EFEITO DO TEMPO DE MATURAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE UMA CAL VIRGEM DOLOMÍTICA

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

EFEITO DO TEMPO DE MATURAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE UMA CAL VIRGEM DOLOMÍTICA

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, para a obtenção do Título de MESTRE em Engenharia Civil.

GEORG'S NIQUES

FLORIANÓPOLIS março/2003

EFEITO DO TEMPO DE MATURAÇÃO NA MICROESTRUTURA DE UMA CAL VIRGEM DOLOMÍTICA

GEORG'S NIQUES

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA

Especialidade ENGENHARIA CIVIL e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.-Ing. (orientador)

> Prof. Jucilei Cordini (coordenador do curso)

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Denise Antunes da Silva, Dr^a. (UFSC)

Prof. Sérgio Castello Branco Nappi, Dr. (UFSC)

Prof. Maria Isabel Corrêa Kanan, PhD. (UNIVALI)

Dedico mais esta vitória aos meus queridos pais Valdir e Márcia

AGRADECIMENTOS

À Deus que me deu inspiração e força para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Valdir Niques e Márcia Maria Niques, pela educação, carinho e exemplo, vocês fazem parte deste trabalho.

À minha namorada, Cláudia, pela companhia, ajuda, paciência, compreensão, incentivo, força e amor.

Ao professor Philippe Jean Paul Gleize pela orientação, incentivo e confiança.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo financiamento desta pesquisa.

À professora Denise pelo seu apoio, discussões, idéias e esclarecimentos.

Aos técnicos do LMCC, Luiz Henrique, Renato Santana da Lapa e ao Roque pelos ensinamentos e amizade.

Agradeço também meus colegas do GDA, Juliana, Michele, Andrea, Tina, Pelisser, Fred,

Cledson, Tuco, Jenner, Odilar, Débora, Tati, Leca.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina pelos ensinamentos.

A todos os amigos e amigas que me rodeiam e me fazem ser feliz.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS	LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SÍMBOLOS	LISTA DE ABREVIATURAS	X
RESUMO xi ABSTRACT xii CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1 1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO 1 1.2 OBJETIVOS 2 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO 4 CAPÍTULO 2: A CAL 4 CAPÍTULO 2: A CAL 4 2.1 HISTÓRICO 4 2.2 CAL VIRGEM 4 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 14 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 15 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 18 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	LISTA DE SÍMBOLOS	X
ABSTRACT xii CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1 1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO 1 1.2 OBJETIVOS 2 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO 4 CAPÍTULO 2: A CAL 5 2.1 HISTÓRICO 5 2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 12 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 18 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	RESUMO	xii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1 1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO 1 1.2 OBJETIVOS 2 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO 4 CAPÍTULO 2: A CAL 5 2.1 HISTÓRICO 5 2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 13 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 18 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	ABSTRACT	xiii
1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO 1 1.2 OBJETIVOS 2 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO 4 CAPÍTULO 2: A CAL 2.1 HISTÓRICO 5 2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 12 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS. 2 1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO. 4 CAPÍTULO 2: A CAL 4 CAPÍTULO 2: A CAL 5 2.1 HISTÓRICO. 5 2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação. 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 12 2.4 Maturação e Carbonatação da Cal 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 3.1 Generalidades 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	1.1 Importância do estudo	1
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO. 4 CAPÍTULO 2: A CAL 5 2.1 HISTÓRICO. 5 2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação. 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 12 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS. 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	1.2 Objetivos	
CAPÍTULO 2: A CAL 5 2.1 HISTÓRICO. 5 2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 12 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 18 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	4
2.1 HISTÓRICO	CAPÍTULO 2: A CAL	5
2.2 CAL VIRGEM 6 2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 11 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 12 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 18 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	2.1 Histórico	5
2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL 10 2.3.1 Velocidade de Hidratação 14 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 14 2.3.2 A cal hidratada como aglomerante 14 2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 16 3.1 GENERALIDADES 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	2.2 CAL VIRGEM	6
2.3.1Velocidade de Hidratação112.3.2A cal hidratada como aglomerante122.4MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL15CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL183.13.1GENERALIDADES183.2CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS183.3PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL203.3.1Extinção e maturação da cal203.3.2Preparo das pastas e argamassas22	2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL	
2.3.2A cal hidratada como aglomerante152.4MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL15CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL3.1GENERALIDADES183.2CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS183.3PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL203.3.1Extinção e maturação da cal203.3.2Preparo das pastas e argamassas22	2.3.1 Velocidade de Hidratação	
2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL 15 CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL 3.1 GENERALIDADES 18 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 18 3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	2.3.2 A cal hidratada como aglomerante	
CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL183.1GENERALIDADES183.2CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS183.3PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL203.3.1Extinção e maturação da cal203.3.2Preparo das pastas e argamassas22	2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL	
3.1GENERALIDADES183.2CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS183.3PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL203.3.1Extinção e maturação da cal203.3.2Preparo das pastas e argamassas22	CAPÍTULO 3: ESTUDO EXPERIMENTAL	
3.2CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS183.3PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL203.3.1Extinção e maturação da cal203.3.2Preparo das pastas e argamassas22	3.1 GENERALIDADES	
3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 20 3.3.1 Extinção e maturação da cal 20 3.3.2 Preparo das pastas e argamassas 22	3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	
 3.3.1 Extinção e maturação da cal	3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.3.2 Preparo das pastas e argamassas	3.3.1 Extinção e maturação da cal	
	3.3.2 Preparo das pastas e argamassas	

3.3.3	Análises térmicas	24
3.3.4	Difratometria de raios-X	26
3.3.5	Taxa de carbonatação	30
3.3.6	Absorção de água por imersão	31
3.3.7	Profundidade de carbonatação	32
3.3.8	Microscopia eletrônica de varredura	33

4.1	Análises Térmicas	34
4.2	DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	
4.3	Absorção de Água por Imersão	42
4.4	TAXA DE CARBONATAÇÃO	46
4.5	PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO	48
4.6	Microscopia eletrônica de varredura	49

5	CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	C
5	5.1 Conclusões	
5	5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	

ANEXOS	59
ANEXO A: DADOS REFERENTES ÀS ANÁLISES TÉRMICAS	59
ANEXO B – DADOS REFERENTES AOS ENSAIOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	65
ANEXO C – DADOS REFERENTES AOS ENSAIOS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO	87
ANEXO D – DADOS REFERENTES AOS ENSAIOS DE TAXA DE CARBONATAÇÃO	93

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – FILTRAGEM A VÁCUO
FIGURA 3.2 – APARATO PARA CURA DOS CORPOS DE PROVA
FIGURA 4.1 – CURVAS DTA E TG DA CAL VIRGEM
$FIGURA\ 4.2-CURVAS\ DTA\ E\ TG\ DA\ CAL\ COM\ 2\ HORAS\ DE\ MATURAÇÃO\ \dots 360$
FIGURA 4.3 – CURVAS DTA E TG DA CAL COM 7 DIAS DE MATURAÇÃO
FIGURA 4.4 – PERCENTUAIS DOS HIDRÓXIDO DE CÁLCIO E MAGNÉSIO E DE CARBONATO DE
CÁLCIO
FIGURA $4.6 - DIAGRAMA$ de DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA CAL VIRGEM (A), DA CAL EXTINTA (B) E
DA CAL MATURADA POR 7 DIAS (C)
FIGURA 4.7 – VARIAÇÃO DAS QUANTIDADES DAS FASES COM O TEMPO DE MATURAÇÃO DA CAL.
FIGURA $4.8 - Q$ uantidades de Ca $(OH)_2$ determinados por difração de raios-X e
TERMOGRAVIMETRIA
FIGURA 4.9 – QUANTIDADES DE $MG(OH)_2$ determinados por difração de raios-X e
TERMOGRAVIMETRIA
FIGURA $4.10 - Q$ uantidades de CaCO ₃ determinados por difração de raios-X e
TERMOGRAVIMETRIA
FIGURA 4.11 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CURA NA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS ARGAMASSAS43
FIGURA 4.12 – INFLUÊNCIA DA MATURAÇÃO DA CAL NA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS ARGAMASSAS
COM 7 DIAS DE IDADE
FIGURA 4.13 – INFLUÊNCIA DA MATURAÇÃO DA CAL NA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS ARGAMASSAS
COM 28 DIAS DE IDADE
FIGURA 4.14 – INFLUÊNCIA DA MATURAÇÃO DA CAL NA ABSORÇÃO DE ÁGUA DAS ARGAMASSAS
COM 60 DIAS DE IDADE
FIGURA 4.15 – INFLUÊNCIA DOS TEMPOS DE CURA DAS ARGAMASSAS E DE MATURAÇÃO DA CAL
NA VARIAÇÃO DE MASSA DOS CPS47
FIGURA 4.16 – INFLUÊNCIA DO TEMPO DE MATURAÇÃO DA CAL NA TAXA DE CARBONATAÇÃO
DAS ARGAMASSAS COM CURA DE 3 DIAS EM AMBIENTE SATURADO EM CO_2 48
FIGURA 4.17 – PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO DAS ARGAMASSAS
FIGURA 4.18 – ESPECTRO EDAX DE UM CRISTAL DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

FIGURA 4.19 – FOTOS DA CAL CH120D OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE	
VARREDURA	. 51
FIGURA 4.20 – FOTOS DA CAL CH3D OBTIDAS ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE	
VARREDURA.	. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Caracterização da cal virgem (dados fornecidos pelo fabricante)19
Tabela 3.2 – Caracterização da areia19
Tabela 3.3 - Fenômenos térmicos característicos observados no aquecimento de pastas de cal sob atmosfera inerte. 25
Tabela 3.4 – Valores médios de k com os espaçamentos interplanares utilizados29
Tabela 4.1 – Quantidades de hidróxidos de cálcio e magnésio e de carbonato de cálcio34
Tabela 4.2 – Quantidades das fases componentes das cales virgem e hidratada
Tabela 4.3 – Resultados obtidos nos ensaios de absorção de água por imersão42
Tabela 4.4 – Valores médios de variação de massa (% em relação à massa inicial seca)46

LISTA DE ABREVIATURAS

ABPC - Associação Brasileira dos Produtores de Cal.

NBR - Norma Brasileira Registrada.

TG – Curva Termogravimétrica.

DTG – Primeira Derivada da Curva Termogravimétrica.

DTA – Análise Térmica Diferencial.

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina.

PF - Perda ao Fogo.

CPs – Corpos de Prova.

EDAX – Energy Dispersive Absorption X-Rays.

DRX – Difração de Raios-X.

LISTA DE SÍMBOLOS

cm - centímetro.

cm³ – centímetro cúbico.

mm - milímetro.

ml – mililitro.

g – gramas.

µm – micrometro.

°C – grau centígrado.

min – minuto.

g – grama.

mg – miligrama.

s - segundos.

 g/cm^3 – unidade de densidade de massa.

ppm – parte por milhão.

% - percentagem.

ml/min - fluxo do gás utilizado no ensaio de termogravimetria.

NaCl-cloreto de sódio.

N₂ – nitrogênio.

°C/min - taxa de aquecimento do ensaio de termogravimetria.

R.I. - resíduo insolúvel.

- cal/g unidade de calorimetria.
- mmHg-unidade de pressão.

Å – ângstron (10^{-12} m).

 α -Al₂O₃ –coríndon.

CaO - óxido de cálcio.

MgO - óxido de magnésio.

CaCO₃ – carbonato de cálcio.

MgCO₃ –carbonato de magnésio.

 CO_2 – anidrido carbônico.

 H_2O- água.

Ca(OH)₂ – hidróxido de cálcio.

Mg(OH)₂ – hidróxido de magnésio.

CV% - coeficiente de variação.

AA% - absorção de água por imersão.

CV – cal virgem.

RESUMO

As causas da fissuração em revestimentos argamassados são múltiplas. Uma delas é a qualidade dos materiais e, em particular, da cal. A maioria das cales virgens usadas no Estado de Santa Catarina são dolomíticas, isto é, são compostas principalmente por óxidos de cálcio e de magnésio. No entanto, sabe-se que a hidratação do óxido de cálcio é muito mais rápida do que do óxido de magnésio. A hidratação deste último pode prosseguir após o endurecimento da argamassa, podendo ocasionar manifestações patológicas. Neste trabalho, foi estudado o efeito do tempo de maturação na evolução da quantidade destes óxidos através de análise termogravimétrica, difração de raios-X semi-quantitativa e microscopia eletrônica de varredura, além das medidas de taxa de carbonatação, absorção de água por imersão e profundidade de carbonatação. Para tanto, amostras de cal virgem dolomítica foram retiradas, após sua extinção (10 minutos), e após 1, 2 e 8 horas, 1, 3, 7, 14 e 28 dias de maturação, foram filtradas e secas em estufa a vácuo. Os resultados de difração de raios-X e análise termogravimétrica mostraram que a hidratação do óxido de cálcio ocorreu logo após o contato com a água e que a hidratação do óxido de magnésio completou-se após 24 horas.Da mesma forma, observou-se a influência do tempo de maturação da cal nos resultados dos ensaios de taxa de carbonatação, absorção de água e profundidade de carbonatação. Observou-se ainda uma alteração na estrutura dos hidróxidos ao longo do tempo de maturação através da microscopia eletrônica de varredura. Todos os resultados demonstram a importância da maturação da cal para a qualidade da argamassa.

ABSTRACT

The causes of the cracking in mortar renderings are multiple. One of them is the quality of the materials and, especially, lime. Most of the limes used in Santa Catarina are dolomite type, i.e. the major components are magnesium and calcium oxides. However one knows that the hydration of calcium oxide is faster than of magnesium oxide. The magnesium oxide hydration can continue after mortar hardening, being able to cause pathological manifestations. In this work the effect of time of slaking in the evolution of the amount of these oxides was quantified by thermogravimetric analysis, quantitative X-rays diffraction, scanning electron microscopy, carbonation rate, water absorption and depth of carbonation measurements. Samples of dolomite quicklime had been removed after slaking during 10 minutes, 1, 2 and 8 hours, 1, 3, 7, 14 and 28 days. The samples were filtered and vacuum dried. The thermogravimetric analysis and the quantitative X-rays diffraction showed that the hydration of calcium oxide was completed immediately after the contact with water while the hydration of magnesium oxide was completed 24 hours later. The influence of time of slaking was also observed on the results of carbonation rate, water absorption and depth of carbonation measurements, while scanning electron microscopy detected structural changes in the hydroxides throughout the time of slaking. All results confirm the importance of quicklime slaking for the mortar quality.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO

No contexto da economia mundial, a cal – virgem e hidratada – encontra-se entre os dez produtos de origem mineral mais consumidos. Este produto torna-se ainda mais importante quando se conhece a diversidade de setores industriais e sociais que dele se utilizam.

Segundo Guimarães (1997), a estimativa da ABPC em 1988 indicava a seguinte distribuição do consumo da cal no País: siderurgia 31,9%, construção civil 23,4%, papel e celulose 17%, álcalis 7,8%, indústrias diversas 6,5%, açúcar 2,5%, carbureto de cálcio 2,4%, tintas 2,1%, metalurgia do alumínio 1,5%, tratamento de água 4,5%, couro 0,4%. A produção total (cal virgem e hidratada) era de 5,5 milhões de toneladas.

Como aglomerante, a cal hidratada tem, na construção civil, a principal função de ligar de forma eficiente e duradoura, geralmente com aditivos, os blocos construtivos naturais ou artificiais (GUIMARÃES, 1997).

No entanto, apesar de ser amplamente utilizada nas argamassas, a má utilização e má qualidade da cal podem provocar problemas na construção civil, como fissurações nas argamassas de revestimento. Isto acontece porque, no caso específico da cal virgem, esta deve necessariamente ficar em contato com a água por um determinado período de tempo antes da sua aplicação na argamassa, para que ocorra a sua total hidratação. É devido à interrupção deste processo que ocorrem alguns problemas nas argamassas após sua aplicação.

Como a maioria das cales virgens usadas na região sul do Brasil são dolomíticas, ou seja, são compostas principalmente por óxidos de cálcio e de magnésio, o processo de hidratação demanda um maior período de tempo. Isto porque, por condições termodinâmicas de decomposição, o óxido de magnésio é sempre supercalcinado em relação ao óxido de cálcio e, conseqüentemente, de hidratação mais lenta (CINCOTTO, 1985).

Os procedimentos que antecedem a utilização da cal nas argamassas são a extinção e a maturação, sendo a primeira realizada com o objetivo de hidratar os óxidos em questão, e a segunda com o objetivo de complementar esta hidratação.

A maturação da cal pode ser utilizada tanto para a cal virgem quanto para a hidratada, como consta na NBR 7200/98, no que diz respeito ao preparo de argamassas de cal ou mistas. Este procedimento consiste em deixar a cal em contato com areia e água, ou só com água, durante um certo período de tempo, antes do emprego na argamassa.

