



Universidade de Aveiro
2020

**Sílvio Alexandre
Moreira Abrantes**

Estabilidade de ligantes de presa rápida



Universidade de Aveiro
2020

**Sílvio Alexandre
Moreira Abrantes**

Estabilidade de ligantes de presa rápida

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica de Maria Elisabete Jorge Vieira Costa, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e cossupervisão de Luís Miguel Cardoso da Silva (Diretor I&D do Grupo Saint-Gobain para a Atividade de Colagem e Betumação de Cerâmica que ocupa, Weber Saint-Gobain).

Dedico esta dissertação a todas as pessoas que nestes 6 anos se cruzaram comigo.

o júri

presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Carla Maria Duarte da Silva e Costa
Professora Coordenadora do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira da Costa
Professora Auxiliar do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Quero em primeiro lugar, agradecer aos meus orientadores, a Professora Elisabete Costa e o Engenheiro Luís Silva, pela paciência que tiveram comigo no decorrer desta dissertação. Um enorme obrigado aos dois e um pedido de desculpas sincero por todos os atrasos e contratemplos.

De seguida agradeço, à minha família pelo apoio durante o meu percurso académico e pessoal, ao Tiago por me acompanhar diariamente e puxar por mim quando mais precisei, à Rita pelo amor incondicional, carinho e amizade, ao Martins pelos momentos vividos, pelas boleias e pelas viagens inesquecíveis, ao Gui e ao Pedro por me acompanharem diariamente na minha chegada a Aveiro, sem vocês nada seria o mesmo.

Por fim, mas nunca menos importante, a todos os funcionários da Saint-Gobain Weber e docentes do Departamento de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro que me auxiliaram neste trabalho, Vera, Eduardo, Marie, Pedro, Rui, António, D. Glória, Cândido, Eng. Artur, um enorme obrigado por tudo, levo um enorme sentimento de gratidão.

palavras-chave

Cimento de aluminato de cálcio, cimento Portland, argamassa, ligantes minerais, resistência mecânica, caracterização química e estrutural, difração de raios-X, caracterização de fases cristalinas

resumo

Nesta dissertação, estudaram-se as fases formadas por hidratação de uma combinação de ligantes composta por cimento aluminato de cálcio (CAC), cimento Portland (OPC) e gesso (C\$) na sua forma hemi-hidratada, avaliando a sua estabilidade em várias condições de temperatura e ao longo de diferentes períodos.

Foram definidas duas formulações, a formulação 1 (12,50% CAC, 7,95% C\$, 4,17% OPC e 75,38% agregados e aditivos) e a formulação 2 (12,50% CAC, 7,95% C\$, 2,92% OPC e 76,63% agregados e aditivos), com as quais foram realizados os testes de caracterização em que se avaliaram parâmetros dimensionais (retração), perda de massa, módulo de elasticidade e resistência à flexão e compressão em diferentes condições de temperatura (5, 22 e 70 °C) e após vários tempos de cura (7, 14, 28 e 90 dias). Os resultados obtidos evidenciaram instabilidade e diferenças no campo da retração, quer entre as duas formulações quer no que se refere à influência da temperatura. A avaliação das caracterizações dimensionais remetem para efeitos cinéticos que indicam que a temperatura pode ser um ativador reacional, acelerando a formação de fases que por norma demoram vários dias.

Atendendo aos resultados obtidos na primeira fase do estudo, foi proposto o estudo mais detalhado das fases formadas. Foram realizadas avaliações qualitativas da composição das fases cristalinas utilizando a difração de raios-X (DRX), com o propósito de averiguar as reações típicas conducentes a produtos de hidratação. Confirmou-se a presença de etringite (AFt) ainda que em quantidades menores que as esperadas e das restantes fases resultantes da hidratação (i.e AH3, AFm, CAH10, C2AH8, C3AH6 e vários silicatos hidratados da forma C-A-S-H). No entanto encontrou-se uma grande quantidade de uma fase anidra do CAC, o $C_{12}A_7$, indicando um estado incompleto nas reações. A avaliação da composição de fases vem defender a hipótese do efeito acelerador da temperatura, demonstrando um maior défice de etringite para as amostras a 70 °C e, indiciando que a aceleração é tal que existe conversão de AFt em AFm pouco tempo após a formação das agulhas de etringite. Ao invés, a 5 °C tem-se uma reação tão lenta que é possível encontrar picos de elevada intensidade para a etringite ao fim de um longo período, indicando uma baixa conversão em AFt. Em linha com estes resultados, observou-se por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) que a morfologia em forma de agulha, típica da etringite, se apresentava bem definida e desenvolvida a 5 °C, no caso das amostras preparadas a 70 °C, as micrografias de SEM evidenciaram estruturas semelhantes às de etringite, mas muito menos desenvolvidas

keywords

Calcium aluminate cement, Portland cement, mortar, mineral binder, mechanic resistance, structural and chemical characterization, X-Ray diffraction, crystalline phases characterization

abstract

In this dissertation, the phases formed by hydration of a combination of binders composed of calcium aluminate cement (CAC), Portland cement (OPC) and gypsum (C\$) in its hemihydrate form were studied, while evaluating their stability in several temperature conditions and over different time periods.

Two formulations were prepared: formulation 1 (12.50% CAC, 7.95% C\$, 4.17% OPC and 75.38% aggregates and additives) and formulation 2 (12.50% CAC, 7.95 % C\$, 2.92% OPC and 76.63% aggregates and additives), which were characterized under different conditions of temperature (5, 22 and 70 °C) and resting times (7, 14, 28 and 90 days), by evaluating dimensional parameters (shrinkage), mass loss, elasticity modulus and resistance to flexion and compression. The results obtained show a lot of instability and significant between the shrinkage of the two formulations and the effects of temperature. The evaluation of dimensional parameters pointed out kinetic questions that indicate that temperature can be an accelerator of the reactions of new phases formation that under normal conditions take several days.

Considering the results obtained in the first stage of the study, a more detailed study of the new phases was undertaken. The crystalline phase composition was evaluated by X-ray diffraction (XRD), aiming to access the typical hydration reactions that originate hydrated products. The presence of ettringite (AFt) was confirmed although in small amounts. Also, the remaining phases resulting from hydration (ie AH3, AFm, CAH10, C2AH8, C3AH6 and several hydrated silicates in C-A-S-H form) were detected, although a large amount of an anhydrous phase of CAC, C12A7, was also present, pointing to an incompleteness in the reactions. The evaluation of the crystalline phase composition supports the hypothesis of an accelerating effect from the temperature, while demonstrating a greater deficit of ettringite for the samples treated at 70 °C. Thus, the results indicate that acceleration has such an impact that there is a conversion of AFt into AFm shortly after the formation of ettringite needles. On the contrary, at 5 °C we have such a slow reaction that it is possible to find XDR peaks of high intensity for ettringite after a long period, thus indicating a low conversion to AFt. In line with these results, it was observed by scanning electron microscopy (SEM) that the needle-shaped morphology, typical of ettringite, was well defined and developed in the samples prepared at 5 °C; in the case of samples prepared at 70 °C, SEM micrographs showed structures similar to those of ettringite, however much less developed.

