K. (2020). *Nonclassical Crystallization of Calcium Hydroxide via Amorphous Precursors and the Role of Additives*. *Crystal Growth & Design*, 20(7), 4418–4432.
- Rostami, V., Shao, Y., & Boyd, A. J. (2012). Carbonation Curing versus Steam Curing for Precast Concrete Production. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(9), 1221–1229.
- Šavija, B., & Luković, M. (2016). Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. *Construction and Building Materials*, 117, 285–301.
- Scrivener, K. L., John, V. M., & Gartner, E. M. (2018). Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114, 2-26.
- Scrivener, K. L., Juilland, P., & Monteiro, P. J. M. (2019). Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 78, 38–56.
- Scrivener, K., Snellings, R. & Lothenbach, B. (2016). A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials. *CRC Press*, 107-176.
- Schneider, M., Romer, M., Tschudin, M., & Bolio, H. (2011). Sustainable cement production- present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), 642–650.
- Shao, Y., & Morshed, A. Z. (2013). Early carbonation for hollow-core concrete slab curing and carbon dioxide recycling. *Materials and Structures*, 48(1-2), 307–319.
- Shi, T., Wang, Y., Zhao, Y., & Loucaides, S. (2019). Detecting the calcium carbonate saturation state under the stress of ocean acidification using saturometry technique. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 227, 062027.
- Silva, A., Nogueira, R., Bogas, A. J., Rodrigues, M. (2020). Influence of carbon dioxide as a mixture component on the cement hydration. In Proceedings of the 4th International RILEM conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites (Microdurability2020); Guang Ye, Hua Dong, Jiaping Liu, Erik Schlangen, Changwen Miao, Eds.; RILEM Publications; Delf, The Netherlands, May 2021; pp. 181–191, ISSN number: 978-94-6366-422-6
- Sousa Coutinho, A. (1998). Volume I - Propriedades das matérias-primas: Inertes; Cimentos; Água de amassadura; Adjuvantes. In LNEC (Ed.), *Fabrico e propriedades do betão* (p.602). Lisboa.

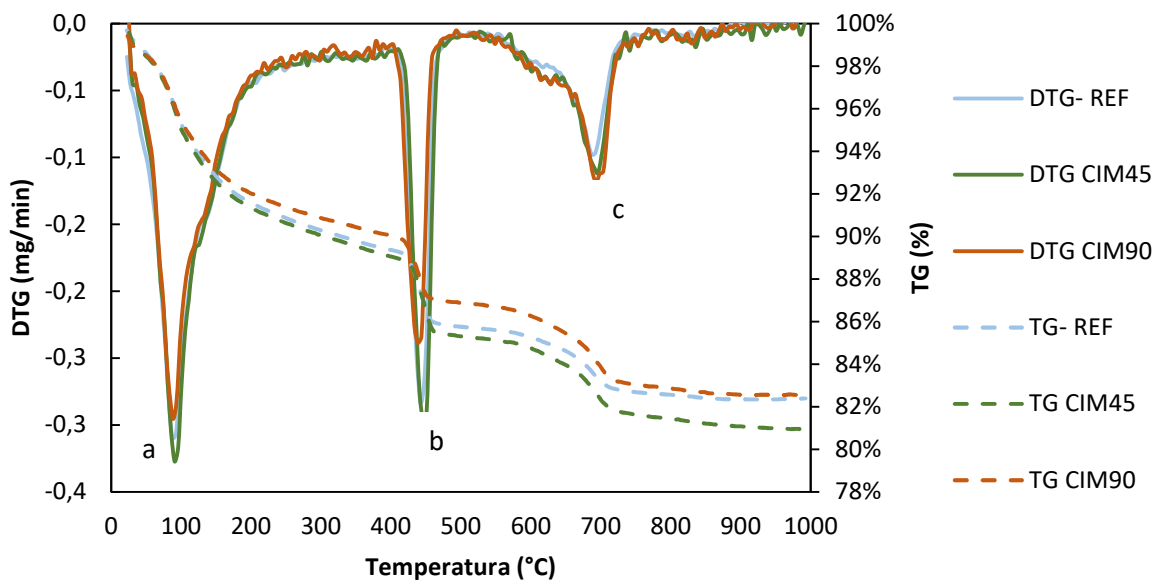
- Tattersall, G e Banfill, P. (1983). *The reology of fresh concrete*. Michigan: Pitman Advanced Publishing Program.
- Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry* (2nd edition), Thomas Telford, London.
- Thomas, J. J., Jennings, H. M., & Allen, A. J. (2010). Relationships between Composition and Density of Tobermorite, Jennite, and Nanoscale CaO–SiO₂–H₂O. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7594–7601.
- Wang, J., Xu, H., Xu, D., Du, P., Zhou, Z., Yuan, L., & Cheng, X. (2019). Accelerated carbonation of hardened cement pastes: Influence of porosity. *Construction and Building Materials*, 225, 159–169
- WBCSD (2009) *Cement Technology Roadmap 2009, Carbon emissions reduction up to 2050*, World Business Council for Sustainable Development and International Energy Agency.
- Young, J. F., Berger, R. L., & Breese, J. (1974). Accelerated Curing of Compacted Calcium Silicate Mortars on Exposure to CO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(9), 394–397.
- Zhang, D., Ghouleh, Z., & Shao, Y. (2017). Review on carbonation curing of cement-based materials. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 119–131.