A mesma norma indica que, para as obras que empreguem mistura prévia de cal e areia devese misturar primeiramente a areia e a cal, e após acrescentar água. A mistura produzida deve ser deixada em maturação durante, pelo menos, 16 horas.

De acordo com Guimarães (1997), um maior rendimento da cal virgem (quando bem hidratada) é obtido pela mistura com excesso de água durante 24 a 36 horas antes da sua aplicação. Já a NBR 8214/83, apesar de não ser mais utilizada devido ao advento das argamassas colantes, trazia a recomendação de que a cal virgem extinta em obra, com areia e água em excesso, deve ficar em repouso por, pelo menos, 72 horas antes da sua aplicação.

A hidratação do óxido de magnésio, presente em cales dolomíticas, é sempre mais lenta do que a do óxido de cálcio, e é acompanhada por um grande aumento de volume. Como a hidratação se dá com a expansão, se esta ocorrer após a aplicação da argamassa no revestimento, pode gerar a formação de vesículas causadas pela hidratação do óxido de cálcio, e empolamento, causado pela hidratação do óxido de magnésio (CINCOTTO, 1977). Além disso, segundo Rago e Cincotto (1998), na prática, a cal que fica em repouso em contato com a água sob a forma de pasta ou argamassa, contribui para uma melhora em suas propriedades no estado fresco, tais como trabalhabilidade e retenção de água, comparativamente à situação

da cal adicionada em pó na hora da mistura. A hidratação completa ou quase completa na produção é, então, muito importante.

Neste contexto pretende-se, através do presente trabalho, abordar os processos que antecedem a utilização da cal na construção civil – extinção e maturação -, determinando parâmetros para a realização destes, de forma a contribuir para a melhoria da qualidade das argamassas de revestimento e evitar ocorrência de manifestações patológicas.

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo geral verificar a influência do tempo de maturação da cal virgem, sendo esta do tipo dolomítica, na formação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio, bem como em algumas propriedades das argamassas de cal.

De forma mais especifica foram estabelecidos os seguintes objetivos:

- Quantificar as fases componentes das cales virgem e maturada através das análises termogravimétrica e de difração de raios-X semi-quantitativa;
- Determinar o percentual de formação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio em função do tempo de maturação da cal virgem;
- Verificar o tempo mínimo de maturação necessário para a hidratação completa do óxido de cálcio e, principalmente, do óxido de magnésio;
- Determinar a influência do tempo de maturação da cal na absorção de água em argamassas de cal e areia;
- Avaliar o efeito do tempo de maturação na velocidade de carbonatação da cal.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi estruturado em seis capítulos de maneira a facilitar o entendimento do leitor.

No Capítulo 1 faz-se uma breve introdução do estudo, apresentando também os objetivos que se deseja alcançar.

No Capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica que embasou o trabalho, na qual são explorados um breve histórico sobre a utilização da cal, as propriedades da cal virgem e sua fabricação (calcinação), a hidratação, a maturação e a carbonatação da cal.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia empregada no programa experimental, onde são apresentados a caracterização dos materiais, os procedimentos para a extinção e maturação da cal, e o preparo das pastas e argamassas. São apresentados, também, os métodos dos ensaios de análise térmica, difração de raios-X semi-quantitativa, taxa de carbonatação, absorção de água por imersão, profundidade de carbonatação e microscopia eletrônica de varredura.

No Capítulo 4 são apresentados e analisados os resultados dos ensaios realizados.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

A CAL

2.1 HISTÓRICO

Segundo Guimarães (1997), é difícil seguir a trilha deixada pela cal ao longo da evolução das civilizações, uma vez que, sempre como coadjuvante, o produto raramente figura nas crônicas históricas que revelam as obras e serviços reveladores do desenvolvimento do homem. Porém, mesmo através de referências apenas esporádicas dos historiadores, é certo que a cal deixou marcas indeléveis em vários aspectos da história do Homem.

Malinowski (apud Guimarães, 1997), refere-se a misturas de cal e pozolanas encontradas por Pages em sítios arqueológicos neolíticos (8 mil a 10 mil anos a.C.). O autor informa que o calcário calcinado era extinto pelo contato com a umidade ou com a água da chuva, através do qual se formava um pó branco com propriedades aglomerantes.

Porém, foi somente a partir da civilização egípcia que o produto começa a aparecer com freqüência nas construções. Do Egito, a arte de manipular a cal passou para a Grécia, a seguir para Roma e depois para outras regiões mediterrâneas e circunvizinhas (GUIMARÃES, 1997).

Assim, pode-se citar algumas obras antigas para obter-se uma idéia da história da cal:

 5600 a.C. – Segundo M. Venaut, a mais antiga aplicação da cal como aglomerante foi feita numa laje de 25cm de espessura, no pátio da Vila de Lepenke-Vir, antiga Iugoslávia;

- 1780 Higgins publica os resultados de suas pesquisas demonstrando que o endurecimento da cal resulta de sua combinação com o gás carbônico do ar. Ele falou também sobre o uso de agregados e adições (argila e gesso) nas argamassas (A. Leprevost);
- 1844 Foi J. C. Jonhson que conseguiu uma ordenação científica ao conhecimento sobre o novo produto ligante.

Com a afirmação dos princípios científicos básicos relativos à fabricação da cal virgem e da cal hidratada, iniciou-se, no final do século dezenove, um novo período de evolução do processo industrial do produto – mineração, tratamento do minério, fornos, combustíveis, energia, economia e recursos humanos. Essa evolução é revelada não só pelo crescimento contínuo da produção, como também pela multiplicidade de aplicações alcançada pelo produto em nossa época (GUIMARÃES, 1997).

2.2 CAL VIRGEM

Segundo Guimarães (1997), a cal, pela sua tradição, múltipla utilidade e benefícios sociais e econômicos, é o principal produto derivado dos calcários, dolomitos e conchas calcárias. Ela é obtida através de uma reação química simples, a calcinação, mas requer conhecimento e habilidade para alcançar o padrão de qualidade ideal.

Assim, através da dissociação térmica dos calcários e dolomitos obtêm-se, respectivamente, os óxidos de cálcio (CaO) e de magnésio (MgO), e anidrido carbônico como subproduto, como se pode observar nas Equações 2.2 e 2.2 (CINCOTTO, 1977):

CaCO ₃ +	calor	\rightarrow	CaO	+	CO_2	(2.1)
calcário alto)		óxido de cá	ilcio	anidrido carbônico	
cálcio			(cal virg	gem)		

$\begin{array}{rcl} \text{CaCO}_3 & \text{MgCO}_3 &+ & \text{calor} &\rightarrow & \text{CaO} & \text{MgO} &+ & 2\text{CO}_2 \end{array} (2.2) \\ \text{dolomito} & & \text{óxido de cálcio} & & \text{anidrido carbônico} \\ & & + \\ & & \text{óxido de magnésio} \\ & & & (\text{cal virgem}) \end{array}$

A qualidade química da cal depende, primeiramente, das características e das impurezas contidas na rocha que lhe deu origem. Assim, recebe o nome de cal cálcica aquela com alto teor de óxido de cálcio; de cal dolomítica quando possui a relação entre as quantidades de óxidos de cálcio e de magnésio igual à molecular CaO/MgO; e de cal magnesiana quando possui teor de óxido de magnésio intermediário entre a cal cálcica e a cal dolomítica (GUIMARÃES, 1997).

Ou seja, considerando os compostos puros, a cal virgem cálcica possui praticamente 100% de óxido de cálcio (CaO), enquanto que a cal dolomítica compõe-se de 58,2% de óxido de cálcio (CaO) e 41,8% de óxido de magnésio (MgO), fornecendo uma relação CaO/MgO de 1,4 (CINCOTTO, 1977).

Quanto à sua aparência, segundo Guimarães (1997), quando provém de rochas carbonatadas puras, a cal virgem é um produto inorgânico branco, podendo ainda apresentar colorações creme, amarelada e levemente cinza, o que pode indicar a presença de impurezas.

Já quanto à estrutura, a cal virgem apresenta estrutura cristalina, em cristais isolados ou conglomerados cristalinos, de dimensões e espaços intercristalinos variados, observáveis somente pela microscopia. Seu cristal pertence ao sistema cúbico, com lados de 4,797 Å no óxido de cálcio e 4,203 Å no óxido de magnésio (GUIMARÃES, 1997).

2.2.1 A CALCINAÇÃO

Apesar da simplicidade das reações de decomposição do minério, como se observou nas Equações 2.1 e 2.2, o processo de calcinação, é complexo, envolvendo inúmeras variáveis que

têm influência no desempenho do forno. Resumindo, pode-se dizer que agem sobre a cinética da decomposição os três fatores seguintes (BOYNTON apud CINCOTTO, 1977):

- 1. Aquecimento da pedra à temperatura de dissociação dos carbonatos;
- Manutenção da temperatura mínima de dissociação por um tempo determinado (mas, praticamente, é a temperatura mais elevada);
- 3. Remoção do gás carbônico formado.

De acordo com Boynton (*apud* Cincotto, 1977), as temperaturas de dissociação, à pressão de 760mmHg e atmosfera a 100% de CO₂, são, para o carbonato de cálcio, de 898°C, e para o carbonato de magnésio de 402°C. E uma vez que a proporção MgCO₃/CaCO₃ difere de um calcário para outro, se dolomítico ou magnesiano, a temperatura nesses casos não pode ser precisada.

Porém, é importante salientar que a temperatura de dissociação do carbonato de magnésio é muito mais baixa do que a do carbonato de cálcio, ou seja, quando se atingir a temperatura de dissociação do carbonato de cálcio, o carbonato de magnésio estará totalmente dissociado. Assim, considerando que a temperatura, no processo de fabricação, pode ultrapassar 1000°C, o óxido de magnésio estará sempre supercalcinado em relação ao óxido de cálcio, e portanto, ambos apresentarão comportamentos diferentes na hidratação (BOYNTON apud CINCOTTO, 1977).

Entretanto, o grau de supercalcinação pode ser aliviado pelo resfriamento rápido da cal virgem, logo após a decomposição do carbonato de cálcio, ou pela calcinação à temperatura mínima de dissociação, mas, por tempo mais longo. E mesmo que o óxido de cálcio tenha sido calcinado brandamente, o óxido de magnésio supercalcinado dará à cal virgem uma reatividade mais baixa em relação à cal virgem cálcica (BOYNTON apud CINCOTTO, 1977).

O inverso da dissociação é a recarbonatação da cal virgem. Ela pode ocorrer quando se calcinam pedras de diâmetro grande. Com a penetração de um fluxo de calor a uma temperatura mais elevada, para o centro da pedra, a dissociação em uma atmosfera de CO₂ puro começará a exercer uma pressão em excesso. Esse aumento de pressão causa uma

elevação da temperatura que, por sua vez, causa supercalcinação da superfície já calcinada (BOYNTON apud CINCOTTO, 1977).

Se esta cal virgem é descarregada e resfriada antes que todo o interior esteja calcinado, há ainda uma ligeira difusão do CO₂, o qual pode ser absorvido na superfície durante o resfriamento, baixando a qualidade da cal virgem obtida, pois parte dela estará recarbonatada (BOYNTON apud CINCOTTO, 1977).

A temperatura de calcinação influi também sobre o tipo de impurezas encontradas na cal virgem. Ou seja, para temperaturas entre 1000°C e 1100°C as impurezas obtidas são constituídas essencialmente de aluminato tricálcico, ferrita e silicato bicálcico e, entre 1100°C e 1400°C, são constituídas de ferrita e silicato tricálcico (MILLET apud CINCOTTO, 1977).

Segundo Cincotto (1977), estas impurezas tendem a fechar os poros da cal virgem, dificultando a sua hidratação. Por essa razão, uma cal virgem não supercalcinada, mas com um teor razoável de impurezas, pode apresentar uma velocidade de hidratação análoga à de uma cal virgem supercalcinada.

Em resumo, as principais variáveis que influem na qualidade da cal virgem são as seguintes, enumeradas numa ordem aproximada de importância (CINCOTTO, 1977):

- 1. Qualidade da matéria prima: características físicas e químicas;
- 2. Tamanho e distribuição granulométrica da pedra;
- 3. Velocidade de calcinação;
- 4. Temperatura de calcinação;
- 5. Duração da calcinação;
- 6. Tipo e qualidade do combustível;
- 7. Possibilidade de recarbonatação.

2.3 HIDRATAÇÃO DA CAL

A hidratação, de certo modo, pode ser considerada como uma reação reversível, uma vez que a desidratação, realizada por aquecimento, regenera a cal virgem, volatilizando a água liberada, segundo as Equações 2.3, 2.4 e 2.5 (CINCOTTO, 1977):

Cal alto cálcio:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + calor$$
 (2.3)

Cal dolomítica:

$$CaO \cdot MgO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 \cdot MgO + calor$$
 (2.4)

Cal dolomítica sob pressão:

CaO
$$MgO + 2H_2O + pressão \longrightarrow Ca(OH)_2 Mg(OH)_2 + calor$$
 (2.5)

Assim, segundo Cincotto (1977), a cal alto cálcio, mesmo superqueimada, hidrata-se mais facilmente do que a cal dolomítica. Esta, por causa do óxido de magnésio supercalcinado, requer o uso de pressão para hidratação completa.

Através das equações 2.3, 2.4 e 2.5 pode-se calcular o valor teórico de água combinada. Admitindo-se hidratação completa, a cal cálcica deverá apresentar 24,3% e a cal dolomítica 27,2% de água combinada (CINCOTTO, 1977).

De acordo com Guimarães (1997), para a cal alta em cálcio, alguns autores indicam quantidades diferentes de água para a hidratação completa: 45% (Searle), 52% (Boynton) e 60% (Cimprogetti). Sendo que, segundo Cincotto (1977) e Siqueira (1995), qualquer variação nesse valor é função da pureza e do grau de reatividade da cal virgem.

Porém, segundo Cincotto (1977), na prática, é necessário um excesso de água sobre a quantidade teórica, para atingir-se hidratação completa, uma vez que parte dela é perdida pela evaporação causada na reação da cal virgem com a água, que é fortemente exotérmica, liberando um calor da ordem de 272 cal/g e 211 cal/g, respectivamente, para a cal virgem cálcica e cal virgem dolomítica.

Quando em contato com a água, a cal mostra uma grande afinidade pela umidade, adsorvendo-a nos seus poros. Devido à sua elevada higroscopicidade, a adsorção continua simultaneamente ao processo de hidratação que se inicia. Com a penetração da água nos poros, o calor de hidratação liberado cria forças de expansão internas, causando a desintegração completa em um pó ou em um gel, conforme a quantidade de água utilizada na hidratação. A água assimilada está combinada sob a forma de hidróxido de cálcio ou de magnésio (BOYNTON *apud* CINCOTTO, 1977).

Conseqüentemente, ao se adicionar somente a quantidade teórica de água requerida para a hidratação, a cal não estará completamente hidratada e poderá apresentar problemas quanto à estabilidade (CINCOTTO, 1977).

2.3.1 VELOCIDADE DE HIDRATAÇÃO

Os óxidos de cálcio e de magnésio iniciam o processo de hidratação ao mesmo tempo, mas o primeiro, com velocidade muito maior. No primeiro contato com a água, a cal virgem implode e em torno de seu grão forma-se uma solução supersaturada. Há, nesse primeiro momento, o aparecimento de íons Ca⁺⁺ e (OH)⁻ na solução, em proporção determinada pela estrutura cristalina do óxido e pela temperatura já atingida. Com um número suficiente de íons, começa a formação e cristalização do hidróxido de cálcio (GUIMARÃES, 1997).

Por condições termodinâmicas de decomposição, como já foi mencionado, nas cales dolomíticas, o óxido de magnésio é sempre supercalcinado em relação ao óxido de cálcio e, conseqüentemente, de hidratação mais lenta (CINCOTTO, 1995).

A velocidade da reação água/óxido pode sofrer perturbações quando a proporção destes dois componentes não é cuidadosamente determinada, havendo água em excesso ou em falta. Esta falha provoca "afogamento da cal" ou "requeima da cal", respectivamente (GUIMARÃES, 1997).

Quando a adição de água em excesso é feita rapidamente ou de uma só vez, os grãos maiores, ou torrões, também se hidratam rapidamente na superfície, com enorme perda de porosidade, o que tende a impedir a passagem de água para o interior das partículas. Assim, a hidratação é sufocada antes da ruptura das partículas componentes. Diz-se que a cal foi "afogada" (GUIMARÃES, 1997).

Por outro lado, quando o volume de água não é adequado, há geração de calor excessivo em determinados pontos da massa de cal virgem, de 200°C a 280°C. Isto eventualmente pode desidratar a partícula vizinha de hidrato já formado, o que pode, também, pelo aumento das dimensões dos cristais (na transformação hidrato/óxido), impedir possivelmente a penetração da água para o interior da partícula. Diz-se que a cal foi "requeimada" e os defeitos são os mesmos da cal "afogada" (GUIMARÃES, 1997).