Conteúdo

Conteúdo	8
Lista de Figuras	9
Lista de Tabelas	10
Lista de Abreviaturas e Notação Química dos Cimentos	11
1. Enquadramento e Objetivos	13
1.1. Enquadramento	13
1.2. Objetivos	14
2. Introdução	15
2.1 Ligantes	15
2.1.1 Ligantes Hidráulicos	16
2.1.1.1 Cimento Portland (OPC)	17
2.1.1.2 Cimento Aluminato de Cálcio (CAC)	19
2.1.2 Gesso	20
2.2 Aditivos e adjuvantes utilizados na formulação de cimentos	21
2.3 Sistema Ternário (CAC + OPC + Gesso)	22
2.3.1 Hidratação do Cimento Portland	23
2.3.2 Hidratação do Cimento Aluminato de Cálcio	24
2.3.3 Combinação de CAC com OPC	26
2.4 Adição de Gesso ao Cimento	26
2.4.1 Efeito da Adição de Gesso ao Cimento Portland	27
2.4.2 Efeito da Adição de Gesso ao Cimento Aluminato de Cálcio	28
2.4.3 Sistema ternário (CAC + OPC + C\$)	28
3. Procedimento Experimental	30
3.1 Preparação das Formulações	30
3.2 Preparação do Produto Endurecido	31
3.3 Caracterização Dimensional e Mecânica	34
3.3.1 Determinação da Perda de Massa, Retração e Densidade Aparente	34
3.3.2 Determinação das Resistências Mecânicas à Flexão e Compressão	35
3.3.5 Determinação do Módulo de Elasticidade Longitudinal	36
3.4 Caracterização Física e Química	37
3.4.1 Análise por Difração de Raios-X	37
3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia	38
4 Análise e Discussão de Resultados	39
4.1 Caracterização Dimensional e de Variação de Massa	39
4.2 Análise e Discussão das Resistências Mecânicas	44
4.3 Análise e Discussão da Caracterização Química	46
4.4 Problemática com a fase $C_{12}A_7$	53
5 Conclusões	54
Bibliografia	56
Anexo A	58

Lista de Figuras

Figura 1 - Classificação de ligantes quanto à afinidade com a água.....	15
Figura 2 - Diagrama ternário CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , descreve a composição de alguns dos ligantes mais comuns em função do seu teor nos 3 compostos [7].....	16
Figura 3 – Fotografia de pós de Cimento Portland usado na Weber Saint-Gobain.....	19
Figura 4 - Cimento Aluminato de Cálcio utilizado na Weber Saint-Gobain.....	20
Figura 5 - Gesso sob a forma de pó utilizado na Weber Saint-Gobain.....	21
Figura 6 - Diagrama ternário entre os três ligantes, as zonas 1 e 2 correspondem as composições das misturas mais exploradas [16].	23
Figura 7 - Representação esquemática da libertação de calor ao longo do tempo, após a hidratação [7]...24	
Figura 8 – A, Balança de marca Mettler Toledo, modelo PB8001-S, com gama de medição 5 g até 8100 g e resolução 0,1 g, critério de aceitação ± 0,5 g, segundo as normas EN 998-2 e CEN/TR 15225, para medir a massa dos ligantes e os agregados de sílica com uma precisão de ±0.1g. B, Balança analítica de marca Mettler Toledo, modelo AB204-S, com gama de medição 10 mg até 220 g e resolução 0,0001 g, critério de aceitação ± 0,0005 g e precisão de ±0.01g. C, Misturador de pós, modelo em Y.	31
Figura 9 - Amassadora com características segundo a norma NP EN 196-1 (CEN, 2006a), marca Controls, modelo 65-L0005, com âncora de altura 130 ± 1 mm, pá de altura 179 ± 1 mm e diâmetro de recipiente 200 ± 1 mm, com uma agitação de 140±5 rotações por minuto.....	32
Figura 10 - Moldes específicos respeitando a norma EN 1015-11, que devem ser de metal aberto com paredes removíveis formando 3 compartimentos quando montado de dimensões de 4x4x16 cm ³ (tolerância de ± 0,1 mm para a largura e profundidade, e de ± 0,4 mm para o comprimento) e os provetes resultantes do desmolde, á direita.....	33
Figura 11 - Estufa operando a 70±5°C, de marca Termolab, modelo ES-6, com gama de medição 0-250 °C e resolução de 1 °C, critério de aceitação ±5 °C.....	34
Figura 12 - Retratómetro da marca Mitutoyo Corp. e modelo ID-C112B com gama de medição de 0,001mm.	35
Figura 13 - Equipamento de avaliação de resistência mecânica da marca CONTROLS, modelo 65-1142, gama de medição de 2-15 kN e resolução de 0,01 kN para a flexão e gama de medição de 30-300 kN com resolução de 0,1 kN para a compressão.....	36
Figura 14 – Sistema experimental composto por um gerador de sinal da marca GW e modelo GFG-8019G, ligado a um osciloscópio Hameg hm 303-4, acoplado a um amplificador LDS PA25E, ligado a um agitador LDS, com um transformador Dytran instruments 4102C e frequência máxima de medição de 10000 Hz (critério de aceitação ± 10 Hz).	37
Figura 15 - Difratómetro de raios X PANalytical X'Pert PRO3	38
Figura 16 – Variação da perda de massa em função do tempo de cura para ambas as formulações em estudo à temperatura de 5 °C.	39
Figura 17 – Variação da perda de massa em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 22 °C.	40
Figura 18 – Variação da perda de massa em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 70 °C.	40
Figura 19 - Evolução da retração em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 5 °C. A retração aparece em unidades de mm/m.	41
Figura 20 - Evolução da retração em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 22 °C. A retração aparece em unidades de mm/m.	42
Figura 21 - Evolução da retração em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 70 °C; A retração aparece em unidades de mm/m.	43
Figura 22 - Valores médios obtidos para a resistência dos provetes á flexão para ambas as formulações e todas as temperaturas estudadas.	44
Figura 23 - Valores médios obtidos para a resistência dos provetes á compressão para ambas as formulações e todas as temperaturas estudadas.	45
Figura 24 - Imagens obtidas por SEM em superfícies de fractura de amostras curadas a 5 e 70 °C; A e B correspondem às amostras curadas à temperatura de 5°C e C e D correspondem a uma temperatura de 70°C.	51
Figura 25 - Identificação dos picos de intensidade das fases CA e C ₁₂ A ₇ em 3 tipos de cimentos aluminosos de cálcio utilizando o DRX.	53
Figura 26 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 1, à temperatura de 5°C, com e sem a normalização do volume.	58
Figura 27 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 1, à temperatura de 22°C, com e sem a normalização do volume.	58

Figura 28 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 1, à temperatura de 70°C, com e sem a normalização do volume.	59
Figura 29 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 2, à temperatura de 5°C, com e sem a normalização do volume.	59
Figura 30 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 2, à temperatura de 22°C, com e sem a normalização do volume.	60
Figura 31 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 2, à temperatura de 70°C, com e sem a normalização do volume.	60

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reações de hidratação do aluminato de cálcio para diferentes gamas de temperatura [7].	25
Tabela 2 - Composições das duas formulações estudadas (Formulação 1 e Formulação 2).	30
Tabela 3 - Composição química mineral dos dois principais ligantes (CAC e OPC). Dados fornecidos pelas próprias produtoras.	30
Tabela 4 - Tabela resumo das fases identificadas por análise DRX de amostras de cada uma das formulações preparadas sob as diferentes condições de temperatura (5, 22 e 70 °C) e de tempo de cura (7, 14 e 90 dias) em estudo. As fases a negrito correspondem a fases anidras que não reagiram. . Intensidade dos picos no espectro de DRX variando desde (+++)(caso de picos bem desenvolvidos) até (-)(caso de fases não detetadas, com picos ausentes).	47
Tabela 5 - Percentagem mássica de cada formulação quando olhando apenas aos ligantes.	48
Tabela 6 - Fases identificadas nas amostras das duas formulações á temperatura de 5 °C.	49
Tabela 7 - Fases identificadas nas amostras das duas formulações á temperatura de 70 °C.	50
Tabela 8 - Fases identificadas nas amostras das duas formulações á temperatura de 22°C.	52

Lista de Abreviaturas e Notação Química dos Cimentos

Composto	Fórmula Química	Abreviatura Utilizada	Designação Comum
Óxido de alumínio	Al_2O_3	A	Alumina
Óxido de cálcio	CaO	C	Cal
Dióxido de silício	SiO_2	S	Sílica
Água	H_2O	H	Água
Trióxido de enxofre	SO_3	\$, \bar{S} *	Óxido sulfúrico
Óxido de ferro	Fe_2O_3	F	Hematite
Cloro	Cl	Cl	Cloro
Magnésio	Mg	Mg	Magnésio
Carbonato de lítio	Li_2CO_3		Carbonato de lítio
Sulfato de cálcio	CaSO_4	C\$	Anidrite
Sulfato de cálcio hemi-hidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}$	$\text{C}\$\text{H}_{0,5}$	Gesso hemi-hidratado
Sulfato de cálcio bi-hidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}$	$\text{C}\$\text{H}_2$	Gesso bi-hidratado
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	Portlandite
Aluminato de cálcio	CaAl_2O_4	CA	Aluminato de cálcio
Dialuminato de cálcio	CaAl_4O_7	CA_2	Dialuminato de cálcio
Trialuminato de cálcio	$\text{CaAl}_6\text{O}_{10}$	CA_3	Trialuminato de cálcio
Hexaluminato de cálcio	$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	CA_6	Hexaluminato de cálcio
Silicato dicálcico	Ca_2SiO_4	C_2S	Alite
Silicato tricálcico	Ca_3SiO_5	C_3S	Belite
Aluminato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	Aluminato tricálcico
Hepta-aluminato de dodecálcio	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_7\text{O}_{33}$	C_{12}A_7	Hepta-aluminato de dodecálcio
Ferroaluminato tetracálcico	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico
Aluminato de cálcio hidratado	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	CAH_{10}	Aluminato de cálcio hidratado
Aluminato dicálcico hidratado	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8	Aluminato dicálcico hidratado
Aluminato tricálcico hidratado	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	C_3AH_6	Aluminato tricálcico hidratado
Hidróxido de alumínio	$\text{Al}(\text{OH})_3$	AH_3	Gibbsite
Trissulfoaluminato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$	AFt	Etringite
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}$	AFm	AFm

* \bar{S} é frequentemente utilizado na nomenclatura da área por outros autores.