Anexos:

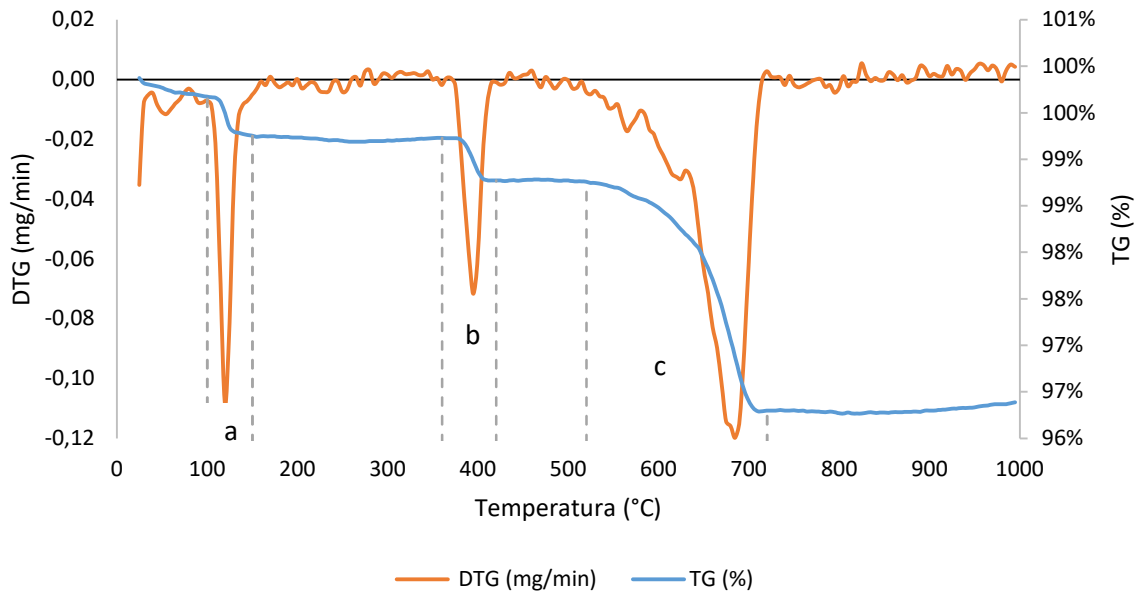
A1: Curva ensaio calorimetria com 4 repetições para a pasta REF;



A2: Curvas correspondentes à TG e DTG das pastas REF; CIM 45 e CIM 90, com os intervalos de Ldh (a), Ldx (b) e Ldc (c) facilmente distinguidos, posteriormente utilizados para a obtenção dos resultados apresentados.