Como já observado, inicia-se, lentamente, a hidratação do óxido de magnésio. Nesse momento, os processos seco e úmido têm evoluções diferentes.

No processo úmido, a hidratação continua com a cristalização do hidróxido de cálcio, às custas dos íons recém-formados (GUIMARÃES, 1997).

No processo seco, a maior parte da água é transformada em vapor, convertendo a cal diretamente em hidróxido, Ca(OH)₂, sem passar pelo estágio intermediário de produção de íons. O processo continua também por difusão, ou seja, a formação de moléculas de hidróxidos migra para outros núcleos e estes poderão ser unidos, em decorrência da superfície de difusão, em agregados maiores. O número de núcleos de cristalização é determinado pela supersaturação da solução com um volume de água próximo da proporção estequiométrica (GUIMARÃES, 1997).

Parte da cal virgem magnesiana ou dolomítica não é hidratada à pressão atmosférica, qualquer que seja o tempo de retenção no hidratador. Inicialmente há uma pequena porcentagem de óxido de magnésio que se hidrata. Muitas vezes, essa percentagem pode ser aumentada com retenção no silo e excesso de umidade, por 10 a 24 horas. Conseqüentemente, a cal dolomítica ou magnesiana normalmente hidrata possui somente de 10% a 25% do seu óxido de magnésio sob forma de hidrato. Com cales altamente reativas e utilizando silos de retenção, consegue-se uma elevação ainda maior, até 95%. Já com pressão e temperatura altas no hidratador, todo MgO se hidrata (GUIMARÃES, 1997).

E sendo a hidratação dependente do histórico da calcinação, como o evidenciou Glasson (apud Cincotto, 1977), certamente, para o produto comercial deve-se esperar que a presença de óxidos não hidratados seja freqüente.

2.3.2 A CAL HIDRATADA COMO AGLOMERANTE

A cal hidratada, como já foi visto, resulta do prosseguimento do processo industrial que dá origem à cal virgem. A reação química que a produz, com a presença da água, é uma clássica "reação de fases sólido-líquida". Dependendo do volume de água utilizada para a reação, o produto final pode ser seco ou com aspectos de creme, lama, leite ou solução saturada (GUIMARÃES, 1997).

Como observado no item 2.2, no calcário dolomítico, a relação, em peso, entre óxido de cálcio e óxido de magnésio, é de 1,4, relação que se mantém do calcário à cal hidratada. Assim, para relações CaO/MgO maiores do que esta, ou seja, para teores menores de magnésio, o calcário é chamado de magnesiano. E como esses três tipos de calcário são encontrados no solo brasileiro, podem ser esperados três tipos de cal hidratada: cal hidratada praticamente isenta de magnésio (< 1% de MgO), com baixo teor de magnésio e com elevado teor de magnésio (CINCOTTO, 1977).

Acompanhando a hidratação, se esta é feita ao ar, ou durante o ensacamento, há absorção de anidrido carbônico, que recarbonata a cal, de modo que o produto comercial é uma mistura de hidróxidos, óxidos e carbonato de cálcio. Como a hidratação precede quimicamente a

carbonatação, para uma cal recentemente hidratada, não se encontra carbonato de magnésio presente. Quando o teor de carbonato de cálcio é elevado, é de se supor que a cal virgem não foi completamente calcinada e que esta fração permaneceu no produto hidratado. Esse fato, bem como a recarbonatação, devem ser evitados (CINCOTTO, 1977).

Nas argamassas a cal forma com a água e os inertes que a encorpam, uma mistura pastosa que penetra nas reentrâncias e vazios dos blocos construtivos, cimentando-os, principalmente pela recristalização dos hidróxidos e de sua reação química com o anidrido carbônico do ar. Durante o endurecimento, as partículas muito finas de hidróxidos se aglomeram, formando cristais que aumentam em número e tamanho à medida que a água se evapora. Estes cristais se entrelaçam formando uma malha resistente que retém os agregados (GUIMARÃES, 1997).

Paralelamente, seu hidróxido de cálcio se transforma em carbonato anidro – em função do anidrido carbônico do ar incorporado – enquanto o hidróxido de magnésio, muito lentamente, transforma-se em carbonatos básicos, do tipo da lansfordita, hidrogiobertita, hidromagnesita, artinita e nesquehonita. Seus hidróxidos transformados em carbonatos, anidros ou básicos, ambos aumentam de volume, visto que o cristal de hidróxido de estrutura cristalina unitária da ordem de 3,58 Å x 3,58 Å x 4,89 Å, evoluem para estruturas cristalinas de carbonatos, com dimensões maiores, aproximadamente, de 6,36 Å x 6.36 Å x 6,36 Å. Tal aumento de volume nas partículas provoca expansões e, conseqüentemente, compactação e maior rigidez dos entrelaçamentos das interfaces dos componentes do sistema, já acentuadas com natural desenvolvimento dos cristais formados (GUIMARÃES, 1997).

Komar (apud Guimarães, 1997) atribui o endurecimento das argamassas com cal inicialmente à secagem – perda da água de amassamento – e à formação de uma nova estrutura cristalina da massa de cristalitos de hidróxido de cálcio, do tipo ofítica, com os componentes entrelaçados em trama sub-microscópica. Em seguida à secagem, forma-se uma camada superficial de carbonato de cálcio – calcita – sobre o hidróxido de cálcio da cal utilizada, pela ação do anidrido carbônico do ar, exterior ou incorporado na argamassa.

O aumento do volume da cal hidratada em estado de pasta se deve à propriedade inerente à cal de absorver e reter considerável volume de água livre em complemento àquela estequiometricamente combinada. Contribui para esta propriedade o valor da densidade aparente, o tipo de cal e o processo de hidratação (úmido ou seco). Assim, a lama de cal virgem (processo úmido) tem maior capacidade de absorver água do que a cal resultante do processo seco (1,32:1) (GUIMARÃES, 1997).

2.4 MATURAÇÃO E CARBONATAÇÃO DA CAL

A maturação da cal, que pode ser utilizada tanto para a cal virgem quanto para a hidratada, consiste em deixar a cal em contato com a areia e água, ou só com a água, durante um certo período de tempo, antes do emprego na argamassa.

Segundo Guimarães (1997), ao se empregar cal hidratada é indispensável deixar a argamassa maturar, uma vez que o hidróxido de cálcio na forma de cal hidratada seca apresenta-se na forma lamelar imperfeitamente cristalizado. Por isso é necessário adicionar água à cal hidratada mantendo-a sob condições de alta umidade durante um certo tempo para completar a sua cristalização e desenvolver sua plasticidade. Dessa forma, para a obtenção de argamassas com as melhores características, a pasta de cal hidratada deve ser preparada de modo que a mistura do produto com água alcance uma consistência pastosa e feita a um período mínimo de dezesseis horas antes do uso.

Segundo a NBR 7200/98, no preparo de argamassas de cal ou mistas, também deve ser feita a maturação da cal hidratada. Para as obras que empreguem mistura prévia de cal e areia devese misturar primeiramente a areia e a cal, e após acrescentar água. A mistura produzida deve ser deixada em maturação durante 16h no mínimo.

A cal virgem deve necessariamente ficar em contato com a água antes da sua aplicação na argamassa para que ocorra a sua hidratação e, sem tal permanência, por um determinado período de tempo, ocorreriam problemas nas argamassas após sua aplicação. Um maior rendimento da cal virgem (quando bem hidratada) é obtido pelo encharcamento durante 24 a 36 horas antes da sua aplicação (GUIMARÃES, 1997).

A função da cal hidratada como aglomerante, em argamassa, se faz pela carbonatação dos hidróxidos, pois a carbonatação é o processo de endurecimento da cal hidratada que se inicia com a secagem, pela perda da água de amassamento, dados pela seguinte reação:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + 42,5$$
 calorias

Segundo Moorehead, em 1986 (apud Siqueira, 1995), a formação do carbonato provoca um aumento de massa, em aproximadamente 35% da quantidade de cal hidratada utilizada, com o aumento correspondente de volume dos sólidos formados. Este aumento de volume é acomodado nos poros existentes. Então, o produto tende a tornar-se menos permeável ao gás CO₂, com a continuação da reação.

Durante a carbonatação o aumento de volume nas partículas de cal provoca expansão e, conseqüentemente, compactação, apresentando maior rigidez dos entrelaçamentos das interfaces dos componentes do sistema, já acentuadas com o natural desenvolvimento dos cristais formados (GUIMARÃES, 1997).

Graças à atividade química da cal, que demanda tempo para se extinguir, enquanto houver hidróxidos de cálcio e/ou de magnésio livres na massa das argamassas contendo cal, a água que circula pelos espaços intergranulares provoca reações químicas. Esses hidróxidos, de cálcio e de magnésio, podem ser dissolvidos ou colocados em dispersões coloidais que os transportam para outros vazios, onde se precipitam e se fixam após carbonatação. Em função dessa atividade química, há uma versatilidade para fechar muitas das pequenas fissuras que ocorrem no decorrer do tempo. Este mecanismo é chamado de reconstituição autógena (GUIMARÃES, 1995).

O produto sólido formado pelas reações de carbonatação, o CaCO₃, é fixado nos poros formados pela água que evaporou, não vindo a gerar maiores alterações de volume para uma cal cálcica. No entanto, a hidratação do óxido de magnésio, presente em outras cales, como a dolomítica, é sempre mais lenta do que a do óxido de cálcio. Este fato pode gerar, após a aplicação da mistura, modificações de volume, isto porque a hidratação do óxido de magnésio pode acontecer simultaneamente à carbonatação (PINTO apud CANOVA, 2002).

Se o endurecimento é devido principalmente à carbonatação dos hidróxidos, a melhor cal é a que foi bem calcinada e produzida a partir de matéria-prima rica em carbonatos. A hidratação completa ou quase completa na produção é também importante pois, se retardada, acontecendo após a aplicação da argamassa, representará efeitos patológicos (CINCOTTO, 1995).

Segundo Cincotto (1977), a hidratação se dá com expansão e, se ela se realiza após a aplicação da argamassa no revestimento, verifica-se a formação de vesículas causadas pela hidratação do óxido de cálcio e empolamento, pela hidratação do óxido de magnésio.

Além disso, segundo Rago e Cincotto (1998), na prática, a cal que fica em repouso em contato com a água sob a forma de pasta ou argamassa, contribui para uma melhora em suas propriedades no estado fresco, tais como, trabalhabilidade e retenção de água se comparado à situação da cal adicionada em pó na hora da mistura.

De acordo com um estudo realizado por Hansen et al. (1999), ao compararem uma cal maturada durante 2 anos com outra de 16 anos de maturação, observaram um aumento da superfície específica da cal com o tempo de maturação, além da redução do tamanho dos cristais e a sua melhor formação.

CAPÍTULO 3

ESTUDO EXPERIMENTAL

3.1 GENERALIDADES

Para o desenvolvimento do presente estudo, foram realizados ensaios com argamassas e pastas de cal. A cal utilizada em todos os ensaios foi primeiramente maturada em diferentes idades, para posterior confecção das argamassas e pastas. Com as primeiras foram realizados ensaios de taxa de carbonatação, carbonatação natural e de absorção de água por imersão, enquanto as pastas de cal, após secagem e destorroamento, foram analisadas por difratometria de raios-X semi-quantitativa e análise térmica.

É importante salientar que, para a realização dos ensaios com argamassas, utilizou-se o traço 1:3 (cal maturada : areia), em massa de materiais secos, a serem misturados em misturador mecânico, que segue as especificações da norma NBR 7215/96.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para a realização da pesquisa foram utilizadas cal virgem comum (de acordo com a classificação da NBR 6453/88) e areia, sendo esta última, proveniente do Vale do Rio Tijucas, em Santa Catarina e recebida em um único lote. Quanto à cal virgem, toda a quantidade utilizada nos ensaios foi procedente de um mesmo lote de fabricação.

A massa unitária da areia foi determinada utilizando-se o procedimento descrito na NBR 7251/82, que também serviu como referência para a obtenção da massa unitária da cal virgem.

Os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais, bem como suas respectivas normas, podem ser observados nas tabelas 3.1 e 3.2.

Tipo de ensaios	Norma	Resultados	
Massa unitária (g/cm ³)	NBR 7251/82	0,91*	
Finura (% retida)		-	
Peneira nº 18	NBR 9289/98	2,3	
Peneira nº 50		14,0	
Perda ao fogo (%)		4,0	
R.I. (%)		3,7	
CaO (%)		53,5	
MgO (%)	NIDD 6452/00	37,8	
CaO + MgO não voláteis (%)	NDK 0433/88	91,3	
Água combinada (%)		1,6	
CO ₂ (%)		2,4	
Resíduo de extinção (%)		0,62	

Tabela 3.1 – Caracterização da cal virgem (dados fornecidos pelo fabricante)

* Obtido através de ensaios laboratoriais.

T 1 1 2 2	a , .	~ 1	•
Tabela 372 -	(`aracteriz	acão da	areia
	Caracteriz	uyuo uu	arona

Tipo de ensaio	de ensaio Norma Resulta		ltados
Massa unitária (g/cm ³)	NBR 7251/82	1,42	
	NBR 7217/87	Peneiras (mm)	% Retida acumulada
		6,3	0
Composição granulométrica		4,8	0
		2,4	0
		1,2	11,31
		0,6	36,47
		0,3	60,39
		0,15	88,07
Material Pulverulento	NBR 7219/87	<300 ppm	
Matéria Orgânica	NBR 7220/87	3,41%	

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 EXTINÇÃO E MATURAÇÃO DA CAL

Antes de extinguir e maturar a cal para o preparo das pastas e argamassas, fez-se necessária a determinação do seu tempo de extinção, uma vez que este pode variar de acordo com a procedência do material. Este ensaio foi realizado conforme o procedimento descrito a seguir, baseado na norma NBR 10791/89:

- Adição de 100g de cal virgem a 400 ml de água desionizada no frasco Dewar com acionamento do cronômetro;
- Agitação constante da mistura com leitura da temperatura desta 30 s após a adição da cal e depois a cada 30 s até os primeiros 5 minutos;
- Após o intervalo de 5 min, leitura da temperatura da mistura com intervalos de 1 minuto, até o fim do ensaio, que ocorre quando a variação entre três leituras consecutivas for menor do que 0,5°C.

O tempo de extinção da cal correspondente ao intervalo de tempo entre a adição da amostra ao frasco e a primeira das três últimas leituras. Vale observar que o ensaio descrito na norma NBR 10791/89 prevê a utilização do frasco Dewar e de agitador mecânico. No entanto, utilizou-se um isopor cilíndrico em substituição ao frasco Dewar e, no lugar do agitador mecânico, agitação manual. Valendo salientar que, para a determinação do tempo de extinção da cal, foram realizados 4 ensaios.

Determinado o tempo de extinção da cal, 10 minutos, este foi adotado durante toda a pesquisa, uma vez que a cal era proveniente de um mesmo lote de fabricação.

A extinção da cal a ser utilizada nos ensaios foi realizada de acordo com o seguinte procedimento:

- Pesagem da cal e da água na proporção de 1 : 3 (cal : água), de acordo com a NBR 6472/85, para determinação do resíduo de extinção;
- 2. Adição da água e, em seguida, da cal virgem nos hidratadores;
- 3. Agitação da mistura (extinção da cal) durante 10 minutos após a adição da cal.

Em seguida à extinção, foi feita a maturação nos períodos pré-estabelecidos, obtendo-se as seguintes cales hidratadas:

- CH28d Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 28 dias;
- CH14d Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 14 dias;
- CH7d Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 7 dias;
- CH3d Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 3 dias;
- CH1d Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 1 dia;
- CH8h Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 8 horas;
- CH2h Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 2 horas;
- CH1h Cal hidratada obtida através da extinção e posterior maturação da cal virgem durante 1 hora;
- CH10m Cal hidratada obtida somente através da extinção, ou seja, com 10 minutos de hidratação.

É importante salientar que durante o período de maturação a cal foi mantida fechada no hidratador de forma a não perder calor para o ambiente, o que prejudicaria a hidratação da cal. Nos procedimentos de extinção e maturação, caixas de isopor revestidas internamente com plástico, de forma a impedir a perda de água, simularam um hidratador de processo úmido.

3.3.2 PREPARO DAS PASTAS E ARGAMASSAS

À medida que as cales atingiram as respectivas idades de maturação, realizou-se a secagem do leite de cal, interrompendo rapidamente o processo de hidratação.