Unidades utilizadas	Identificação
$^{\circ}C$	Graus Celsius
m	Metro
mm	Milímetro
g	Gramma
cm^3	Centímetro Cúbico
Kg	Quilograma
L	Litro
kN	kilo Newton
m^2	Metro Quadrado
m^3	Metro Cúbico
MPa	Mega Pascal
MHz / Hz	Mega Hertz / Hertz
$^{\circ}/s$	Grau por Segundo
kV	kilo Volt

Abreviatura	Nome
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espetroscopia de Raios-X por dispersão de energia
MVA	Massa volúmica aparente
SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento

1. Enquadramento e Objetivos

1.1. Enquadramento

Os ligantes hidráulicos têm um peso enorme no mundo dos materiais de construção, por serem um dos constituintes do betão, o material mais usado em construção. O aparecimento dos ligantes hidráulicos já remonta ao tempo antes de Cristo, tendo sido aperfeiçoado mais tarde durante o Império Romano. Com o desenvolvimento técnico, o mundo dos ligantes foi sempre evoluindo, muito particularmente com o aparecimento de novas aplicações e novos tipos de cimento.

O cimento serve de base aos principais materiais utilizados na área da construção. Estas utilizações fazem do cimento o material mais valioso na área da construção, pois é utilizado em todo o tipo de estruturas do atual mundo moderno, desde edifícios a pontes, estradas ou monumentos. A necessidade do homem de continuar a construir, expandir ou decorar estruturas faz com que a procura de cimento nunca acabe, fazendo deste material a segunda comodidade mais consumida no mundo, depois da água [1].

Entre os cimentos existentes no mercado, o cimento Portland é aquele a que corresponde maior produção e comercialização. Apesar da sua grande procura, ele é alvo de constantes estudos, principalmente devido aos problemas associados com a sua presa instantânea na ausência de algum tipo de retardante, sendo o gesso o mais utilizado pois promove a formação de etringite. Outro problema associado ao cimento Portland está relacionado com a sua estabilidade química. Apesar de não acontecer de forma muito visível, o efeito do ataque químico do ambiente onde é aplicado faz-se notar ao nível da sua resistência mecânica ao fim de alguns anos, o que torna imperativo acautelar estes problemas no planeamento de uma construção. [2], [3]

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) foi um dos novos tipos de ligantes hidráulicos que surgiu, com vista a colmatar os efeitos químicos que os cimentos mais generalizados sofrem. Estudos anteriores ([4], [5]) mostraram que se atingem melhores resultados quando este cimento é aliado, num sistema ternário, ao Cimento Portland (OPC) e ao Gesso (C\$) pois permite um maior controlo sobre a estabilidade das fases formadas após a hidratação. Não obstante essa conclusão, esses estudos evidenciaram também que o sistema ainda necessita de ajustes nos rácios entre componentes pois as fases formadas ainda apresentam alguma instabilidade, designadamente ao nível de conversões das fases estruturalmente mais importantes, sendo essa instabilidade o principal problema nas operações realizadas com este tipo de cimento. [4], [5]. É neste contexto que se enquadra o presente trabalho com o qual se pretende avaliar a estabilidade das fases formadas pela hidratação dos ligantes presentes no sistema ternário proposto com recurso a propriedades mecânicas e químicas.

1.2. Objetivos

O principal objetivo do presente estudo consiste na avaliação da estabilidade de uma mistura ternária composta por dois ligantes hidráulicos, o cimento Portland (OPC) e o cimento aluminoso de cálcio (CAC) e uma fonte de sulfatos, o gesso (C\$) visando a avaliação das fases formadas. Para tal conduzirá um estudo das resistências mecânicas e recorrer-se-á a técnicas de caracterização (DRX e SEM) para identificar as fases cristalinas formadas e observar a sua morfologia. Para esse efeito propõem-se duas formulações em que se faz variar a proporção dos ligantes, i.e., fixando as percentagens de gesso e de cimento aluminato de cálcio e variando percentagem de cimento Portland. A razão pela qual se opta por variar a percentagem de Portland deriva dos resultados obtidos em estudos prévios ([4], [5]) onde foi proposto um rácio entre CAC/OPC igual a 3. Nestes dois estudos foi utilizado um procedimento experimental semelhante ao usado no presente trabalho, embora se tenham utilizado formulações com frações diferentes, dando ênfase também a outras variáveis associadas a este tipo de sistema, designadamente a escolha da fonte de sulfatos. Prepara-se e estuda-se também uma formulação onde se utiliza uma proporção CA/OPC igual a 3, isto é, é calculada a percentagem de cimento Portland com base na quantidade de fase aluminato de cálcio presente no cimento aluminato de cálcio (e não apenas na quantidade de cimento aluminato de cálcio).

A presente tese está organizada em 5 capítulos. O primeiro capítulo faz o enquadramento do presente estudo e identifica os seus objetivos. No capítulo 2 é feita uma abordagem detalhada a cada tipo de ligante. O capítulo seguinte, capítulo 3, referente ao procedimento experimental, inicia-se com uma explicação detalhada sobre as formulações e composições de cada cimento. Identificam-se igualmente as condições de temperatura e de tempo de cura em que se conduzirão os estudos da estabilidade dos sistemas hidratados. Identificam-se e descrevem-se as técnicas usadas na avaliação das características físicas e de comportamento mecânico (retração, perda de massa, densidade, resistência à compressão e flexão), caracterização química, estrutural e microestrutura (difração de Raios-X e microscopia eletrónica de varrimento). O capítulo 4 é dedicado à apresentação e discussão dos resultados obtidos no decorrer do presente trabalho. Dado a divergência de resultados não é viável comparar estes resultados com o de estudos anteriores, o que por si já é indicativo da instabilidade do sistema [4], [5]. No último capítulo da tese, capítulo 5, sumarizam-se as principais conclusões do presente estudo.

2. Introdução

Neste capítulo é feita uma introdução a assuntos chave para a compreensão do tema abordado na presente dissertação. Inicia-se com a introdução do conceito de ligante, apresentando-se de forma mais pormenorizada os ligantes hidráulicos; segue-se uma abordagem mais detalhada de dois tipos de ligantes, o cimento Portland (OPC) e o cimento aluminato de cálcio (CAC). Estes ligantes são associados ao gesso (C\$) em sistemas ternários, logo também são abordadas algumas características e propriedades do gesso.

Numa segunda parte deste capítulo são abordadas as propriedades deste sistema ternário após a hidratação do mesmo. São discutidas as reações, as fases formadas e as propriedades das interações entre os ligantes e a fonte de sulfatos.

2.1 Ligantes

Um ligante é um material que no seu processo de endurecimento tem a capacidade de agregar outros materiais sólidos criando um sistema com coesão e resistência. Os ligantes hidráulicos, fazem parte de um grupo maior de ligantes quando caracterizados quanto à sua afinidade com a água, os hidrófilos, que, como o próprio nome indica, são materiais que reagem bem perante a presença de água. Estes ligantes são então posteriormente divididos em aéreos ou hidráulicos. A figura 1 resume a classificação de ligantes quanto à afinidade.