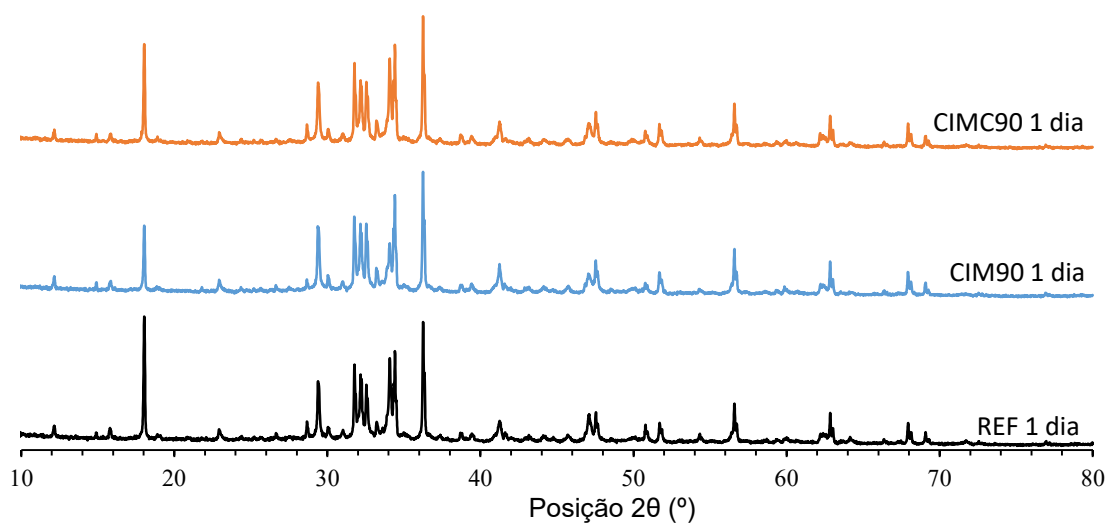


A3: Curvas correspondentes à TG e DTG do cimento anidro utilizado, com os intervalos de Ldh (a), Ldx (b) e Ldc (c) facilmente distinguidos, posteriormente utilizados para a obtenção dos resultados apresentados.



Amostra	Ldh			Ldx			Ldc		
	T(°C)	W(%)	Ldh (%)	T(°C)	W(%)	Ldx (%)	T(°C)	W(%)	Ldc (%)
CEM	100,0	99,7%	0,42%	360,0	99,23%	0,46%	520,0	98,8%	2,5%
	150,0	99,3%		420,0	98,77%		720,0	96,3%	

A4: Difratogramas provenientes do ensaio DRX, posteriormente utilizadas no refinamento pelo método de Rietveld.



B1: Resultados médios de resistência à compressão e flexão provenientes de ensaios realizados aos 1;3;7;28;90 dias. Importante referir que foram ensaiados, pelo menos 6 provetes por cada idade de ensaio.

Tabela B 1 Resultados resistência mecânica: Influência do CO₂

Idade (dias)	Flexão (MPa)				Compressão (MPa)			
	1	3	7	28	1	3	7	28
REF	4,40	7,03	8,05	7,78	18,6	34,4	42,7	60,0
CIM 5	3,95	5,90	7,80	8,10	17,1	32,1	39,4	54,4
CIM 10	4,20	6,10	7,40	8,90	16,9	32,1	40,4	54,5
CIM 15	4,80	5,85	7,50	8,60	16,9	30,9	40,7	56,0
CIM 45	4,25	6,55	8,05	8,65	16,6	29,2	38,6	53,1
CIM 90	3,80	5,60	6,97	7,70	15,6	30,4	38,2	52,0

Tabela B 2 Resultados resistência mecânica: Influência do CH

Idade(dias)	Flexão (MPa)					Compressão (MPa)				
	1	3	7	28	90	1	3	7	28	90
CIMC	4,53	6,38	7,10	8,40	8,23	18,90	34,2	40,3	55,3	61,8
CIMC 45	3,80	5,78	7,37	8,03	8,05	16,13	30,3	38,3	50,9	61,2
CIMC 90	3,95	6,20	7,20	7,78	7,87	16,53	28,5	38,2	51,3	59,1
CIMC2	4,33	6,38	7,33	8,30	8,80	17,96	31,6	39,9	52,9	59,2
CIMC2 45	3,80	6,55	6,38	6,33	7,05	15,43	29,1	36,7	49,9	58,6
CIMC2 90	4,33	5,13	6,15	6,17	6,85	15,35	28,4	33,4	50,4	56,3