Assim, após 10 minutos, 1, 2 e 8 horas, 1, 3, 7, 14 e 28 dias de maturação, aproximadamente 100 g das misturas de cal com água foram retiradas e filtradas a vácuo, formando pastas de cal com as respectivas idades de maturação. A seguir, como preparação para os ensaios, as pastas foram secas em estufa a vácuo (-635 mmHg) à temperatura de 80°C, até constância de massa, que ocorria em aproximadamente uma hora e meia, que passou a ser adotado como padrão. Nos casos de 10 minutos, 1, 2 e 8 horas, foi utilizado o isopropanol para interromper o processo de hidratação antes da secagem em estufa.

Para a realização da secagem seguiu-se o seguinte procedimento:

- Filtragem da mistura de cal e água, com papel de filtragem rápida e sucção a vácuo, como ilustra a Figura 3.1, possibilitando a retirada de grande quantidade de água da mistura. Para a filtragem com isopropanol, é feita a sua mistura com a cal resultante da primeira filtragem, seguida de uma segunda filtragem;
- Secagem da massa de cal formada na filtragem, em estufa a vácuo, a uma temperatura aproximada de 80°C durante uma hora e meia ou constância de peso;
- 3. Armazenamento da cal seca em dessecador a vácuo e com sílica-gel, de forma a impedir ou minimizar a carbonatação da cal.





Figura 3.1 – Filtragem a vácuo
Após a secagem, as amostras foram armazenadas em dessecador contendo sílica-gel como corpo de chão, até o momento dos ensaios (no máximo 10 dias), uma vez que, DHEILLY et al. (2002), mostraram que, quando armazenada entre 20 e 40 °C e abaixo de 30% de umidade relativa, a carbonatação do hidróxido de cálcio é nula até o período máximo de 10 dias de armazenagem.

Previamente à realização dos ensaios, as amostras foram destorroadas e moídas em almofariz, com mão de Graal, até a obtenção de diâmetro inferior a 106 µm (peneira nº100).

As argamassas foram preparadas utilizando-se as cales diretamente após a filtragem, sem que passassem pela secagem a vácuo. A quantidade de água presente nesta cal foi previamente determinada, de modo a possibilitar a determinação das massas secas de cal e areia a serem utilizadas nas argamassas, bem como as relações água/aglomerante.

Dessa forma, a produção das argamassas seguiu o seguinte procedimento:

- 1. Pesagem da areia, previamente seca em estufa a 105±10°C e resfriada;
- 2. Pesagem da cal proveniente da filtragem;
- 3. Colocação da água e da cal, respectivamente, no misturador;
- 4. Mistura durante 30 s em velocidade lenta;
- 5. Colocação da areia durante os próximos 30 s, com a mesma velocidade;
- 6. Mistura em velocidade rápida durante mais 30 s;
- Repouso da argamassa por 1 minuto e 30 segundos no misturador coberto com um pano úmido, evitando a perda de água para o ambiente;
- 8. Mistura por mais 1 min em velocidade rápida.

As argamassas resultantes deste processo foram utilizadas para a moldagem dos corpos de prova a serem ensaiados quanto à taxa de carbonatação, carbonatação natural e absorção de água por imersão.

Desta forma, as argamassas receberam as seguintes abreviaturas, seguindo o mesmo princípio das cales hidratadas: A28d, A14d, A7d, A3d, A1d, A2h, A1h e A10m.

3.3.3 ANÁLISES TÉRMICAS

Para a realização do presente estudo foram utilizadas as análises termogravimétrica e térmica diferencial.

Através da análise termogravimétrica pode-se determinar as variações de massa da amostra durante o seu aquecimento no interior de um forno dotado de uma termobalança, que permite a pesagem contínua desta amostra. São também partes integrantes do equipamento, controladores de temperatura e registradores.

Como resultado do ensaio de termogravimetria, obtém-se dados para o traçado de um gráfico, o qual relaciona as variações de massa ocorridas durante o aquecimento com o tempo ou com a temperatura. A partir da curva traçada (TG) pode-se obter a curva DTG, que consiste na primeira derivada da curva TG em relação à temperatura, que permite a determinação das temperaturas inicial e final das reações.

Paralelamente ao ensaio de termogravimetria, o equipamento permite a realização da análise térmica diferencial (DTA), onde a temperatura da amostra é comparada com a temperatura de um material termicamente inerte (material padrão), e a diferença entre ambas é registrada em função da temperatura do forno. Este ensaio se baseia no fato de que o aquecimento da amostra causa a ocorrência de fenômenos físicos e químicos, que podem ser endotérmicos ou exotérmicos, fazendo com que haja variação da temperatura da amostra. Quando acontecem esses fenômenos, aparecem deflexões em sentidos opostos na curva DTA. Este ensaio pode ser utilizado para a identificação das substâncias presentes na amostra, a partir do número, formato e posição dos picos endotérmicos e exotérmicos.

Desta forma, utilizou-se as análises térmica diferencial e termogravimétrica para, respectivamente, identificar e quantificar os hidróxidos e carbonatos presentes nas cales avaliadas neste trabalho.

Para a execução dos ensaios de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica (DTA/TG), aproximadamente 20 mg de amostra, preparada conforme descrito no item 3.3.2,

foi introduzida em um cadinho de alumina, e submetida a um aquecimento de 25 a 950°C, a uma taxa de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de nitrogênio, sendo esta selecionada por não reagir com os componentes da cal.

Por meio destes ensaios foram identificados e quantificados os hidróxidos de cálcio e de magnésio, e também o carbonato de cálcio presente na forma de calcita.

Adotou-se, então, as seguintes condições experimentais para a realização dos ensaios de DTA/TG:

- a. taxa de aquecimento: 10°C/min, contínua;
- b. atmosfera do forno: gás N2, fluxo de 40 ml/min;
- c. geometria do cadinho: aberto, cilíndrico, com volume de 0,34 cm³
- d. composição do cadinho: alumina;
- e. faixa de temperatura: 25 a 950°C;
- f. material de referência: α Al₂O₃ (coríndon);
- g. granulometria: $\phi < 106 \ \mu m$;

As curvas DTA, TG e DTG geradas nos ensaios das pastas de cal foram analisadas com auxílio do programa computacional *Netzsch STA 409EP* versão 3.0. A caracterização das curvas foi realizada com base na Tabela 3.3, que mostra as faixas de temperatura em que as principais fases presentes nas amostras sofrem transformações químicas e físicas.

sob atmosfera inerte.						
Fase / espécie	Reação	Temperatura °C				
Desidratação do Ca(OH) ₂	$\begin{array}{c} Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O \\ Endotérmico \end{array}$	425 a 550				
Decomposição do CaCO ₃	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ Endotérmico	700 a 900				
Desidratação do Mg(OH) ₂	$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ Endotérmico	350 a 420				
Decomposição do MgCO ₃	$\begin{array}{c} MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 \\ Endotérmico \end{array}$	450 a 520				
SILVA (2001)						

Tabela 3.3 - Fenômenos térmicos característicos observados no aquecimento de pastas de cal sob atmosfera inerte.

De posse das perdas de massa, registradas nas curvas TG, pode-se calcular as quantidades dos hidróxidos de cálcio (CH(%)) e de magnésio (MH(%)) e do carbonato de cálcio (CC(%)), empregando as Equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$CH(\%) = PMCH(\%) \times \frac{MMCH}{MMH_2O},$$
(3.1)

$$MH(\%) = PMMH(\%) \times \frac{MMMH}{MMH_2O},$$
(3.2)

$$CC(\%) = PMCC(\%) \times \frac{MMCC}{MMCO_2},$$
(3.3)

onde:

- PMCH(%), PMMH(%) e PMCC(%) são, respectivamente, as perdas de massa correspondentes às decomposições do hidróxido de cálcio, do hidróxido de magnésio e da calcita (expressas em % em relação à massa da amostra calcinada até 950°C);
- *MMCH* é a massa molar do hidróxido de cálcio, que vale 74,1 g/mole;
- MMMH é a massa molar do hidróxido de magnésio, que vale 58,31 g/mole;
- *MMCC* é a massa molar do carbonato de cálcio, que vale 100,1 g/mole;
- MMH_2O é a massa molar da água, que vale 18 g/mole;
- $MMCO_2$ é a massa molar do dióxido de carbono, que vale 44 g/mole.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da UFSC, em equipamento da marca Netzsch modelo STA 409EP, que permite a realização simultânea da análise termogravimétrica e termodiferencial em uma amostra.

3.3.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

O ensaio de difração de raios-X, segundo Souza Santos, 1989 (*apud* SILVA, 2001) consiste, basicamente, na incidência de um feixe de raios-X monocromático sobre a amostra. Os sucessivos planos atômicos das diversas células unitárias, as quais compõem a estrutura cristalina das fases presentes na amostra, produzem um efeito de difração dos raios-X em

várias direções. Porém, devido às interações entre as ondas da radiação X produzidas pelas células unitárias, aparece um feixe difratado de raios-X. Este feixe aparece somente nas direções em que os efeitos de células vizinhas entre si provocarem uma interferência construtiva completa. Essas direções são representadas por picos nos diagramas de difração.

Desta forma, como resultado do ensaio de difração de raios-X, obtém-se um diagrama registrado em um sistema de eixos XY, onde no eixo das ordenadas encontra-se a intensidade do raio-X difratado, em intensidade de contagens por segundo (c.p.s.), e no eixo das abscissas encontra-se os valores de 2 θ . A posição dos picos do diagrama gerado está relacionada aos espaçamentos interplanares (*d*).

As condições de difração de raios-X por uma família de planos cristalográficos são definidas pela lei de Bragg :

$$2d \, \mathrm{sen} \, \theta = n\lambda \tag{3.4}$$

onde:

d = distância entre os sucessivos planos do cristal (denominada distância ou espaçamento interplanar);

 θ = ângulo de difração (ângulo formado pelo plano atômico e os feixes incidente e refletido); n = número inteiro de ondas;

 λ = comprimento de onda da radiação incidente.

Então, como o ângulo θ é determinado durante a análise e o comprimento de onda λ é previamente conhecido, os valores de *d* podem ser calculados, permitindo assim, a identificação das fases cristalinas presentes.

Os ensaios foram realizados em equipamento Philips X'Pert, do Laboratório de Materiais da UFSC, com radiação CuK α (λ = 1,5418 Å), filtro de níquel instalado na ótica secundária, potência de 40kV e 30mA, fenda de divergência de 1º e fenda de recebimento de 0,1mm.

Para a quantificação das fases cristalinas presentes nas amostras utilizou-se a difração de raios-X semi-quantitativa, onde foi utilizado o método do padrão interno de CHUNG (1974). Este método está baseado na analise comparativa das alturas ou áreas de picos de difração selecionados do composto a ser quantificado com as alturas ou áreas de picos de difração de

um composto misturado com a amostra em proporção conhecida. Assim, a amostra, preparada conforme descrito no item 3.3.2, foi misturada com o padrão interno – coríndon (α -Al₂O₃) – na proporção de 6:1 em massa até a obtenção de um pó homogêneo.

Foram ainda medidos os coeficientes de correção - k - das fases a serem quantificadas, através de uma mistura binária na proporção de 1:1, em massa, de coríndon e CaO, MgO, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ e CaCO₃ puros.

A equação de Chung para análise quantitativa de fases é (CHUNG, 1974):

$$Xi = \frac{Xc}{ki} \cdot \frac{Ii}{Ic}, \qquad (3.5)$$

onde:

- *Xi* é o teor da fase *i* na amostra;
- *Xc* é o teor de coríndon na amostra;
- *Ii* é a intensidade dos raios-X difratados por um determinado plano cristalográfico da fase *i* na amostra, ou área do pico de difração;
- Ic é a intensidade dos raios-X difratados por um determinado plano cristalográfico do coríndon na amostra, ou área do pico de difração;
- $ki = \frac{Ii}{Ic}$ de uma mistura binária da fase *i* pura com coríndon na proporção 1:1 em massa.

O teor da fase i (*Xi*) deve ser corrigido devido à diluição da amostra composta pela mistura de cal e coríndon de acordo com a Equação 3.6.

$$X'i = 100 \cdot \frac{Xi}{Xcal},\tag{3.6}$$

onde:

- X'i é o teor da fase i corrigido na amostra;
- *Xcal* é o teor de cal na amostra.

A quantidade da fase *i* corrigida (X'*i*) deve ainda ser relacionada à massa de cal calcinada, conforme a Equação 3.7.

$$X''i = X'i \cdot (1 + PF), \tag{3.7}$$

onde:

X"*i* é o teor da fase *i* na amostra em relação ao peso calcinado desta última; •

• *PF* é a perda ao fogo da amostra em relação ao peso do resíduo calcinado.

É importante lembrar que, para a determinação da intensidade, ou área, dos picos de difração, foram descontadas as contagens de background.

Utilizou-se intervalo de leitura de 20° a 45° (20), que engloba os ângulos de difração dos principais picos das fases a serem quantificadas, com passo de 0,02º a cada 5 segundos. As medidas de difração de raios-X foram repetidas duas vezes após a remistura da amostra, que foi executada com o objetivo de amenizar os efeitos negativos da orientação preferencial.

Os valores de k para cada fase a ser quantificada, determinados para aplicação na equação de Chung, são apresentados na Tabela 3.4, com os respectivos espaçamentos interplanares (d) utilizados.

<i>d</i> Fase pura (Å)		d Coríndon (Å)	Valores médios de <i>k</i>
CaO	2,4	2,55	2,98
CaO	2,4	2,55	3,60**
MaO	2,43	2,55	0,17
MgO	2,11	2,08	3,13**
Ca(OH) ₂ *	2,63	2,55	1,33
	2,63	2,55	3,37**
Mg(OH) ₂	2,36	2,55	1,219
	2,36	2,55	3,48**
CaCO ₃ *	3,03	3,48	3,70
	3,03	2,55	2,795**

Tabela 3.4 - Valores médios de k com os espaçamentos interplanares utilizados

* Segundo Silva (2001). ** Calculados através da área dos picos.

A difração de raios-X semi-quantitativa permite medir as quantidades de hidróxidos – $Ca(OH)_2$ e Mg(OH)₂, carbonatos – $CaCO_3$, MgCO₃, $CaMg(CO_3)_2$, óxidos – CaO, MgO, quartzo e outras impurezas cristalizadas, quando presentes na amostra em quantidade superior a 1 %.

Para o estudo em questão, a difração de raios-X semi-quantitativa permitiu a medição dos consumos dos óxidos de cálcio e de magnésio, da formação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio e da quantidade de calcita, sendo importante lembrar que não foi detectada a presença de $MgCO_3$ e de $CaMg(CO_3)$.

3.3.5 TAXA DE CARBONATAÇÃO

O processo de carbonatação é o responsável pelo endurecimento das argamassas de cal. Considerando que os carbonatos se formam a partir dos hidróxidos, quanto mais hidróxidos presentes na cal, maior a quantidade de carbonatos a serem formados. Ou seja, uma argamassa com cal pobre em hidróxidos (pouco hidratada) irá concluir a carbonatação mais rápido do que aquela com cal rica em hidróxidos que terá muito mais hidróxidos para carbonatar, resultando numa maior demanda de tempo para completar a carbonatação e, conseqüentemente, o processo de endurecimento da argamassa.

Assim, com o objetivo de determinar a influência do tempo de maturação na taxa de carbonatação da cal em argamassas de cal e areia, utilizou-se um procedimento semelhante ao realizado por Martinez-Ramirez *et al* (1995), que determinaram a influência da adição de sepiolita no processo de carbonatação de argamassas de cal.

Dessa forma, após o preparo das argamassas foram moldados três corpos de prova (CPs) cilíndricos para cada idade de maturação da cal, com diâmetro e altura de 30 mm, que foram curados e ensaiados conforme o seguinte procedimento: nos 7 primeiros dias os CPs foram mantidos nos seus respectivos moldes em ambiente de laboratório, sujeitos à carbonatação pelo CO_2 presente no ar. Após este período os CPs foram desmoldados e mantidos, durante 3 dias, em ambiente com alta concentração de CO_2 , umidade relativa e temperatura

aproximadas de 75% e 20°C, respectivamente. Assim, a cada 3 dias em ambiente de cura, os CPs foram retirados e secos durante uma hora em estufa a 105±10°C (tempo necessário para atingir a constância de massa). Após a secagem e posterior resfriamento em dessecador, os CPs tiveram suas massas determinadas e foram recolocados no ambiente de cura. Este ciclo foi repetido até a constância das massas dos corpos de prova.

A obtenção do ambiente de cura supracitado foi feita através do fluxo de CO_2 no interior de um recipiente devidamente vedado, dotado de uma solução supersaturada de NaCl, como corpo de chão, de maneira a obter-se constância da umidade (75%).

É importante salientar que não foi possível controlar a concentração de CO_2 no interior do ambiente de cura, uma vez que, para haver o equilíbrio entre as pressões interna e externa, fez-se uma abertura no recipiente, mantendo-se o CO_2 por tempo indeterminado no ambiente de cura, como pode ser observado na Figura 3.2. Este procedimento não prejudicou a cura, uma vez que todos os corpos de prova passaram pela mesma exposição ao CO_2 .