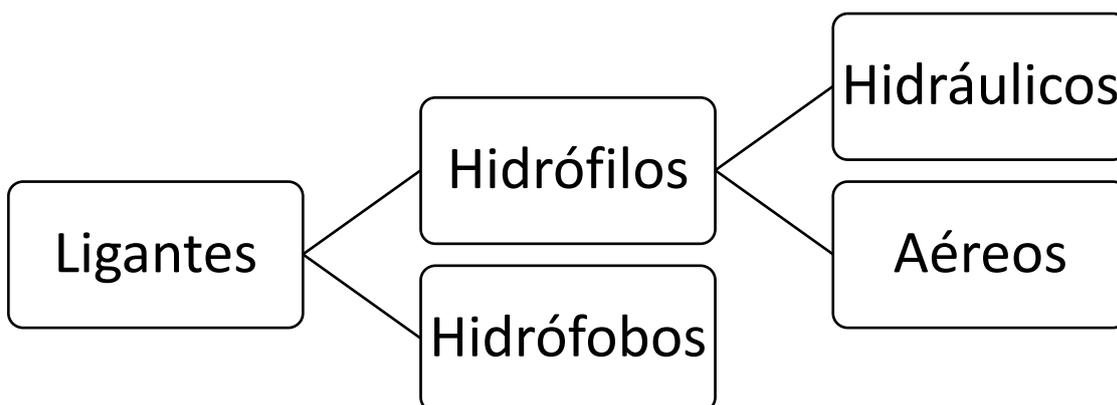


Figura 1 - Classificação de ligantes quanto à afinidade com a água.

Os ligantes hidráulicos conseguem cumprir o seu processo de endurecimento quer num meio aéreo quer num meio aquoso. Alguns dos mais tradicionais são os cimentos e algumas escórias. Os ligantes aéreos apenas conseguem endurecer em meios aéreos, não

desenvolvem qualquer tipo de resistência num meio aquoso. Os exemplos destes ligantes são o gesso e alguns tipos de cal.

Em oposição aos ligantes hidrófilos, como indica a figura, existem os hidrófobos que repelem o efeito da água. Aqui tem-se maioritariamente ligantes de base polimérica como colas e resinas, e alguns hidrocarbonetos [6].

Para efeitos desta dissertação, será dada uma ênfase maior aos ligantes hidráulicos, nomeadamente os cimentos Portland (OPC) e Aluminoso de Cálcio (CAC) e um ligante aéreo, o gesso.

2.1.1 Ligantes Hidráulicos

Os ligantes hidráulicos são constituídos maioritariamente por 3 compostos, Sílica (SiO_2), Alumina (Al_2O_3) e Cal ou Óxido de Cálcio (CaO). Os diferentes tipos de ligantes hidráulicos distinguem-se pelo teor de cada um destes compostos. A figura 2 mostra de forma esquemática onde se agrupam as várias famílias de ligantes hidráulicos com base nos teores de cada componente no sistema ternário ([7] e [8]).

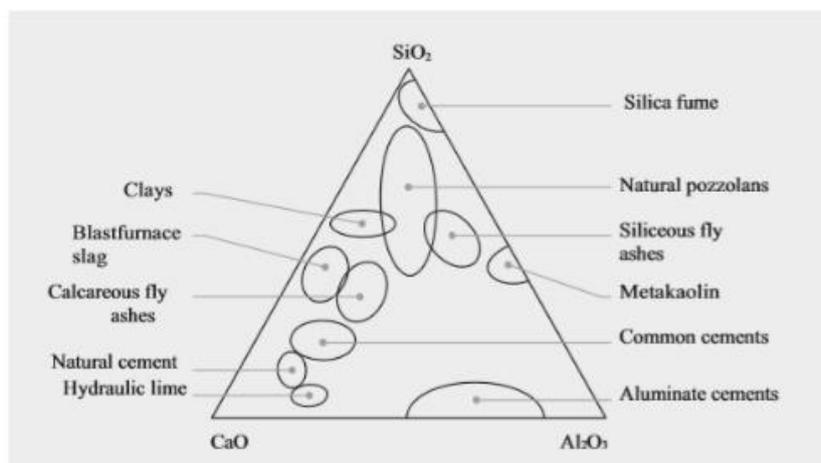


Figura 2 - Diagrama ternário $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, descreve a composição de alguns dos ligantes mais comuns em função do seu teor nos 3 compostos [7].

Como é possível observar, o cimento mais comum, o Portland, tem um teor superior de cal em relação aos restantes dois compostos e a justificação para tal encontra-se no seu processo de formação.

O cimento genericamente, é constituído por uma base ou “clinker” à qual são posteriormente adicionados outros ligantes ou aditivos conforme as especificações desejadas. O “clinker” é formado a partir do aquecimento de matérias primas até cerca de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ que consistem principalmente em argilas e calcários. Olhando novamente para a figura 2, verifica-se que o cimento comum se situe entre a zona correspondente às argilas e a zona que representa a cal hidráulica. Este “clinker” pode ter um maior ou

menor teor em CaO e SiO₂ controlando as proporções das matérias primas. Um doseamento com mais calcários resulta num cimento com teor de CaO mais elevado.

A produção de cimentos é controlada pela norma europeia EN 197-1:2000 [8] que especifica as composições e as resistências e a respetiva classificação consoantes os dois fatores, o que resulta em 27 tipos de produtos de cimento “comum”. Estes 27 produtos podem ser agrupados em 5 famílias [7]:

- CEM I – Cimento Portland, composto por 95 a 100 % de “clínquer”
- CEM II – Cimento Portland-compósito, a maior família de cimentos: agrupa todas as combinações do “clínquer” com os principais ligantes utilizado nesta indústria (escória de alto-forno, fumos de sílica, cinzas pozolânicas e volantes, xistos ou calcários).
- CEM III – Cimento de alto-forno, constituído maioritariamente por escórias de alto-forno e uma fração menor de “clínquer”
- CEM IV – Cimento pozolânico: agrupa os cimentos resultantes da combinação do “clínquer” com fumos de sílica, cinzas pozolânicas ou cinzas volantes.
- CEM V – Cimento compósito: pertencem a esta família cimentos que resultem da combinação do “clínquer” com cinzas pozolânicas e escórias de alto forno.

2.1.1.1 Cimento Portland (OPC)

O cimento Portland (OPC) é indiscutivelmente um dos materiais mais utilizados na área da construção. Foi criado e patenteado por Joseph Aspdin em 1824, quando este aqueceu calcário juntamente com argila numa fornalha resultando no dito “clínquer” sendo este depois moído num pó fino. O nome de cimento Portland está relacionado com a semelhança do “clínquer” endurecido com a pedra de Portland. Esta versão do OPC foi depois melhorada pelo filho de Aspdin cerca de 20 anos depois [9].

Atualmente, com a importância que este cimento tem no mundo da construção, a sua produção à escala global é liderada pela China com cerca de 2.2 biliões de toneladas métricas anuais enquanto que o 2º lugar da tabela é ocupado pela Índia com apenas 320 milhões de toneladas métricas [10].

Seguidamente, é feita uma análise mais detalhada ao cimento Portland, mais concretamente ao processo de produção, à composição e às fases deste cimento sob a forma anidra.

A sua produção resulta de um processo de aquecimento até altas temperaturas de uma mistura de calcários e argilas até uma temperatura que garanta a fusão parcial das matérias primas de forma a que estas se aglomerem dando origem ao já referido “clínquer”. Estes aglomerados depois de arrefecidos são moídos em conjunto com uma fonte de sulfatos de cálcio, geralmente o gesso. Esta adição de sulfatos é feita numa percentagem baixa (<5%) para garantir que o cimento seja classificado como Portland (CEM I) e permite a regulação da presa garantindo algumas resistências iniciais durante a hidratação do cimento.

A nível de composição, após a adição dos sulfatos, o cimento deverá apresentar a seguinte composição média (em termos de óxidos correspondentes): 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ e 3% de outros componentes. Esta composição distribui-se por quatro grandes fases anidras e outras menos relevantes.

As principais fases anidras são:

- **Alite (C₃S)**: Usando a nomenclatura da área dos cimentos, a alite é denominada de C₃S (silicato tricálcico). Tem a particularidade de ser

capaz de aceitar iões externos como o Mg²⁺, Al³⁺ ou Fe³⁺. Esta fase traz uma vantagem grande para o cimento Portland devido à sua capacidade de desenvolver grandes resistências nos primeiros 28 dias após a hidratação e corresponde a cerca de 70% da constituição dos cimentos Portland. No estado anidro apresenta-se como cristais pseudo-hexagonais, prismáticos, com faces bem definidas quando é realizado um estudo microscópico. A formação da alite enquanto “clínquer” pode ocorrer pela reação do óxido de cálcio com óxido de silício (Eq.1) ou da composição da belite com óxido de cálcio (Eq.2) [7], [11].



- **Belite (C₂S):** A belite corresponde a 15-30% das fases presentes no Portland. A sua reação de formação é semelhante à da alite mas apresenta apenas duas moléculas de CaO a reagir com uma de SiO₂ originando um silicato dicálcico (Ca₂SiO₄).



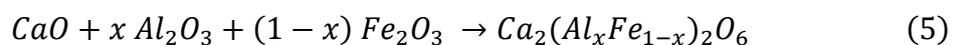
A belite geralmente aparece sob a forma de cristais arredondados com a particularidade de poderem estar ou não em agregados. A presença de agregados pode ser prejudicial mais tarde, por obstruir os poros do sistema na hidratação e endurecimento [7], [11].

- **Fase de aluminato tri-cálcio (C₃A):** Esta fase constitui entre 5 a 10% do cimento Portland, resulta da reação entre o CaO e o Al₂O₃:



Esta fase é uma razão pela qual é necessário a adição de gesso à composição do cimento. Esta fase é muito reativa com a água o que faz com que o sistema inicie o seu endurecimento rapidamente. Como referido, a adição do gesso durante inibe este comportamento atrasando a sua presa. Conhecer esta propriedade permite aos produtores manter a qualidade do cimento produzido se forem conhecidas as matérias primas alimentadas na formação do “clínquer”, caso sejam matérias primas com maior teor de aluminatos, será necessária a adição de mais sulfatos na etapa da moagem.

- **Fase da ferrite (C₄AF):** A ferrite constitui 5 a 15% do cimento, e a nível reacional é a fase mais complexa das quatro fases principais. A equação 5 traduz a formação desta fase.



Na equação 5, *x* representa a fração molar de cada um dos componentes ao entrar em contacto com o CaO e o seu efeito no cimento varia conforme

tal. Moléculas de Ferroaluminato tetracálcico ou C_4AF reagem conforme a composição de Al_2O_3 durante a formação da molécula de C_4AF . Para um x mais elevado a molécula comporta-se de forma semelhante a uma molécula de C_3A [7].

As fases minoritárias que se formam passam por metais que não reagiram, sulfatos ou outras matérias primas que não reagiram. Exemplos de possíveis espécies encontradas são Magnésio, Sulfatos alcalino ou dissulfatos, calcários, entre outros [11].

Para o complementar visualmente, a figura 3, mostra o cimento Portland (OPC) utilizado industrialmente na preparação de formulações ou para futuras hidratações e aplicações.



Figura 3 – Fotografia de pós de Cimento Portland usado na Weber Saint-Gobain.

2.1.1.2 Cimento Aluminato de Cálcio (CAC)

A designação Cimento Aluminato de Cálcio é atribuída aos cimentos cuja composição maioritária é de Al_2O_3 . O primeiro aparecimento de um cimento com esta particularidade remonta à primeira guerra mundial quando surgem os primeiros cimentos com 32-45% de Al_2O_3 . O agrado suscitado pelas propriedades que a alta percentagem de alumina traz ao sistema reacional impulsionou novos estudos e CACs com teores de alumina desde 50% a 90% [12].

A produção deste tipo de cimento é semelhante à do cimento Portland com a substituição das matérias primas por rochas com maior teor em alumina.

A nível estrutural, o CAC anidro contém 3 principais fases anidras, o aluminato de cálcio (CA), o dialuminato de cálcio (CA_2) e o hepta-aluminato de dodecálcio ($C_{12}A_7$). O CA funciona como principal agente de endurecimento no CAC para cimentos com baixo/médio teor de Al_2O_3 enquanto que o CA_2 e o $C_{12}A_7$ assumem percentagens superiores para cimentos com altos teores de alumina. No entanto, é de realçar que cada uma destas fases traz propriedades muito diferentes a um sistema reacional. Ainda assim, existe um conjunto de propriedades comuns a este tipo de cimento que são o rápido desenvolvimento de resistências mecânicas, inclusive a temperaturas baixas, alta resistência ao efeito da temperatura devido a propriedades de refração e elevada resistência a uma grande variedade de ataques químicos, propriedade esta que responde à lacuna dos cimentos Portland. Ainda relativamente às fases anidras do CAC, pode

referir-se que existem fases como o CA_3 e CA_6 que podem estar presentes, mas em percentagens vestigiais.

Por outro lado, este cimento tem uma enorme desvantagem, quando hidratado como ligante exclusivo, dado que tem uma presa bastante rápida e exotérmica o que torna o produto muito difícil de ser trabalhado e transportado. Além disso, conforme indicado mais à frente, a sua hidratação resulta na formação de fases metaestáveis, cuja evolução para estados energéticos mais favoráveis, podem conduzir a degradação dos sistemas por alteração de porosidade.

A figura 4 mostra o cimento aluminato de cálcio comercializado e utilizado a nível laboratorial e industrial.



Figura 4 - Cimento Aluminato de Cálcio utilizado na Weber Saint-Gobain.

2.1.2 Gesso

O gesso é um material utilizado na área da construção civil, normalmente adicionado em quantidades controladas a um cimento ou a uma mistura de cimentos. O gesso é um ligante do tipo aéreo, bastante simples na sua constituição, sendo apenas composto por sulfatos de cálcio hidratados (sendo possível encontrar fases mais ou menos hidratadas) e sulfatos de cálcio anidros. É obtido da extração e tratamento (cozedura e desidratação) da pedra de gesso que por sua vez é composta por sulfatos de cálcio bi-hidratados e pode conter possíveis impureza minerais provenientes do meio onde foi extraído. O processo de desidratação serve então para transformar os sulfatos de cálcio para a forma anidra. O gesso comercializado tem cerca de 60 a 70 % de sulfatos hemi-hidratados ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ ou $C\$H_{0.5}$), sendo a restante parte de sulfatos anidros ($CaSO_4$ ou $C\$$). É possível ainda encontrar percentagens vestigiais de sulfatos bi-hidratados ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ou $C\$H_2$) [6].

O objetivo da adição do gesso a um cimento passa pelo abrandamento do processo de hidratação do último após o contacto com a água. Sobre o processo envolvido na hidratação do cimento, quando a água entra em contacto com o pó, reage imediatamente com as fases aluminato e inicia o endurecimento. Este comportamento traz problemas na prática, a nível de mistura e de transporte. Quando é adicionado o gesso, devido à maior afinidade das fases aluminato com os sulfatos, ainda na presença da água, reagem com as fases do gesso originando etringite. Como a etringite ainda demora algum tempo a atingir a estrutura desejada, permite que o sistema seja manipulável e transportável durante mais tempo [13].

Na figura 5 é possível observar o gesso comercializado e utilizado industrialmente e laboratorialmente, sob a forma de pó.



Figura 5 - Gesso sob a forma de pó utilizado na Weber Saint-Gobain.

2.2 Aditivos e adjuvantes utilizados na formulação de cimentos.

Aditivos e adjuvantes são adicionados a uma formulação de argamassas para desempenhar funções específicas. Adjuvantes é a designação utilizada quando representam menos de 5% da massa do ligante. As soluções mais comuns visam melhorar a durabilidade, melhorar as resistências mecânicas e corrigir tempos de presa. É possível distinguir alguns casos de base química pela sua função, como por exemplo:

- Aceleradores/Retardadores, visam acelerar ou retardar a velocidade da reação de hidratação: por exemplo os aceleradores são mais procurados em áreas que atingem temperaturas negativas, enquanto que os retardadores são mais procurados em zona quentes.
- Surfactantes: procuram estabilizar o número de bolhas de ar resultantes do processo de mistura do cimento com a água. Essas bolhas podem sobreviver até ao início do processo de endurecimento e criar vazios no meio da estrutura do cimento endurecido e diminuir significativamente as resistências mecânicas.
- Inibidores de Retração: como o nome indica visam minimizar a retração do cimento reduzindo a hipótese de formação de fissuras com conseqüente redução de resistência mecânica.
- Anticorrosivos: procuram minimizar os efeitos causados por meios corrosivos e adversos.
- Superplastificantes: proporcionam uma maior fluidez ao produto ainda em pasta.