Figura 3.2 – Aparato para cura dos corpos de prova

3.3.6 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO

Como já foi visto, a formação do carbonato provoca um aumento de massa com um aumento correspondente de volume dos sólidos formados. Este aumento de volume é acomodado nos poros existentes na argamassa, o que a torna menos permeável, resultando numa menor

absorção de água. Porém, quanto menor a quantidade de hidróxidos da cal, menor será a carbonatação e, conseqüentemente, maior será a absorção de água desta argamassa.

Dessa forma, após o preparo de cada argamassa foram moldados 9 corpos de prova cilíndricos com 30 mm de diâmetro e 50 mm de altura, que foram curados ao ar, em ambiente de laboratório, até completarem as suas respectivas idades de ensaio (7, 28 e 60 dias), quando então se executou o seguinte procedimento:

- 1. Secagem dos CPs em estufa a 105±10°C durante 24 horas, até constância da massa;
- 2. Resfriamento dos CPs em dessecador ;
- 3. Determinação do peso seco (P.Seco);
- 4. Saturação dos CPs por imersão em água à temperatura ambiente;
- 5. Determinação do peso saturado (P. Sat.), com secagem da superfície externa;
- 6. Cálculo da absorção de água (AA%) através da Equação 3.8.

$$AA\% = \frac{P.Sat - P.Seco}{P.Seco} \times 100, \qquad 3.8$$

Optou-se por corpos de prova com as dimensões acima citadas por serem de rápida secagem e saturação, uma vez que a utilização dos corpos de prova com 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, devido ao seu maior volume, demandaria um maior tempo para a secagem e saturação dos mesmos.

3.3.7 PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO

Através deste ensaio pode-se observar a evolução da frente de carbonatação conforme a variação do tempo de maturação da cal.

Para a realização do ensaio de carbonatação natural foram utilizados os corpos de prova do ensaio de absorção de água, sendo estes armazenados todos sob as mesmas condições, em ambiente de laboratório até a data do ensaio, aos 120 dias de idade.

Os CPs foram rompidos por compressão diametral, obtendo-se assim acesso à sua seção transversal, a qual foi avaliada através da aspersão de fenolftaleína, que reage com os hidróxidos presentes na argamassa adquirindo uma coloração rosada. Assim, quando alguma parte do CP não apresenta tal mudança de coloração significa que está carbonatada (pH < 12).

3.3.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O principio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura é baseado nas interações elétrons – matéria. Um feixe eletrônico varre a superfície de uma amostra que pode refletir os elétrons incidentes e emitir novos elétrons que serão coletados, analisados e recombinados para dar uma imagem ampliada do objeto.

Neste trabalho, as amostras foram observadas na modalidade elétrons secundários, que permite obter imagens com maior profundidade de campo dando uma sensação de visão tridimensional permitindo, assim, uma boa definição da morfologia dos cristais.

No microscópio é acoplada uma sonda EDAX (Enegy Dispersive Absorption X-Rays), que permite identificar os elementos químicos presentes em alguns pontos localizados na amostra.

Foram observadas duas amostras, uma de cal maturada por 3 dias (CH3d) e a outra de cal maturada durante 120 dias (CH120d). Antes da colocação destas amostras no microscópio, elas foram recobertas com ouro para permitir a evacuação das cargas.

O microscópio eletrônico de varredura usado é de marca Philips, modelo XL30.

CAPÍTULO 4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 ANÁLISES TÉRMICAS

Através das curvas de DTA e TG resultantes dos ensaios de análise térmica, apresentadas no Anexo A, obteve-se as perdas de massa dos hidróxidos de cálcio e magnésio e do carbonato de cálcio, a partir das quais calculou-se as suas quantidades que podem ser observadas na Tabela 4.1.

Tipo de cal	% Ca(OH) ₂	% Mg(OH)2	% CaCO ₃
CV	6,35	0,00	12,86
CH10m	60,84	6,32	15,06
CH1h	58,83	13,51	10,91
CH2h	42,82	12,03	5,78
CH1d	51,64	34,32	10,15
CH3d	46,58	36,44	13,56
CH7d	51,50	41,77	11,40
CH14d	57,70	46,69	13,07
CH28d	54,39	44,32	7,35

Tabela 4.1 – Quantidades de hidróxidos de cálcio e magnésio e de carbonato de cálcio

A partir das curvas geradas nos ensaios das pastas de cal hidratada pode-se realizar a identificação das três reações endotérmicas que ocorrem durante o aquecimento das amostras:

- Desidratação do hidróxido de magnésio;
- Desidratação do hidróxido de cálcio;

• Decomposição do carbonato de cálcio.

Quando a cal virgem foi submetida à decomposição térmica, ao invés de apresentar apenas a perda de massa referente a descarbonatação da calcita, apresentou uma segunda inflexão na curva TG, resultante da desidratação do hidróxido de cálcio, como pode-se observar na Figura 4.1. Isto indica que a cal virgem estava parcialmente hidratada na forma de Ca(OH)₂, não podendo ser na forma de Mg(OH)₂ pois a reação de hidratação do MgO é muito mais lenta do que a do CaO, que ocorreu apenas pela presença da umidade do ar.



Figura 4.1 – Curvas DTA e TG da cal virgem

Comparando as Figuras 4.2 e 4.3, pode-se observar a evolução da hidratação do óxido de magnésio, na primeira inflexão das curvas TG, entre as pastas com 2 horas e 7 dias de maturação. Observa-se ainda que o óxido de cálcio apresenta-se completamente hidratado, uma vez que a perda de massa, devido à desidratação do hidróxido de cálcio se mantém constante nas duas curvas.



Figura 4.2 - Curvas DTA e TG da cal com 2 horas de maturação



Figura 4.3 – Curvas DTA e TG da cal com 7 dias de maturação

A Figura 4.4 mostra que a hidratação do óxido de cálcio é extremamente rápida e completa-se ainda no período de extinção, uma vez que a quantidade de hidróxido de cálcio se mantém aproximadamente constante, por volta de 50%, independentemente do tempo de maturação. Já a hidratação do óxido de magnésio, que é lenta, apresentou uma tendência em estabilizar-se após o terceiro dia de maturação.

O carbonato de cálcio, na forma de calcita, presente nas cales é proveniente do resíduo não calcinado na fabricação da cal virgem. Assim, comparando as percentagens de calcita após a

maturação da cal com as da cal virgem, pode-se observar que não houve carbonatação durante o armazenamento e a preparação das amostras após a sua secagem, uma vez que tais percentagens não apresentaram tendência em aumentar com o tempo de maturação da cal.



Figura 4.4 – Percentuais dos hidróxido de cálcio e magnésio e de carbonato de cálcio.

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Através da análise semi-quantitativa dos diagramas de difração de raios-X, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 4.2, que representam as quantidades médias das principais fases componentes das cales virgem e hidratada.

É importante lembrar que para a identificação dos picos de difração de raios-X utilizou-se as seguintes abreviaturas :

- CH hidróxido de cálcio;
- MH hidróxido de magnésio;
- CC carbonato de cálcio;
- Cor coríndon;
- C_ao óxido de cálcio;
- M_gO óxido de magnésio.

Tipo de cal	% Ca	(OH) ₂ % Mg(OH) ₂		% CaO		%MgO		% CaCO ₃		
	Intens.	Área	Intens.	Área	Intens.	Área	Intens.	Área	Intens.	Área
CV	3,03	3,02	7,69	2,84	47,52	45,75	49,62	41,18	7,29	9,74
CH10m	80,12	53,24	8,78	5,09	-	-	40,02	37,85	4,98	7,86
CH1h	88,12	47,02	18,77	11,28	-	-	30,74	28,59	5,03	7,66
CH2h	81,05	52,64	18,52	14,85	-	-	30,01	26,70	4,46	6,46
CH8h	76,96	48,65	40,80	31,01	-	-	8,81	3,51	6,18	5,77
CH1d	85,00	45,51	53,09	33,33	-	-	-	3,76	5,58	6,80
CH3d	82,38	54,85	52,11	37,39	-	-	-	2,77	5,42	8,88
CH7d	91,59	53,20	52,06	39,10	-	-	-	2,37	5,89	8,58
CH14d	82,35	52,57	50,71	37,12	-	-	_	2,03	6,81	7,99
CH28d	91,30	54,92	56,51	42,62	-	-	-	-	4,71	5,85

Tabela 4.2 – Quantidades das fases componentes das cales virgem e hidratada.

Através da Tabela 4.2 nota-se que as quantidades das fases obtidas pela intensidade dos picos estão superestimadas quando comparadas com as obtidas pela área dos picos. Uma possível explicação para este fenômeno é o fato de não se considerar a largura dos picos no cálculo através da intensidade, o que não ocorre no cálculo pela área, onde é necessário fazer tal consideração. Desta forma, serão considerados somente os resultados obtidos através da área dos picos de difração.

Na Figura 4.6 são apresentados, respectivamente, os diagramas de difração de raios-X das cales CV, CH10m e CH7d, a partir dos quais pode-se observar a evolução e a redução das alturas dos picos das fases identificadas.





Figura 4.6 – Diagrama de difração de raios-X da cal virgem (a), da cal extinta (b) e da cal maturada por 7 dias (c).

Observando-se a evolução da formação do hidróxido de magnésio, a partir do gráfico da Figura 4.7, pode-se observar que o óxido de magnésio, que possui hidratação mais lenta do que o óxido de cálcio, completa a sua hidratação no período entre 8 horas e 28 dias de maturação. Já o óxido de cálcio hidrata-se já no período de extinção.

Deve-se ressaltar que o pico de difração que detectou a presença de MgO na cal após 8 horas de maturação, e que foi utilizado para a quantificação do mesmo, sobrepõe-se com outros dois picos, o que gerou uma imprecisão quanto ao tempo de maturação necessário para a completa hidratação do óxido de magnésio.



Figura 4.7 – Variação das quantidades das fases com o tempo de maturação da cal.

Quanto à formação dos hidróxidos de cálcio e de magnésio, pode-se observar, através das Figuras 4.8 e 4.9, que os dois métodos de análise utilizados apresentaram uma evolução semelhante, sendo que a DRX subestimou as quantidades das fases na maior parte das amostras, quando comparadas aos resultados da TG.

É importante lembrar que não foi realizada a análise térmica com a cal maturada durante 8 horas devido à danificação do equipamento.



Figura 4.8 – Quantidades de Ca(OH)₂ determinados por difração de raios-X e termogravimetria.



Figura 4.9 – Quantidades de Mg(OH)₂ determinados por difração de raios-X e termogravimetria.

Observando a Figura 4.10, que mostra as quantidades de carbonato de cálcio presentes nas amostras, confirma-se a subestimação das quantidades das fases por parte da DRX.



Figura 4.10 – Quantidades de CaCO₃ determinados por difração de raios-X e termogravimetria.

4.3 ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO

A Tabela 4.3 contém os valores médios dos resultados dos ensaios de absorção de água por imersão, a partir dos quais estudou-se a influência do tempo de maturação da cal nesta propriedade das argamassas.

	Idades de cura							
Argamassas	7 dias		28	dias	60 dias			
	AA%	CV %	AA%	CV %	AA%	CV %		
A10m	14,37	0,26	13,69	1,23	12,83	1,99		
Alh	14,74	1,63	13,77	0,28	13,10	0,40		
A2h	14,30	0,52	12,49	3,60	12,28	0,08		
Ald	16,33	0,63	14,59	0,47	14,18	1,75		
A3d	16,90	2,98	14,65	0,43	14,22	0,25		
A7d	16,13	0,11	16,59	1,75	15,01	1,53		
A14d	16,30	0,30	15,34	0,56	14,59	1,13		
A28d	16,78	2,22	15,56	1,66	14,63	0,77		

Tabela 4.3 - Resultados obtidos nos ensaios de absorção de água por imersão

Ao analisar o gráfico da Figura 4.11, verifica-se que houve um decréscimo da absorção de água à medida que aumenta o tempo de cura das argamassas. Este resultado corresponde ao esperado, uma vez que quanto maior o tempo de exposição da argamassa ao gás carbônico do ar, maior será a quantidade de carbonatos formados. A transformação do hidróxido em carbonato gera um aumento de volume que será acomodado nos poros existentes na argamassa, o que a torna menos permeável, resultando numa menor absorção de água.

Através da análise estatística de comparação múltipla de médias, para um nível de confiança de 95%, verificou-se que a variação do tempo de cura influenciou na absorção de água de todas as argamassas, com exceção das argamassas A3d e A2h que não puderam ser avaliadas estatisticamente. O teste de Duncan, analisando cada tipo de argamassa, mostrou que existe diferença significativa entre as absorções de água das argamassas com 7, 28 e 60 dias de idade.



Figura 4.11 – Influência do tempo de cura na absorção de água das argamassas.

Observando o gráfico da Figura 4.12 nota-se um pequeno acréscimo na absorção de água com o aumento do tempo de maturação da cal, o que não deveria ter acontecido. Entretanto, segundo HANSEN et ali (1999), quanto maior o tempo de maturação da cal menores são os seus cristais e conseqüentemente maior deve ser a sua superfície específica. Assim, as cales com maior tempo de maturação possuem maior quantidade de água adsorvida na sua superfície. Dessa forma, quando procedeu-se a secagem dos corpos de prova provocou-se a perda dessa água, aumentando assim a porosidade da argamassa e, conseqüentemente, a sua absorção de água.

Através da análise por comparação múltipla de médias, com 95% de confiança, verificou-se a influência da maturação da cal na absorção de água das argamassas, quando ensaiadas aos 7 dias. O teste de Duncan, então, mostrou que existe diferença significativa na absorção de água apenas entre as argamassas com as cales de maior tempo de maturação (A28d, A14d, A7d, A3d e A2d) e aquelas com as cales menos maturadas (A2h, A1h e A10m).



Figura 4.12 – Influência da maturação da cal na absorção de água das argamassas com 7 dias de idade.

O gráfico da Figura 4.13 mostra um comportamento semelhante ao apresentado pelas argamassas com 28 dias de cura, com um pequeno acréscimo na absorção de água com o aumento do tempo de maturação da cal.

A influência do tempo de maturação da cal na absorção de água, para as argamassas com cura de 28 dias, foi verificada através da comparação múltipla de médias com 95% de confiança. O teste de Duncan mostrou que existe diferença significativa na absorção de água entre todas as argamassas, quando comparadas uma a uma, com exceção das argamassas: A28d e A14d; A14d e A1d; A3d e A1d; e ainda A1h e A10m.



Figura 4.13 – Influência da maturação da cal na absorção de água das argamassas com 28 dias de idade.

A Figura 4.14 mostra a evolução da absorção de água com o tempo de maturação da cal para as argamassas curadas por 60 dias, com comportamento semelhante ao das demais argamassas, ou seja, apresentaram um acréscimo na absorção com o aumento do tempo de maturação da cal.

Através da comparação múltipla de médias, com 95% de confiança, demonstrou-se que o tempo de maturação da cal influencia na absorção de água das argamassas. Assim, o teste de Duncan mostrou que existe diferença significativa entre as absorções de água de todas as argamassas, comparadas uma a uma, com exceção das argamassas: A7d e A14d; A7d e A28d; A28d e A1d; A28d e A3d; A28d e A14d; A14-A1d; A14d e 3d; A3d e A1d; e A1h e A10m.



Figura 4.14 – Influência da maturação da cal na absorção de água das argamassas com 60 dias de idade.

4.4 TAXA DE CARBONATAÇÃO

Os valores médios dos resultados dos ensaios de taxa de carbonatação são apresentados na Tabela 4.4, a partir dos quais estudou-se a influência do tempo de maturação da cal.

Cura (dias)	A10m	A2h	Ald	A14d	A28d
0	0	0	0	0	0
3	0,495	1,445	3,019	5,962	4,671
6	0,273	1,081	3,562	5,830	4,845
9	0,137	0,951	3,346	5,749	4,557
12	0,092	1,063	3,585	5,882	4,766

Tabela 4.4 – Valores médios de variação de massa (% em relação à massa inicial seca)

Com os dados obtidos nos ensaios foi traçado o gráfico da Figura 4.15, que mostra a evolução da variação de massa dos corpos de prova com o tempo de cura em CO_2 e com o tempo de maturação da cal. Através deste gráfico, pode-se observar que quanto maior o tempo de maturação da cal maior é o aumento de massa das argamassas.



Figura 4.15 – Influência dos tempos de cura das argamassas e de maturação da cal na variação de massa dos CPs

O gráfico da Figura 4.16 mostra a evolução da variação de massa dos corpos de prova com o tempo de maturação da cal e com o tempo de cura em ambiente saturado em CO₂. Nota-se, ainda, que a massa dos corpos de prova estabilizam após 4 dias de cura, significando que processo de carbonatação terminou.