Carbonato de Lítio

O carbonato de lítio é um aditivo inorgânico com a fórmula química Li_2CO_3 . Apresenta-se como um sal branco e enquadra-se na classe dos aceleradores. Durante os estudos realizados nesta dissertação foi utilizado o carbonato de lítio nas formulações, para acelerar o sistema reacional do cimento e acelerar o seu início de presa.

O uso de sais de Lítio para além de afetar o tempo de presa, afeta também as resistências a longo prazo e ainda promove a formação de fases secundárias das reações de hidratação. No entanto, o foco principal do uso de carbonato de lítio prende-se na aceleração da reação de hidratação.

Quando adicionado ao cimento Portland, o carbonato de lítio catalisa a reação de hidratação das fases aluminato que, como referido anteriormente, são as fases do cimento Portland e do cimento aluminato de cálcio mais reativas com a água. Outro aspeto positivo da interação do carbonato de lítio com as fases anidras é a inibição da reação da alite com sulfatos hidratados, pois as moléculas de água na sua estrutura molecular atraem as moléculas de C_3A originando produtos secundários e fases menos desejadas [14].

O carbonato de lítio ao entrar em contacto com a água agrega-se em pequenos aglomerados e fixa-se na rede cristalina do cimento [15].

2.3 Sistema Ternário (CAC + OPC + Gesso)

Conhecidos os problemas associados a cada um dos cimentos, têm começado a surgir, com mais frequência crescente, cimentos resultantes da combinação de cimentos aluminato de cálcio com o Portland. O cimento Portland traz consigo o problema da vulnerabilidade aos ataques químicos, algo que o CAC vem resolver. No entanto, ao adicionar mais aluminatos ao sistema, promove-se a hidratação das fases aluminato ao invés da reação principal, a formação de etringite. Esta lacuna na formação de etringite pode então ser colmatada com a adição de gesso ao sistema, para controlar o passo da hidratação e promover a formação de etringite no sistema, melhorando significativamente as resistências do mesmo.

As principais propriedades deste sistema, por vezes também chamado de cimento sulfo-aluminato de cálcio (CSA) passam por:

- Presa rápida, mas respeitadora dos tempos de trabalhabilidade
- Desenvolvimento rápido de resistências iniciais
- Altas propriedades hidrofílicas
- Baixa retração

Atualmente, o uso prático deste tipo de cimento é em interiores, pois é mais fácil controlar as condições de aplicação, sendo a temperatura o fator principal. Isto revela que o atual problema deste sistema de ligantes é a sua instabilidade. No entanto, quando as reações de hidratação ocorrem sem problemas, obtêm-se excelentes resultados quer a nível mecânico como a nível físico e químico [16].

A Figura 6, mostra um diagrama ternário que indica as áreas de composição das formulações mais aplicadas atualmente na indústria.

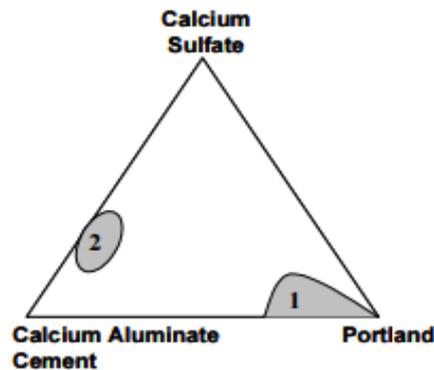


Figura 6 - Diagrama ternário entre os três ligantes, as zonas 1 e 2 correspondem as composições das misturas mais exploradas [16].

Para que esta mistura de ligantes seja viável na indústria é necessário compreender os comportamentos das fases hidratadas, a nível reacional e os efeitos físicos que as formações de novas fases trazem para o sistema.

2.3.1 Hidratação do Cimento Portland

O fenómeno da hidratação, aplicado à área dos materiais de construção, transforma um pó numa pasta hidratada que, de uma forma mais ou menos acelerada, se converte num material endurecido que tende a ganhar resistências mecânicas enquanto houver moléculas de água presentes no sistema [17].

As principais fases do Portland, C_3S , C_2S , C_3A , C_3AF e ainda algum C_4S são todas reativas com a água, originando reações exotérmicas cujo calor de reação atinge um pico inicial numa etapa denominada por período de pré-indução (figura 7). Este período é representado pelas reações de hidratação das fases com aluminatos, o C_3A e C_3AF . De seguida tem-se a etapa da indução onde as reações se dão a um ritmo mais lento.

Depois de uma etapa mais dormente o sistema volta a atingir um pico no calor libertado, mas desta vez de forma mais gradual. Este momento é denominado de período de aceleração, onde começa a ocorrer a reação de hidratação do C_3S , a fase maioritária do Portland, e é aqui que o cimento começa a desenvolver as resistências iniciais. Durante este período, o cimento inicia e acaba a sua presa. Do ponto de vista químico e reacional, o início de presa corresponde ao início das reações de hidratação do C_3S , sendo possível ver a formação de um gel em torno das partículas de cimento. O final da presa, corresponde quimicamente ao fim das reações de hidratação da alite, quando a curva do calor libertado atinge o seu segundo pico e o material se torna bastante denso e compacto e já com alguma resistência.

O período pós-aceleração marca o decréscimo gradual no calor de reação libertado, apesar de continuar a existir reação de algumas moléculas de C_2S , cujos silicatos hidratados (C-S-H) se depositam numa camada mais interior, enquanto que os silicatos de cálcio hidratados resultantes da hidratação de C_3S formam uma camada mais externa. Neste período ocorrem também algumas reações secundárias das fases aluminato [7], [12].

O cimento continua a sofrer reações de hidratação durante muitos anos, formando sempre camadas interiores de C-S-H por reação com o C₂S. Este período pode ser chamado de período de limitação difusional.

As equações 6 a 8 descrevem as reações que ocorrem para a formação das fases hidratadas das principais fases anidras [7].

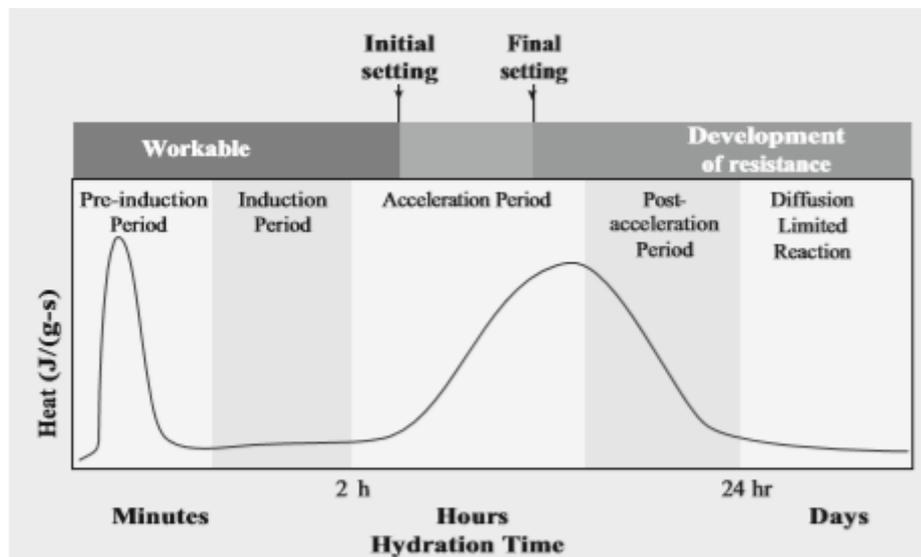
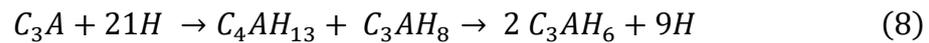
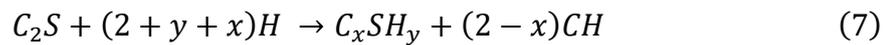
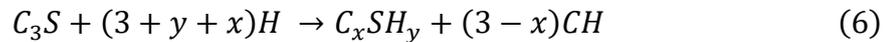


Figura 7 - Representação esquemática da liberação de calor ao longo do tempo, após a hidratação [7].