Através da análise estatística por comparação múltipla de médias, com 95% de confiança, verificou-se que o tempo de maturação da cal influenciou na taxa de carbonatação das argamassas, enquanto o tempo de cura não apresentou influência na variação de massa dos corpos de prova. Comparando os valores da taxa de carbonatação entre si, pelo teste de Duncan, mostrou-se que existe diferença significativa entre todas as taxas de carbonatação, com exceção das argamassas: A14d e A28d; A28d e A1d; A2h e A10m e; A1d e A2h, sendo que estas últimas não apresentaram diferença somente aos 3 dias de idade.

O aumento de massa com o aumento do tempo de maturação mostra a capacidade da cal em reter mais água devido à maior quantidade e/ou menores dimensões dos cristais de hidróxidos, conforme comentado por Hansen et al (1999).



Figura 4.16 – Influência do tempo de maturação da cal na taxa de carbonatação das argamassas com cura de 3 dias em ambiente saturado em CO₂.

4.5 PROFUNDIDADE DE CARBONATAÇÃO

A Figura 4.17 mostra uma foto comparativa entre as profundidades de carbonatação em corpos de prova de argamassa curados em ambiente de laboratório durante 120 dias. Pode-se observar que aumentando-se o tempo de maturação da cal, aumenta-se a profundidade de carbonatação no corpo de prova. Tal fenômeno pode ser explicado pela diferença entre os tamanhos dos cristais dos hidróxidos formados. Sabe-se, segundo Hansen et al. (1999), que os cristais dos hidróxidos tendem a diminuir de tamanho à medida que a cal vai maturando, ou seja, como os cristais são menores, a superfície específica deve ser maior, o que facilita a carbonatação.



Figura 4.17 – Profundidade de carbonatação das argamassas.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Através da análise de duas amostras de cal, com 3 (CH3d) e 120 dias de maturação (CH120d), observou-se a formação de muitos cristais bem definidos de hidróxido de cálcio (forma hexagonal), como mostra o espectro EDAX da Figura 4.18, na cal CH120d, o que não ocorreu na cal CH3d, como pode ser observado nas Figuras 4.19 e 4.20. Assim, quanto menor e de formas mais definidas forem os cristais formados na hidratação da cal, melhor será a sua qualidade.



Figura 4.18 – Espectro EDAX de um cristal de hidróxido de cálcio



(a)



Figura 4.19 – Fotos da cal CH120d obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.



(a)



Figura 4.20 – Fotos da cal CH3d obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 CONCLUSÕES

De maneira geral, os resultados obtidos no presente estudo atingiram os objetivos propostos, levando às conclusões aqui apresentadas.

Com relação à influência do tempo de maturação da cal virgem na formação dos hidróxidos de cálcio e magnésio, foi constatado que quanto maior o período de maturação, maior é a qualidade da cal hidratada, uma vez que, através da análise de imagens no microscópio eletrônico de varredura, ao comparar-se uma cal maturada por 3 dias com outra com 120 dias de maturação, observou-se, na cal de 120 dias, a existência de diversos cristais bem formados de hidróxido de cálcio, enquanto a cal de 3 dias apresentava somente aglomerados de hidróxidos de cálcio e de magnésio.

A partir da quantificação dos óxidos e hidróxidos, utilizando as técnicas de análise térmica e difração de raios-X semi-quantitativa, conclui-se que o óxido de cálcio, que reage rapidamente com a água, hidrata-se ainda no período de extinção, enquanto o óxido de magnésio, conforme indica a literatura pesquisada, reage lentamente com a água, completando a sua hidratação entre 8 horas e 28 dias de maturação.

Ao comparar os resultados obtidos para as quantidades das fases em cada amostra de cal com os valores de absorção de água por imersão, nota-se que a maturação da cal influi em tal propriedade, de modo que as argamassas confeccionadas com as cales de hidratação incompleta apresentaram valores de absorção de água inferiores aos obtidos para as argamassas com cal completamente hidratada. Tal aumento na absorção de água ocorreu, provavelmente, devido à capacidade das cales mais maturadas reterem maior quantidade de água, que, por sua vez, segundo Hansen et al. (1999), se deve à maior quantidade e/ou menores dimensões dos cristais dos hidróxido formados.

Isto também explica o aumento de massa observado na avaliação da taxa de carbonatação em função do aumento do tempo de maturação da cal.

Com relação aos métodos utilizados para a quantificação das fases componentes das cales, é válido lembrar a importância da utilização de diferentes métodos, possibilitando a realização de comparações entre os resultados e ainda avaliando o potencial de cada método às finalidades desejadas.

Assim, para o acompanhamento da hidratação dos óxidos, os dois métodos utilizados mostraram-se adequados, porém, deve-se ressaltar que a difração de raios-X semiquantitativa, além de fornecer dados sobre os óxidos, é um método mais preciso.

Ainda, com relação aos métodos de quantificação das fases, recomenda-se, ao utilizar a difração de raios-X semi-quantitativa, que seus resultados sejam analisados através das áreas dos picos, pois tal método de análise mostrou-se mais preciso e confiável, quando comparado com a análise através das intensidades dos picos.

É válido enfatizar que ao contrário do que menciona Guimarães (1997), o óxido de magnésio não necessitou de pressão e temperatura altas no hidratador para a sua completa hidratação.

Finalmente, é válido enfatizar a importância da maturação da cal – virgem e hidratada –, tendo esta se mostrado necessária para a completa hidratação da cal, prática esta que reduziria a ocorrência de manifestações patológicas nos revestimentos de argamassa. Além disso, recomenda-se maturar a cal por um período mínimo de 8 horas, de maneira a garantir uma hidratação mínima aceitável dos óxidos presentes na cal.

5.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De maneira a dar continuidade aos estudos sobre os efeitos da maturação da cal sugere-se:

- Verificar a influência do tempo de maturação da cal nas argamassas de revestimento aplicadas em diferentes substratos;
- Estudo da retração plástica de argamassas confeccionadas com cales de diferentes idades de maturação;
- Estudo das propriedades no estado fresco e endurecido de argamassas mistas de cimento e cal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Cal virgem determinação do resíduo de extinção. São Paulo: NBR 6472/85, 1985.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Execução de revestimentos de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Procedimento. São Paulo: NBR 7200/98, 1998
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Assentamento de azulejos – Procedimento. São Paulo: NBR 8214/83, 1983
- 4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cal virgem determinação do tempo extinção*. São Paulo: NBR 10791/89, 1989.
- CANOVA, J. A. Estudo e análise das propriedades da argamassa de cal e areia suprimida a água da mistura após maturação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Florianópolis, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2002.
- CHUNG, F. H. Quantitative interpretation of X-rays diffraction of patterns mixtures.
 Matrix flushing method for quantitative multicomponent analysis. Journal of Cristallography, 7, p. 519-525, 1974.
- CINCOTTO, M. A. A Cal na Patologia das Argamassas. 1.ed. São Paulo, Associação Brasileira dos Produtores de Cal, 1985.

- CINCOTTO, M. A. Estudo da composição química da cal hidratada produzida no estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado em Ciências, São Paulo: Escola Politécnica da USP, 1977.
- DHEILLY, R. M., BOUGUERRA, A., BEAUDOIN, B., TUDO, J., QUENEUDEC, M. Hydromagnesite development in magnesian lime mortars. Materials Science and Engineering A268, p. 127-131, 1999.
- ESCALANTE- GARCIA, J. I., SHARP, J. H.. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part 1, neat cements. Cement and Concrete Research, Vol.28, N
 ^o 9, p. 1245-1257, 1998.
- GUIMARÃES, J. E. P. A cal Fundamentos e aplicações na construção civil. Editora Pini, São Paulo, 1997.
- HANSEN, E. F.; TAGLE, A.; ERDER, E.; BARON, S.; CONNELL, S.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; VAN BALEN, K.. Effect o ageing on lime putty. Em Historic Mortars: Characteristics and Tests, Proc. of Int. RILEM Workshop (Pro 12) Edited by P. Bartos, C. Groot, J.J. Hughes, Paisley- Scotland, 12-14th. may 1999., p. 197-206, 459 pp.
- MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; PUERTAS, F.; BLANCO VARELA, M. T. Carbonation process and properties of a new lime mortar with added sepiolite. Cement and Concrete Research, Vol. 25, Nº 1, p. 39-50, 1995.
- 14. RAGO, F.; CINCOTTO, M. A. Influência do tipo de cal hidratada na reologia de pastas. São Paulo. EPUSP, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, BT/PCC/233. 1998.
- 15. SILVA, D. A. Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura e nas propriedades de pastas de cimento Portland. Tese de doutorado, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

16. SIQUEIRA, N. M. Influência da fração carbonática da cal hidratada no desempenho de revestimentos em argamassas inorgânicas. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, CPECC, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1995.


Anexo A: Dados referentes às análises térmicas





Figura A.2 – Curvas DTA e TG da cal após a extinção



Figura A.3 - Curvas DTA e TG da cal com 1 hora de maturação



Figura A.4 - Curvas DTA e TG da cal com 2 horas de maturação



Figura A.5 - Curvas DTA e TG da cal com 1 dia de maturação



Figura A.6 - Curvas DTA e TG da cal com 3 dias de maturação



Figura A.7 - Curvas DTA e TG da cal com 7 dias de maturação



Figura A.8 - Curvas DTA e TG da cal com 14 dias de maturação



Figura A.9 - Curvas DTA e TG da cal com 28 dias de maturação

Tabela A.1 – Temperaturas de decomposição térmica dos hidróxidos de cálcio e de magnésio e do carbonato de cálcio

Tipo	Dissociaçã	o Mg(OH) ₂	Dissociaçã	o Ca(OH) ₂	Dissociaç	ão CaCO ₃
de cal	T. inicial	T. final	T. inicial	T. final	T. inicial	T. final
CV	-	-	329,1	436,6	623,8	792
CH10m	266,9	363,3	393	492,3	604,5	770,2
CH 1h	335,8	386	390,7	536,1	622,6	780
CH 2h	335,3	371	396,4	465,7	608,9	716
CH 1d	348,9	386,5	409,1	473,5	610,2	751,6
CH 3d	340,5	387,4	406	471,2	605,4	734,9
CH 7d	333,1	396,8	429,9	483,4	615,8	778,3
CH 14d	347,7	397,1	427	478,7	599	737,7
CH 28d	341,1	396,2	423,6	457,2	584,1	732,2

Tino	Pero (% r	das de mass nassa inicia	sa 1)	Perda total de	Perda ao	P (% 1	erda de mass massa calcina	a 1da)	Quantidades das fases		
de cal	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	massa (% massa inicial)	(% massa calcinada)	PMMH(%)	PMCH(%)	PMCC(%)	MH(%)	CH(%)	CC(%)
CV	0,00	1,44	5,29	6,72	7,21	0,00	1,54	5,67	0,00	6,35	12,86
CH10m	1,58	11,97	5,38	18,93	23,35	1,95	14,77	6,63	6,32	60,84	15,06
CH 1h	3,38	11,58	3,90	18,87	23,26	4,17	14,28	4,81	13,51	58,83	10,91
CH 2h	3,18	8,91	2,18	14,27	16,65	3,71	10,39	2,55	12,03	42,82	5,78
CH 1d	8,30	9,82	3,51	21,63	27,60	10,59	12,53	4,47	34,32	51,64	10,15
CH 3d	8,75	8,80	4,65	22,20	28,53	11,25	11,30	5,98	36,44	46,58	13,56
CH 7d	9,89	9,59	3,85	23,32	30,41	12,89	12,50	5,02	41,77	51,50	11,40
CH 14d	10,73	10,42	4,42	25,57	34,35	14,41	14,01	5,94	46,69	57,70	13,48
CH 28d	10,51	10,15	2,49	23,15	30,12	13,68	13,20	3,24	44,32	54,39	7,35

Tabela A.2 – Dados referentes aos cálculos das quantidades dos hidróxidos de cálcio e de magnésio e do carbonato de cálcio



Anexo B – Dados referentes aos ensaios de difração de raios-X

Figura B.1 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal virgem CV 1



Figura B.2 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal virgem CV 2



Figura B.3 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal virgem CV 3



Figura B.4 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal extinta CH10m 1



Figura B.5 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal extinta CH10m 2



Figura B.6 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH1h 1



Figura B.7 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH1h 2



Figura B.8 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH2h 1



Figura B.9 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH2h 2



Figura B.10 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH8h 1



Figura B.11 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH8h 2



Figura B.12 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH1d 1



Figura B.13 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH1d 2



Figura B.14 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH3d 1



Figura B.15 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH3d 2



Figura B.16 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH7d 1



Figura B.17 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH7d 2



Figura B.18 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH14d 1



Figura B.19 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH14d 2



Figura B.20 - Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH28d 1



Figura B.21 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH28d 2



Figura B.22 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH28d 3



Figura B.23 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH28d 4



Figura B.24 – Diagrama de difração de raios-X da amostra de cal maturada CH28d 5

Tipo de cal	X _c	I _{CaO} 2,4	I _C 2,55	X _{CaO}	\mathbf{X}_{cal}	X^{\prime}_{CaO}	PF _{am}	X'' _{CaO}	Médias
CV 1	14,29	14249	1857	38,27	85,71	44,65		47,87	
CV 2	14,41	885	98	45,42	85,59	53,07	7,21	56,89	47,52
CV 3	14,41	828	138	30,18	85,59	35,26		37,80	
CH10m 1	14,94	104	1951	0,28	85,06	0,33	23 35	0,40	0.41
CH10m 2	14,94	115	2042	0,29	85,06	0,35	25,55	0,43	0,41
CH1h 1	14,46	0	2065	0,00	85,54	0,00	23.26	0,00	0.00
CH1h 2	14,46	0	2050	0,00	85,54	0,00	25,20	0,00	0,00
CH2h 1	14,29	0	1983	0,00	85,71	0,00	16.65	0,00	0.00
CH2h 2	14,29	0	2103	0,00	85,71	0,00	10,05	0,00	0,00
CH8h 1	14,34	0	145	0,00	85,66	0,00	22.64	0,00	0.00
CH8h 2	14,34	0	149	0,00	85,66	0,00	22,04	0,00	0,00
CH1d 1	14,3	0	127	0,00	85,7	0,00	27.6	0,00	0.00
CH1d 2	14,3	0	131	0,00	85,7	0,00	27,0	0,00	0,00
CH3d 1	14,79	0	120	0,00	85,21	0,00	28 53	0,00	0.00
CH3d 2	14,79	0	144	0,00	85,21	0,00	20,33	0,00	0,00
CH7d 1	14,29	0	1944	0,00	85,71	0,00	30.41	0,00	0.00
CH7d 2	14,29	0	2037	0,00	85,71	0,00	50,41	0,00	0,00
CH14d 1	14,37	0	123	0,00	85,63	0,00	34 35	0,00	0.00
CH14d 2	14,37	0	148	0,00	85,63	0,00	54,55	0,00	0,00
CH28d 1	19,98	0	189	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 2	19,98	0	187	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 3	14,29	0	1820	0,00	85,71	0,00	30,12	0,00	0,00
CH28d 4	14,27	0	104	0,00	85,73	0,00		0,00	
CH28d 5	14,27	0	126	0,00	85,73	0,00		0,00	

Tabela B.1 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de óxido de cálcio através da intensidade dos picos

Tipo de cal	X _C	I _{MgO} 2,43	I _C 2,55	X_{MgO}	\mathbf{X}_{cal}	X^{\prime}_{MgO}	PF _{am}	X" _{MgO}	Médias
CV 1	14,29	857	1857	38,79	85,71	45,26		48,52	
CV 2	14,41	50	98	43,25	85,59	50,53	7,21	54,17	49,62
CV 3	14,41	60	138	36,85	85,59	43,06		46,16	
CH10m 1	14,94	607	1951	27,34	85,06	32,14	23 35	39,65	40.02
CH10m 2	14,94	647	2042	27,85	85,06	32,74	23,33	40,38	40,02
CH1h 1	14,46	499	2065	20,55	85,54	24,03	23.26	29,62	30.74
CH1h 2	14,46	533	2050	22,12	85,54	25,85	23,20	31,87	50,74
CH2h 1	14,29	520	1983	22,04	85,71	25,72	16.65	30,00	30.01
CH2h 2	14,29	552	2103	22,06	85,71	25,74	10,05	30,03	50,01
CH8h 1	14,34	11	145	6,40	85,66	7,47	22.64	9,16	8 81
CH8h 2	14,34	11	157	5,91	85,66	6,90	22,04	8,46	0,01
CH1d 1	14,3	0	127	0,00	85,7	0,00	27.6	0,00	0.00
CH1d 2	14,3	0	131	0,00	85,7	0,00	27,0	0,00	0,00
CH3d 1	14,79	0	120	0,00	85,21	0,00	28 53	0,00	0.00
CH3d 2	14,79	0	144	0,00	85,21	0,00	20,33	0,00	0,00
CH7d 1	14,29	0	1944	0,00	85,71	0,00	30.41	0,00	0.00
CH7d 2	14,29	0	2037	0,00	85,71	0,00	50,41	0,00	0,00
CH14d 1	14,37	0	123	0,00	85,63	0,00	3/ 35	0,00	0.00
CH14d 2	14,37	0	148	0,00	85,63	0,00	54,55	0,00	0,00
CH28d 1	19,98	0	189	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 2	19,98	0	187	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 3	14,29	0	1820	0,00	85,71	0,00	30,12	0,00	0,00
CH28d 4	14,27	0	104	0,00	85,73	0,00		0,00	
CH28d 5	14,27	0	126	0,00	85,73	0,00		0,00	

Tabela B.2 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de óxido de magnésio através da intensidade dos picos

Tipo de cal	X _C	I _{CH} 2,63	I _C 2,55	X _{CH}	X _{cal}	X' _{CH}	PF _{am}	Х"сн	Médias
CV 1	14,29	445	1857	2,57	85,71	3,00		3,22	
CV 2	14,41	26	98	2,87	85,59	3,36	7,21	3,60	3,03
CV 3	14,41	23	138	1,81	85,59	2,11		2,26	
CH10m 1	14,94	9605	1951	55,30	85,06	65,02	23 35	80,20	80.12
CH10m 2	14,94	10035	2042	55,20	85,06	64,90	25,55	80,05	00,12
CH1h 1	14,46	11566	2065	60,89	85,54	71,19	23.26	87,75	88.12
CH1h 2	14,46	11579	2050	61,41	85,54	71,79	25,20	88,49	00,12
CH2h 1	14,29	11433	1983	61,95	85,71	72,27	16.65	84,31	81.05
CH2h 2	14,29	11189	2103	57,17	85,71	66,70	10,05	77,80	81,05
CH8h 1	14,34	714	145	53,09	85,66	61,98	22.64	76,01	76.96
CH8h 2	14,34	752	149	54,42	85,66	63,53	22,04	77,91	70,90
CH1d 1	14,3	701	127	59,35	85,7	69,25	27.6	88,36	85.00
CH1d 2	14,3	668	131	54,83	85,7	63,97	27,0	81,63	85,00
CH3d 1	14,79	647	120	59,96	85,21	70,36	28.53	90,44	87.38
CH3d 2	14,79	638	144	49,27	85,21	57,82	28,33	74,32	82,38
CH7d 1	14,29	11426	1944	63,15	85,71	73,68	30.41	96,09	01 50
CH7d 2	14,29	10852	2037	57,24	85,71	66,78	30,41	87,09	91,39
CH14d 1	14,37	629	123	55,25	85,63	64,52	34 35	86,69	82.35
CH14d 2	14,37	681	148	49,72	85,63	58,06	54,55	78,00	62,55
CH28d 1	19,98	669	189	53,18	80,02	66,45		86,47	
CH28d 2	19,98	661	187	53,10	80,02	66,36		86,35	
CH28d 3	14,29	10777	1820	63,62	85,71	74,23	30,12	96,59	92,28
CH28d 4	14,27	651	104	67,16	85,73	78,34		101,94	
CH28d 5	14,27	697	126	59,35	85,73	69,23		90,08	

Tabela B.3 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de hidróxido de cálcio através da intensidade dos picos

Tipo de cal	X _C	I _{MH} 2,36	I _C 2,55	\mathbf{X}_{MH}	\mathbf{X}_{cal}	X' _{MH}	PF _{am}	X" _{MH}	Médias
CV 1	14,29	870	1857	5,49	85,71	6,41		6,87	
CV 2	14,41	64	98	7,72	85,59	9,02	7,21	9,67	7,69
CV 3	14,41	61	138	5,23	85,59	6,11		6,55	
CH10m 1	14,94	982	1951	6,17	85,06	7,25	23 35	8,95	8 78
CH10m 2	14,94	989	2042	5,94	85,06	6,98	25,55	8,61	0,70
CH1h 1	14,46	2192	2065	12,59	85,54	14,72	23.26	18,14	18 77
CH1h 2	14,46	2326	2050	13,46	85,54	15,73	25,20	19,39	10,77
CH2h 1	14,29	2434	1983	14,39	85,71	16,79	16.65	19,58	18 52
CH2h 2	14,29	2300	2103	12,82	85,71	14,96	10,05	17,45	10,52
CH8h 1	14,34	359	145	29,13	85,66	34,00	22.64	41,70	40.80
CH8h 2	14,34	353	149	27,87	85,66	32,54	22,04	39,90	40,80
CH1d 1	14,3	392	127	36,21	85,7	42,25	27.6	53,91	53.09
CH1d 2	14,3	392	131	35,10	85,7	40,96	27,0	52,27	55,07
CH3d 1	14,79	370	120	37,41	85,21	43,90	28 53	56,43	52 11
CH3d 2	14,79	376	144	31,68	85,21	37,18	28,55	47,79	52,11
CH7d 1	14,29	5767	1944	34,78	85,71	40,57	30.41	52,91	52.06
CH7d 2	14,29	5848	2037	33,65	85,71	39,27	50,41	51,21	52,00
CH14d 1	14,37	377	123	36,13	85,63	42,20	34 35	56,69	50.71
CH14d 2	14,37	358	148	28,52	85,63	33,30	54,55	44,74	50,71
CH28d 1	19,98	376	189	32,61	80,02	40,75		53,02	
CH28d 2	19,98	382	187	33,48	80,02	41,84		54,45	
CH28d 3	14,29	5610	1820	36,13	85,71	42,16	30,12	54,86	57,07
CH28d 4	14,27	408	104	45,92	85,73	53,57		69,70	
CH28d 5	14,27	378	126	35,12	85,73	40,96		53,30	

Tabela B.4 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de hidróxido de magnésio através da intensidade dos picos

Tipo de cal	X _C	I _{CC} 3,03	I _C 3,48	X _{CC}	\mathbf{X}_{cal}	X' _{CC}	PF _{am}	X" _{CC}	Médias
CV 1	14,29	1641	1083	5,85	85,71	6,83		7,32	
CV 2	14,41	82	53	6,03	85,59	7,04	7,21	7,55	7,29
CV 3	14,41	89	62	5,59	85,59	6,53		7,00	
CH10m 1	14,94	987	1205	3,31	85,06	3,89	23.35	4,80	1 98
CH10m 2	14,94	1124	1275	3,56	85,06	4,18	25,55	5,16	4,70
CH1h 1	14,46	1129	1248	3,54	85,54	4,13	23.26	5,09	5.03
CH1h 2	14,46	1164	1322	3,44	85,54	4,02	25,20	4,96	5,05
CH2h 1	14,29	1132	1284	3,40	85,71	3,97	16.65	4,63	1.46
CH2h 2	14,29	1031	1267	3,14	85,71	3,67	10,05	4,28	4,40
CH8h 1	14,34	69	64	4,18	85,66	4,88	22.64	5,98	6.18
CH8h 2	14,34	69	60	4,46	85,66	5,20	22,04	6,38	0,10
CH1d 1	14,3	58	59	3,80	85,7	4,43	27.6	5,66	5 58
CH1d 2	14,3	64	67	3,69	85,7	4,31	27,0	5,50	5,50
CH3d 1	14,79	59	64	3,69	85,21	4,32	28 53	5,56	5 42
CH3d 2	14,79	70	80	3,50	85,21	4,10	28,55	5,28	5,42
CH7d 1	14,29	1144	1199	3,68	85,71	4,30	30.41	5,61	5 80
CH7d 2	14,29	1264	1204	4,05	85,71	4,73	50,41	6,17	5,67
CH14d 1	14,37	76	58	5,09	85,63	5,94	3/ 35	7,98	6.81
CH14d 2	14,37	75	81	3,60	85,63	4,20	54,55	5,64	0,01
CH28d 1	19,98	41	89	2,49	80,02	3,11		4,05	
CH28d 2	19,98	44	99	2,40	80,02	3,00		3,90	
CH28d 3	14,29	1315	1062	4,78	85,71	5,58	30,12	7,26	4,86
CH28d 4	14,27	48	70	2,64	85,73	3,08		4,01	
CH28d 5	14,27	52	60	3,34	85,73	3,90		5,07	

Tabela B.5 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de carbonato de cálcio através da intensidade dos picos

Tipo de cal	X _c	A_{CaO} 2,4	A _C 2,55	X _{CaO}	X _{cal}	X' _{CaO}	PF _{am}	X" _{CaO}	Médias
CV 1	14,29	588	89	26,16	85,71	30,52		32,72	
CV 2	14,41	2135	242	35,35	85,59	41,30	7,21	44,28	45,75
CV 3	14,41	2517	209	48,10	85,59	56,20		60,25	
CH10m 1	14,94	0	64	0,00	85,06	0,00	22.25	0,00	0.00
CH10m 2	14,94	0	71	0,00	85,06	0,00	25,55	0,00	0,00
CH1h 1	14,46	0	82	0,00	85,54	0,00	23.26	0,00	0.00
CH1h 2	14,46	0	85	0,00	85,54	0,00	25,20	0,00	0,00
CH2h 1	14,29	0	87	0,00	85,71	0,00	16.65	0,00	0.00
CH2h 2	14,29	0	62	0,00	85,71	0,00	10,05	0,00	0,00
CH8h 1	14,34	0	259	0,00	85,66	0,00	22.64	0,00	0.00
CH8h 2	14,34	0	319	0,00	85,66	0,00	22,04	0,00	0,00
CH1d 1	14,3	0	299	0,00	85,7	0,00	27.6	0,00	0.00
CH1d 2	14,3	0	253	0,00	85,7	0,00	27,0	0,00	0,00
CH3d 1	14,79	0	246	0,00	85,21	0,00	28.52	0,00	0.00
CH3d 2	14,79	0	242	0,00	85,21	0,00	28,55	0,00	0,00
CH7d 1	14,29	0	68	0,00	85,71	0,00	30.41	0,00	0.00
CH7d 2	14,29	0	88	0,00	85,71	0,00	50,41	0,00	0,00
CH14d 1	14,37	0	359	0,00	85,63	0,00	24.25	0,00	0.00
CH14d 2	14,37	0	376	0,00	85,63	0,00	54,55	0,00	0,00
CH28d 1	19,98	0	387	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 2	19,98	0	301	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 3	14,29	0	65	0,00	85,71	0,00	30,12	0,00	0,00
CH28d 4	14,27	0	370	0,00	85,73	0,00		0,00	
CH28d 5	14,27	0	343	0,00	85,73	0,00		0,00	

Tabela B.6 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de óxido de cálcio através da área dos picos

Tipo de cal	X _C	A _{MgO} 2,11	A _C 2,08	X_{MgO}	X _{cal}	X'_{MgO}	PF _{am}	X" _{MgO}	Médias
CV 1	14,29	490	59	37,79	85,71	44,09		47,27	
CV 2	14,41	1723	178	44,53	85,59	52,02	7,21	55,77	41,18
CV 3	14,41	1227	345	16,37	85,59	19,12		20,50	
CH10m 1	14,94	289	55	25,02	85,06	29,42	23.35	36,29	37.85
CH10m 2	14,94	287	50	27,18	85,06	31,96	25,55	39,42	57,85
CH1h 1	14,46	261	60	20,06	85,54	23,45	23.26	28,90	28 59
CH1h 2	14,46	272	64	19,62	85,54	22,93	25,20	28,27	20,37
CH2h 1	14,29	277	60	21,25	85,71	24,80	16.65	28,93	26.70
CH2h 2	14,29	228	58	17,98	85,71	20,98	10,05	24,47	20,70
CH8h 1	14,34	224	373	2,76	85,66	3,22	22.64	3,95	3 51
CH8h 2	14,34	193	414	2,14	85,66	2,50	22,04	3,07	5,51
CH1d 1	14,3	239	419	2,61	85,7	3,04	27.6	3,88	3 76
CH1d 2	14,3	150	280	2,45	85,7	2,86	27,0	3,65	5,70
CH3d 1	14,79	141	331	2,01	85,21	2,36	28.52	3,03	2 77
CH3d 2	14,79	154	438	1,66	85,21	1,95	28,33	2,51	2,77
CH7d 1	14,29	27	71	1,72	85,71	2,01	20.41	2,62	2 27
CH7d 2	14,29	19	62	1,40	85,71	1,63	30,41	2,13	2,37
CH14d 1	14,37	71	295	1,11	85,63	1,29	24 25	1,74	2.02
CH14d 2	14,37	111	342	1,49	85,63	1,74	54,55	2,33	2,03
CH28d 1	19,98	0	575	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 2	19,98	0	664	0,00	80,02	0,00		0,00	
CH28d 3	14,29	0	57	0,00	85,71	0,00	30,12	0,00	0,00
CH28d 4	14,27	0	302	0,00	85,73	0,00		0,00	
CH28d 5	14,27	0	238	0,00	85,73	0,00		0,00	

Tabela B.7 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de óxido de magnésio através da área dos picos

Tipo de cal	X _C	A _{CH} 2,63	A _C 2,55	X _{CH}	\mathbf{X}_{cal}	X' _{CH}	PF _{am}	Х"сн	Médias
CV 1	14,29	90	89	4,26	85,71	4,97		5,33	
CV 2	14,41	122	242	2,16	85,59	2,52	7,21	2,70	3,02
CV 3	14,41	40	209	0,82	85,59	0,96		1,03	
CH10m 1	14,94	548	64	37,81	85,06	44,45	23.35	54,83	53.24
CH10m 2	14,94	570	71	35,62	85,06	41,87	25,55	51,65	33,24
CH1h 1	14,46	598	82	31,47	85,54	36,79	23.26	45,34	47.02
CH1h 2	14,46	668	85	33,80	85,54	39,51	25,20	48,70	47,02
CH2h 1	14,29	670	87	32,68	85,71	38,13	16.65	44,47	52.64
CH2h 2	14,29	650	62	44,67	85,71	52,12	10,05	60,80	52,04
CH8h 1	14,34	2238	259	36,71	85,66	42,85	22.64	52,56	18 65
CH8h 2	14,34	2344	319	31,26	85,66	36,49	22,04	44,75	48,05
CH1d 1	14,3	2019	299	28,68	85,7	33,47	27.6	42,70	45 51
CH1d 2	14,3	1934	253	32,45	85,7	37,87	27,0	48,32	45,51
CH3d 1	14,79	2135	256	36,55	85,21	42,90	28.53	55,13	54.85
CH3d 2	14,79	1993	242	36,17	85,21	42,45	28,55	54,56	54,85
CH7d 1	14,29	693	78	37,70	85,71	43,98	30.41	57,35	53 20
CH7d 2	14,29	667	88	32,23	85,71	37,61	50,41	49,05	55,20
CH14d 1	14,37	2717	349	33,19	85,63	38,76	24.25	52,08	52 57
CH14d 2	14,37	2825	356	33,82	85,63	39,50	54,55	53,07	52,57
CH28d 1	19,98	2322	387	35,56	80,02	44,44		57,82	
CH28d 2	19,98	2195	301	43,17	80,02	53,95		70,20	
CH28d 3	14,29	640	65	41,89	85,71	48,88	30,12	63,60	54,92
CH28d 4	14,27	2272	370	26,00	85,73	30,33		39,46	
CH28d 5	14,27	2323	343	28,66	85,73	33,43		43,49	

Tabela B.8 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de hidróxido de cálcio através da área dos picos

Tipo de cal	X _C	A _{MH} 2,36	A _C 2,55	X_{MH}	X _{cal}	X' _{MH}	PF _{am}	X" _{MH}	Médias
CV 1	14,29	54	89	2,50	85,71	2,92		3,13	
CV 2	14,41	179	242	3,07	85,59	3,59	7,21	3,85	2,84
CV 3	14,41	62	209	1,23	85,59	1,44		1,54	
CH10m 1	14,94	56	64	3,74	85,06	4,40	23.35	5,43	5.00
CH10m 2	14,94	54	71	3,27	85,06	3,85	25,55	4,74	5,05
CH1h 1	14,46	179	82	9,12	85,54	10,66	23.26	13,14	11 28
CH1h 2	14,46	133	85	6,54	85,54	7,65	25,20	9,42	11,20
CH2h 1	14,29	216	87	10,19	85,71	11,88	16.65	13,86	1/ 85
CH2h 2	14,29	175	62	11,63	85,71	13,57	10,05	15,83	14,05
CH8h 1	14,34	1472	259	23,39	85,66	27,30	22.64	33,48	31.01
CH8h 2	14,34	1544	319	19,93	85,66	23,27	22,04	28,54	51,01
CH1d 1	14,3	1484	299	20,41	85,7	23,82	27.6	30,39	33 33
CH1d 2	14,3	1499	253	24,36	85,7	28,43	27,0	36,27	55,55
CH3d 1	14,79	1451	246	25,04	85,21	29,38	28 53	37,77	37 30
CH3d 2	14,79	1396	242	24,53	85,21	28,79	28,55	37,01	57,59
CH7d 1	14,29	510	68	30,79	85,71	35,92	20.41	46,84	30.10
CH7d 2	14,29	440	88	20,61	85,71	24,04	50,41	31,35	59,10
CH14d 1	14,37	1966	349	23,27	85,63	27,17	34 35	36,50	37 12
CH14d 2	14,37	2075	356	24,06	85,63	28,09	54,55	37,74	57,12
CH28d 1	19,98	1875	387	27,82	80,02	34,76		45,23	
CH28d 2	19,98	2097	301	39,94	80,02	49,92		64,95	
CH28d 3	14,29	430	65	27,23	85,71	31,77	30,12	41,34	42,62
CH28d 4	14,27	1675	370	18,56	85,73	21,65		28,17	
CH28d 5	14,27	1843	343	22,01	85,73	25,67		33,41	