Cada fase hidratada formada confere propriedades diferentes ao sistema: o seu desenvolvimento correto e ordem pela qual estas reações acontecem garantem a estabilidade do cimento na sua fase endurecida. Cada fase pode ser caracterizada quanto à sua função:

- C-S-H: silicato de cálcio hidratado, principal responsável pelas resistências graças a interações do tipo Van der Waals (forças intermoleculares atrativas ou repulsivas) entre as fases sólidas do sistema. É também um dos responsáveis pelo efeito de retração.
- CH: Portlandite, instala-se nos poros da estrutura sólida contribuindo para uma redução da porosidade. A porosidade é adversa às resistências mecânicas pelo que a sua redução provoca um aumento nas resistências. A presença do CH nos poros inibe alguns efeitos de retração causados pelo C-S-H ajudando na estabilidade do sistema [7].

2.3.2 Hidratação do Cimento Aluminato de Cálcio

Como indicado no capítulo anterior, os cimentos aluminato de cálcio são ricos em Al₂O₃ o que origina a formação de fases anidras compostas por aluminatos de cálcio ao

invés de silicatos de cálcio como no Portland. Assim sendo, é de esperar que após a sua hidratação sejam obtidas fases muito reativas e instáveis.

Da sua hidratação, resultam enormes quantidades de calor libertado e duas fases maioritárias, o C-A-H e o AH₃, aluminatos de cálcio hidratados e tri-hidrato de alumina, respetivamente. Esta duas fases tem a mesma função que o C-S-H e o CH no Portland: conferir resistência e começar o processo de endurecimento do cimento. Ao contrário do Portland, que tem um período de indução logo após a adição da água, o CAC começa a sua hidratação com um período de dormência de 2 a 3 horas, seguido de uma enorme quantidade de energia libertada resultado das primeiras reações de hidratação. Depois de iniciada, a velocidade de reação é muito rápida o que significa que, ao final de 1 ou 2 dias, a matriz sólida atingiu praticamente o máximo de resistência e extinguiu a maior parte das reações de hidratação [7].

A instabilidade deste sistema é tanto maior quanto as variações de temperatura, sendo que o mesmo cimento com o mesmo teor em água pode apresentar fases diferentes de C-A-H. A tabela 1 apresenta as principais reações que ocorrem em diferentes gamas de temperatura.

Tabela 1 - Reações de hidratação do aluminato de cálcio para diferentes gamas de temperatura [7].

<10 °C	10 a 25 °C	>25 °C
$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$	$3CA + 12H \rightarrow C_3AH_6 + 2AH_3$
	$2CA + 11H \rightarrow C_2AH_8 + AH_3$	$3C_2AH_8 \rightarrow C_3AH_6 + AH_3 + 9H$
	$2CAH_{10} \rightarrow C_2AH_8 + AH_3 + 9H$	

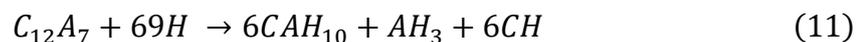
Apesar de serem consideradas fases estruturalmente estáveis, o CAH₁₀ e o C₂AH₈ tendem a transformar-se em C₃AH₆ independentemente da temperatura, pois esta última é também a mais estável termodinamicamente. A velocidade à qual se dá esta transformação é também dependente da temperatura.

Após a ocorrência de conversão de fases, é possível ver uma redução de volume e um conseqüente aumento da porosidade. Como este processo de conversão é gradual, vai ocorrendo uma diminuição das resistências do cimento ao longo do tempo (e com o aumento da temperatura) [7].

A outra fase anidra predominante do CAC, o C₁₂A₇, tende a favorecer a formação direta de C₂AH₈. A equação 9 apresenta a reação de hidratação desta fase, com destaque para a enorme quantidade de moléculas de água necessária para a sua hidratação [18].



Para temperaturas elevadas, o C₁₂A₇ também dá origem direta a C₃AH₆ (equação 10). A equação 11 mostra a formação de CAH₁₀ a partir de C₁₂A₇. No entanto, esta última só ocorre em sistemas com muita água presente, devido ao enorme consumo de moléculas de água para quebrar as ligações C-A e formar fases C-A-H [18].



De forma análoga, outras fases mencionadas, mas apenas presentes em quantidades mínimas, também reagem com a água por mecanismos semelhantes às equações descritas, à exceção de fases contendo ferrite. A ferrite leva a formação de fases menos estáveis com mecanismos de reação dependentes do teor de ferrite na fase [18].

2.3.3 Combinação de CAC com OPC

Conhecidas as características do CAC na área da construção, em particular as altas resistências iniciais e a suas resistências a ataques químicos e biológicos, investigadores da área começaram a utilizar o CAC aliado ao Portland para colmatar as lacunas que o OPC apresentava em casos particulares. Apesar das boas características do cimento aluminato, o uso de CAC a nível prático é limitado pelas transições de fases com a variação da temperatura, o que pode influenciar as resistências e a estrutura do cimento endurecido [12], [19], [20].

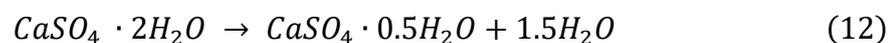
Linglin *et al.*, 2014 [19], conduziu estudos ao nível mecânico e microscópico (análises físicas e químicas) de misturas de Portland com cimento aluminato de cálcio e concluiu que a percentagem de CA no CAC inicial tem um enorme impacto na hidratação:

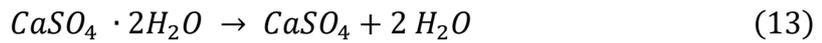
1. As resistências à compressão diminuem com o aumento da fração de CAC no sistema binário;
2. As reações de hidratação nas fases anidras do Portland são retardadas com a presença das fases anidras do CAC, o que fortalece a reatividade das fases aluminato;
3. A fase CA do CAC é o principal oponente à hidratação das fases do Portland e quanto maior o teor de CA no CAC, menor a quantidade das fases C-S-H no cimento endurecido.

2.4 Adição de Gesso ao Cimento

As primeiras experiências com a adição de gesso, remontam a 1890, em Paris, onde foi descoberto que a adição de gesso retardava a hidratação do Portland e que ocorria formação de uma fase sólida com forma de agulhas. Anos mais tarde denominou-se essa fase por etringite e concluiu-se que resultava da reação do C₃A com o gesso adicionado. Agradados com os resultados, produtores de cimento Portland começaram a adicionar uma pequena fração de gesso durante a produção do cimento. Esta adição ainda é realizada atualmente e origina uma melhoria significativa na regulação do tempo de presa assim como na resistência mecânica do sistema, em parte devido à formação de etringite. As quantidades de gesso permitidas no cimento Portland são reguladas pela norma europeia [8], [12], [18].

Antes de abordar as interações entre o gesso e os ligantes hidráulicos do cimento, é necessário analisar o comportamento do gesso com a água. Como referido anteriormente, existem três tipos de gesso com os quais é possível trabalhar, cada um deles com diferentes níveis de hidratação das moléculas. O gesso mais comum é o bi-hidratado e surge na natureza como um mineral natural. Este tipo de gesso, através de processos de desidratação, origina o gesso hemi-hidratado (Eq.12) ou, em casos de desidratação total, a anidrite (Eq.13) [18].



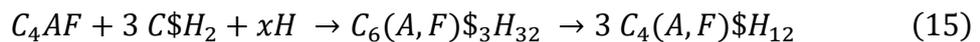
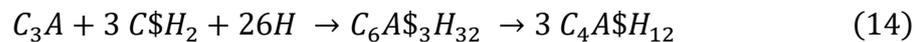


O tipo de gesso que é adicionado ao sistema tem uma grande influência nas fases formadas. O gesso bi-hidratado é o menos solúvel em água, sob temperaturas até cerca de 70-100°C. No entanto, tem tendência a usar energia alimentada ao sistema sob a forma de calor para passar para a forma de hemi-hidratado. Como o objetivo da adição de gesso é reagir com a fases aluminato dos cimentos e com água para formar etringite, a utilização de um gesso com baixa solubilidade e tendência para sofrer transformações não é a mais recomendada. Ao contrário do gesso bi-hidratado, a anidrite é bastante solúvel em água, mas novamente a sua solubilidade é tal que esta reage com a água para formar diretamente o gesso bi-hidratado, com uma cinética lenta. Com este tipo de gesso (anidrite) já é possível obter resultados aceitáveis, pelo menos ao nível da formação de etringite, mas ainda assim o comportamento é difícil de prever, piorando esta situação quando são estudadas várias temperaturas. A reação de hidratação da anidrite corresponde à reação inversa da descrita pela equação 13 [18].