Tabela B.9 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de hidróxido de magnésio através da área dos picos

Tipo de cal	X _C	A _{CC} 3,03	A _C 2,55	X _{CC}	X _{cal}	X'cc	PF _{am}	X" _{CC}	Médias
CV 1	14,29	128	89	7,33	85,71	8,56		9,17	
CV 2	14,41	371	242	7,92	85,59	9,25	7,21	9,92	9,74
CV 3	14,41	328	209	8,08	85,59	9,44		10,12	
CH10m 1	14,94	62	64	5,15	85,06	6,05	23 35	7,46	7 86
CH10m 2	14,94	76	71	5,69	85,06	6,69	25,55	8,25	7,00
CH1h 1	14,46	84	82	5,33	85,54	6,23	23.26	7,68	7 66
CH1h 2	14,46	87	85	5,31	85,54	6,20	25,20	7,65	7,00
CH2h 1	14,29	71	87	4,15	85,71	4,84	16.65	5,65	6.46
CH2h 2	14,29	64	62	5,34	85,71	6,23	10,05	7,27	0,40
CH8h 1	14,34	212	259	4,20	85,66	4,90	22.64	6,01	5 77
CH8h 2	14,34	240	319	3,86	85,66	4,50	22,04	5,52	5,77
CH1d 1	14,3	250	299	4,29	85,7	5,00	27.6	6,38	6.80
CH1d 2	14,3	239	253	4,84	85,7	5,65	27,0	7,21	0,00
CH3d 1	14,79	253	246	5,44	85,21	6,38	28 53	8,20	8 88
CH3d 2	14,79	290	242	6,34	85,21	7,44	20,33	9,56	0,00
CH7d 1	14,29	83	68	6,23	85,71	7,27	30.41	9,48	8 58
CH7d 2	14,29	87	88	5,05	85,71	5,89	50,41	7,68	0,00
CH14d 1	14,37	331	349	4,87	85,63	5,69	3/ 35	7,64	7 00
CH14d 2	14,37	369	356	5,32	85,63	6,21	54,55	8,35	7,99
CH28d 1	19,98	174	387	3,20	80,02	4,00		5,21	
CH28d 2	19,98	196	301	4,66	80,02	5,82		7,57	
CH28d 3	14,29	57	65	4,50	85,71	5,26	30,12	6,84	5,85
CH28d 4	14,27	219	370	3,02	85,73	3,53		4,59	
CH28d 5	14,27	223	343	3,32	85,73	3,87		5,04	

Tabela B.10 – Dados referentes ao cálculo das quantidades de carbonato de cálcio através da área dos picos

Argamassa	Cura	AA%	Média	C.V. (%)	
		14,367			
	7 dias	14,407	14,369	0,26	
		14,332			
-		13,504			
A10m	28 dias	13,724	13,688	1,23	
-		13,835			
		13,039			
	60 dias	12,906	12,830	1,99	
		12,546			
		14,751			
	7 dias	14,975	14,740	1,63	
		14,495			
		13,790		0,28	
Alh	28 dias	13,785	13,766		
		13,721			
-	60 dias	13,146	13,096		
		13,041		0,40	
		13,100		-	
		14.228		0,52	
	7 dias	14,376	14,298		
		14,290			
-		12,998		3,60 0,08	
A2h	28 dias	12,146	12,488		
-		12,321			
		12,283			
	60 dias	12,279	12,276		
		12,264			
		16,279			
A1d	7 dias	16,443	16,325	0,63	
		16,254			
		14,670			
	28 dias	14,572	14,593	0,47	
		14,538			
		14,005			
	60 dias	14,468	14,184	1,75	
		14 081			

Anexo C – Dados referentes aos ensaios de absorção de água por imersão

Tabela C.1 – Resultados obtidos nos ensaios de absorção de água por imersão

87

Argamassa	Cura	AA%	Média	C.V. (%)
	7 dias	17,438 16,442 16,812	16,897	2,98
A3d	28 dias	14,711 14,644 14,585	14,647	0,43
	60 dias	14,235 14,174 14,236	14,215	0,25
	7 dias	16,116 16,147 16,115	16,126	0,11
A7d	28 dias	16,255 16,793 16,711	16,586	1,75
	60 dias	14,755 15,064 15,203	15,007	1,53
	7 dias	16,243 16,315 16,335	16,298	0,30
A14d	28 dias	15,360 15,421 15,249	15,343	0,57
	60 dias	14,678 14,398 14,689	14,589	1,13
	7 dias	17,098 16,369 16,870	16,779	2,22
A28d	28 dias	15,298 15,815 15,560	15,558	1,66
	60 dias	14,663 14,714 14,499	14,625	0,77

Tabela C.1 – Continuação

	Id	ades de c	cura	Dif.		CONCLUSÃO	
Argamassas	7 dias	28 dias	60 dias	entre médias	Rk		
	Х		Х	1,54	0,45	há ≠	
A10m	Х	Х		0,68	0,36	há ≠	
		Х	Х	0,86	0,36	há ≠	
	Х		Х	1,64	0,36	há ≠	
A1h	Х	Х		0,97	0,29	há ≠	
		Х	Х	0,67	0,29	há ≠	
		Х	Х	2,14	0,40	há ≠	
Ald	X	Х		1,73	0,32	há ≠	
	Х		Х	0,41	0,32	há ≠	
		Х	Х	1,58	0,53	há ≠	
A7d	Х	Х		0,46	0,43	há ≠	
	Х		Х	1,12	0,43	há ≠	
	X		Х	1,71	0,28	há ≠	
A14d	Х	Х		0,95	0,22	há ≠	
		X	Х	0,75	0,22	há ≠	
	X		Х	2,15	0,68	há ≠	
A28d	Х	Х		1,22	0,54	há ≠	
		Х	X	0,93	0,54	há ≠	

Tabela C.2 – Teste de Duncan para a influência do tempo de cura na absorção de água por imersão

Argamassas comparadas				Dif.		~				
A10m	Alh	A2h	Ald	A3d	A7d	A14d	A28d	entre	Rk	CONCLUSÃO
7110111	7111	11211	7110	7150	/1/u	711-14	11200	médias		
		Х		Х				2,60	1,15	há ≠
Х				Х				2,53	1,08	há ≠
	Х			Х				2,16	1,04	há ≠
				Х		Х		0,77	0,99	não há ≠
				Х	Х			0,60	0,93	não há ≠
			Х	Х				0,57	0,83	não há ≠
				Х			Х	0,12	0,69	não há ≠
		Х					Х	2,48	1,08	há ≠
Х							Х	2,41	1,04	há ≠
	Х						Х	2,04	0,99	há ≠
					Х		Х	0,65	0,93	não há ≠
						Х	Х	0,48	0,83	não há ≠
			Х				Х	0,45	0,69	não há ≠
		Х	Х					2,03	1,04	há ≠
Х			Х					1,96	0,99	há ≠
	Х		Х					1,59	0,93	há ≠
			Х		Х			0,20	0,83	não há ≠
			Х			Х		0,03	0,69	não há ≠
		Х				Х		2,00	0,99	há ≠
Х						Х		1,93	0,93	há ≠
	Х					Х		1,56	0,83	há ≠
					Х	Х		0,17	0,69	não há ≠
		Х			Х			1,83	0,93	há ≠
X					Х			1,76	0,83	há ≠
	Х				Х			1,39	0,69	há ≠
	X	Х						0,44	0,83	não há ≠
X	Х							0,37	0,69	não há ≠
Х		Х						0,07	0,69	não há ≠

Tabela C.3 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na absorção de água por imersão das argamassas ensaiadas aos 7 dias

	Argamassas comparadas				Dif.					
A 10m	A 1h	A 21-	A 1 J	A 2 4	A 7 J	A 1 4 J	1001	entre	Rk	CONCLUSÃO
Alum	AIn	AZI	Ald	A3û	A/d	A140	A280	médias		
		Х			Х			4,10	1,06	há ≠
Х					Х			2,90	1,00	há ≠
	Х				Х			2,82	0,96	há ≠
			Х		Х			2,00	0,91	há ≠
				Х	Х			1,94	0,85	há ≠
					Х	Х		1,25	0,77	há ≠
					Х		Х	1,03	0,63	há ≠
		Х					Х	3,07	1,00	há ≠
Х							Х	1,87	0,96	há ≠
	Х						Х	1,79	0,91	há ≠
			Х				Х	0,97	0,85	há ≠
				Х			Х	0,91	0,77	há ≠
						Х	Х	0,22	0,63	não há ≠
		Х				Х		2,85	0,96	há ≠
Х						Х		1,65	0,91	há ≠
	Х					Х		1,57	0,85	há ≠
			Х			X		0,75	0,77	não há ≠
				Х		Х		0,69	0,63	há ≠
		Х		Х				2,16	0,91	há ≠
Х				Х				0,96	0,85	há ≠
	Х			Х				0,88	0,77	há ≠
			Х	Х				0,06	0,63	não há ≠
		Х	Х					2,10	0,85	há ≠
Х			Х					0,90	0,77	há ≠
	Х		Х					0,82	0,63	há ≠
	Х	Х						1,28	0,77	há ≠
Х	Х							0,08	0,63	não há ≠
X		Х						1,20	0,63	há ≠

Tabela C.4 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na absorção de água por imersão das argamassas ensaiadas aos 28 dias

Argamassas comparadas				Dif.						
A 10m	A 11a	A 71-	A 1 J	A 2 d	A 7 J	A 1 / J	1001	entre	Rk	CONCLUSÃO
AIUIII	AIII	AZII	Alu	Abu	A/u	A14u	A280	médias		
		Х			Х			2,73	0,79	há ≠
Х					Х			2,18	0,75	há ≠
	Х				Х			1,91	0,72	há ≠
			Х		Х			0,83	0,68	há ≠
				Х	Х			0,79	0,64	há ≠
					Х	Х		0,42	0,57	não há ≠
					Х		Х	0,38	0,47	não há ≠
		Х					Х	2,35	0,75	há ≠
Х							Х	1,80	0,72	há ≠
	Х						Х	1,53	0,68	há ≠
			Х				Х	0,45	0,64	não há ≠
				Х			Х	0,41	0,57	não há ≠
						Х	Х	0,04	0,47	não há ≠
		Х				Х		2,31	0,72	há ≠
Х						Х		1,76	0,68	há ≠
	Х					Х		1,49	0,64	há ≠
			Х			Х		0,41	0,57	não há ≠
				Х		Х		0,37	0,47	não há ≠
		Х		Х				1,94	0,68	há ≠
Х				Х				1,39	0,64	há ≠
	Х			Х				1,12	0,57	há ≠
			Х	Х				0,04	0,47	não há ≠
		Х	Х					1,90	0,64	há ≠
Х			Х					1,35	0,57	há ≠
	Х		Х					1,08	0,47	há ≠
	Х	Х						0,82	0,57	há ≠
Х	Х							0,27	0,47	não há ≠
X		Х						0,55	0,47	há ≠

Tabela C.5 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na absorção de água por imersão das argamassas ensaiadas aos 60 dias

Argamassa	Cura	TC%	Média	C.V. (%)	
		0,364			
	3 dias	0,525	0,495	24,02	
		0,596			
		0,238			
	6 dias	0,339	0,273	20,83	
A10m		0,243			
	0.1	0,135	0 127	10.02	
	9 dias	0,164	0,137	18,63	
		0,113			
	12 dias	0,102	0.002	22.42	
	12 ulas	0,103	0,092	22,42	
		0,068			
	3 dias	1,632	1 4 4 5	12.16	
		1,283	1,445	12,16	
		1,421		_	
	6 dias	1,342	1,081		
		1,050		22,73	
A2h		0,853			
	9 dias	1,099	0,951		
		0,958		15,94	
		0,796			
		1,211			
	12 dias	1,076	1,063	14,56	
		0,902			
		3,593			
	3 dias	2,166	3,019	24,96	
		3,298			
		2,960			
	6 dias	2,660	2,562	17,78	
A1d		2,065			
		3,792		1	
	9 dias	2,609	3,346	19,22	
		3,637		,	
		4,102			
	12 dias	2,719	3,585	21,04	
		3,935	-		
				<u> </u>	

Anexo D – Dados referentes aos ensaios de taxa de carbonatação
Tabela D.1 – Resultados obtidos nos ensaios de taxa de carbonatação

Argamassa	Cura	TC%	Média	C.V. (%)	
		5,336		9,55	
	3 dias	6,449	5,962		
		6,100			
		5,235			
	6 dias	6,400	3,763	23,60	
A 1 4 d		5,854			
A14u		5,162			
	9 dias	6,272	5,749	9,70	
		5,811			
		5,305		9,16	
	12 dias	6,373	5,882		
		5,967			
	3 dias	4,784		15,88	
		5,349	4,671		
		3,879			
		5,186		23,60	
	6 dias	5,508	4,845		
1284		3,842			
A28d		5,042			
	9 dias	5,066	4,557	18,88	
		3,564			
		5,123			
	12 dias	5,325	4,766	16,77	
		3,851			

Tabela D.1 – Continuação
Argamassas comparadas					Dif.		
A10m	A2h	A1d	A14d	A28d	entre médias	Rk	CONCLUSAO
			Х	Х	5,47	2,38	há ≠
		Х	Х		4,51	2,21	há ≠
	Х		Х		2,94	1,98	há ≠
Х			Х		1,33	1,61	não há ≠
		Х		Х	4,14	2,21	há ≠
	Х			Х	3,18	1,98	há ≠
Х				Х	1,61	1,61	não há ≠
	Х	Х			2,53	1,98	há ≠
Х		Х			1,57	1,61	não há ≠
Х	Х				0,96	1,61	não há ≠

Tabela D.2 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na taxa de carbonatação das argamassas aos 3 dias de cura em CO₂

Tabela D.3 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na taxa de carbonatação das argamassas aos 6 dias de cura em CO₂

Argamassas comparadas					Dif.		
A10m	A2h	Ald	A14d	A28d	entre	Rk	CONCLUSÃO
7110111	11211	1114	11110	11200	médias		
			Х	X	5,56	2,58	há ≠
		Х	Х		4,77	2,39	há ≠
	Х		Х		2,31	2,14	há ≠
Х			Х		0,97	1,74	não há ≠
		Х		Х	4,59	2,39	há ≠
	Х			Х	3,80	2,14	há ≠
Х				Х	1,34	1,74	não há ≠
	Х	Х			3,25	2,14	há ≠
X		Х			2,46	1,74	há ≠
Х	Х				0,79	1,74	não há ≠

Argamassas comparadas					Dif.		
Δ10m	Δ2h	Ald	Δ14d	A 28d	entre	Rk	CONCLUSÃO
ATOIII	A211	Alu	A14u	A200	médias		
			X	Х	5,61	2,51	há ≠
		Х	Х		4,80	2,33	há ≠
	Х		Х		2,40	2,09	há ≠
Х			Х		1,19	1,70	não há ≠
		Х		Х	4,42	2,33	há ≠
	Х			Х	3,61	2,09	há ≠
Х				Х	1,21	1,70	não há ≠
	Х	Х			3,21	2,09	há ≠
Х		Х			2,40	1,70	há ≠
Х	Х				0,81	1,70	não há ≠

Tabela D.4 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na taxa de carbonatação das argamassas aos 9 dias de cura em CO₂

Tabela D.5 - Teste de Duncan para a influência do tempo de maturação da cal na taxa de carbonatação das argamassas aos 12 dias de cura em CO₂

Argamassas comparadas					Dif.		
A10m	A2h	Ald	A14d	A28d	entre médias	Rk	CONCLUSÃO
			Х	Х	5,79	2,60	há ≠
		Х	X		4,82	2,42	há ≠
	Х		X		2,29	2,16	há ≠
Х			X		1,11	1,76	não há ≠
		Х		X	4,68	2,42	há ≠
	Х			X	3,71	2,16	há ≠
Х				Х	1,18	1,76	não há ≠
	Х	Х			3,50	2,16	há ≠
Х		Х			2,53	1,76	há ≠
Х	Х				0,97	1,76	não há ≠