O sulfato de cálcio hemi-hidratado, pode ser classificado em duas formas, α e β , em que ambas as formas são sulfatos de cálcio solúveis e facilmente hidratáveis. Em água, apresentam solubilidades superiores à do anidro ou bi-hidratado, sendo que muitas vezes atingem a saturação e precipitam gesso bi-hidratado [21].

2.4.1 Efeito da Adição de Gesso ao Cimento Portland

O gesso reage quase de imediato com as fases aluminato (neste caso particular as duas fases principais contendo aluminatos são o C_3A e o C_4AF), formando a desejada etringite (fase AFt). As equações 14 e 15 descrevem as reações de formação de etringite, utilizando a nomenclatura da área dos cimentos.



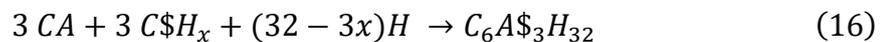
onde $C_6A_3H_{32}$ corresponde à etringite. Após 8-16h da formação de etringite, o sistema tem tendência para formar monosulfualuminato hidratado ou AFm, como é denominado. O AFm é mais estável termodinamicamente do que as fases AFt, neste caso a etringite. A 25 °C as fases AFm são metastáveis e, para temperaturas mais elevadas estabilizam à custa da etringite, ou seja, a temperatura elevada é uma das razões para ocorrer destruição de etringite [7].

Apesar da adição de gesso ao clínquer do Portland originar um melhor controlo do sistema reacional da hidratação do cimento, este não se deve à formação de etringite. Apenas 30% do gesso adicionado ao clínquer se transforma em etringite pelo que o restante entra nas fases C-S-H, sem necessariamente reagir, mas ocupando espaços na rede cristalina o que ajuda a aumentar a resistência à compressão do sistema endurecido. A formação de etringite vem, no Portland, oferecer resistências complementares ao C-S-H e algumas propriedades expansivas [18].

2.4.2 Efeito da Adição de Gesso ao Cimento Aluminato de Cálcio

Os cimentos aluminato de cálcio têm atraído bastante atenção no mercado do nivelamento de pavimentos, devido à sua permeabilidade e resistência a condições menos favoráveis sem grande perda de propriedades mecânicas, onde é imperativo que a argamassa não adquira fissuras, após endurecimento. A maneira mais viável de evitar fissuras é através da utilização de um cimento expansivo. Como abordado no cimento Portland, a formação de etringite é um processo expansivo e relativamente controlável pela adição de gesso ao sistema [22].

Adicionar gesso a um sistema contendo CAC permite uma fácil formação de etringite. No entanto, pode converter-se numa fase AFm mais estável, o que será problemático. As equações 16 e 17 mostram a reação das duas principais fases de CAC com a presença de gesso [23].



Damidot e Rettel em 2003 [23], conduziram estudos sobre o efeito do gesso nas fases aluminato do CAC de modo a poder descrever os mecanismos de reação. Chegaram à conclusão que o mecanismo de hidratação do CA é semelhante ao do $C_{12}A_7$, com a evidente diferença da produção de AH_3 , e que pode ser descrito em três períodos:

1. Período inicial, onde ocorre hidratação/dissolução do gesso até à sua forma bi-hidratada e o CA/ $C_{12}A_7$ se dissolve moderadamente formando etringite e AH_3 .
2. Um período de indução, onde ocorre crescimento da fase AH_3 , ocorrendo em simultâneo a sua precipitação e a precipitação da etringite.
3. Por fim, um período de grande precipitação de fases onde são consumidas as fases CA/ $C_{12}A_7$ e o gesso para formar etringite e AH_3 em maior quantidade, mas em que também começa a surgir a formação de AFm.

É também comentado que a formação de AFm poderá estar relacionada com a razões estequiométricas entre cada fase e o gesso. Pela equação 17, é possível compreender a formação de AFm a custo da etringite devido à sua reação com o CA. Damidot e Rettel [23] defendem que, nos casos em que o gesso é adicionado ao sistema numa proporção superior à estequiométrica, a formação de AFm é praticamente irrelevante porque o CA tem maior afinidade com as moléculas de gesso do que as de etringite, logo que se esgotam as moléculas de CA no sistema e deixa de haver reação de conversão da etringite em AFm [23].



2.4.3 Sistema ternário (CAC + OPC + C\$)

Quando combinados os três ligantes numa só mistura e hidratados, o conjunto de reações que ocorrem são uma mistura das descritas nos tópicos 2.4.1 e 2.4.2. Consoante a composição percentual dos ligantes (i.e CAC dominante ou OPC dominante), a ordem

pela qual as reações ocorrem será diferente e algumas reações poderão mesmo ser inibidas.

Os primeiros casos de sistemas ternários aparecem com um pequeno teor de CAC e gesso adicionado ao Portland, e as reações dominantes são as normais de hidratação do Portland, com a vantagem de uma ligeira melhoria das resistências iniciais e de uma presa ligeiramente mais rápida.

Iniciaram-se desenvolvimentos com outros tipos de sistemas ternários, desta feita com o CAC dominante. Destacam-se dois em que a variação do teor de gesso origina alteração da ordem reacional do sistema e, conseqüentemente, o endurecimento e propriedades do sistema endurecido. Toma-se um primeiro caso onde o teor de gesso é relativamente baixo, assim como o de Portland, a ordem pela qual ocorrem as reações é a seguinte:

1. Início da formação de etringite;
2. Reação da etringite com as fases aluminato derivado do esgotamento das fontes de sulfato
3. Por fim reações de hidratação dos silicatos e possíveis fases aluminato do CAC.

Assuma-se agora outro sistema em que se aumenta significativamente o teor de gesso: Ocorre novamente o início da formação de etringite; como o teor de sulfatos já é bastante superior, deixa de haver o problema da transformação da etringite em AFm, logo assume-se que o próximo conjunto de reações a dar-se será a da hidratação dos silicatos e das fases aluminato do CAC; por fim, numa fase mais avançada, é possível dar-se a transformação da etringite em AFm.

3. Procedimento Experimental

Com o intuito de analisar a estabilidade das fases formadas por hidratação de um sistema de ligantes composto por cimento Portland (OPC), cimento de aluminato de cálcio (CAC) e gesso hemi-hidratado, prepararam-se duas formulações distintas (formulação 1 e formulação 2) e estudaram-se as características mecânicas, químicas e físicas dos materiais endurecidos, obtidos após hidratação.

Nas secções que se seguem descreve-se toda a preparação das formulações, os procedimentos necessários à realização dos ensaios de caracterização, assim como os fundamentos físicos, químicos e matemáticos por detrás de cada técnica. Serão abordados as principais técnicas e métodos de preparação das amostras, que foram analisadas para tempos de cura de 7, 14 e 28 dias e ainda 3 meses para 3 temperaturas distintas, $5\pm 2^\circ\text{C}$, $22\pm 2^\circ\text{C}$ e $70\pm 2^\circ\text{C}$.

3.1 Preparação das Formulações

Duas formulações distintas foram preparadas fazendo-se variar a fração mássica de um dos ligantes (OPC) para satisfazer os objetivos do estudo. As formulações foram preparadas usando as seguintes matérias primas: OPC (CEM, I, 52.5), CAC (Thermal White da Kerneos) e Gesso Hemi-hidratado. Foi adicionado também areia de sílica como agregados e carbonato de lítio (Li_2CO_3) como acelerador de presa. Na Tabela 2 especificam-se as composições das duas formulações, com indicação das frações mássicas de cada uma das matérias primas utilizadas.

Tabela 2 - Composições das duas formulações estudadas (Formulação 1 e Formulação 2).

MATÉRIAS PRIMAS	FORMULAÇÃO 1	FORMULAÇÃO 2
CAC	12,50%	12,50%
GESSO	7,95%	7,95%
OPC	4,17%	2,92%
AREIAS DE SÍLICA	75,28%	76,53%
Li_2CO_3	0,10%	0,10%

Na tabela 3 indicam-se as especificações técnicas, neste caso, a composição química mineral dos dois tipos de cimento usados nas formulações estudadas.

Tabela 3 - Composição química mineral dos dois principais ligantes (CAC e OPC). Dados fornecidos pelas próprias produtoras.

Formula química	CAC (Thermal White)	OPC (CEM, I, 52.5)
Al_2O_3	70,30%	2,72%
CaO	28,90%	67,58%
SiO_3	0,40%	22,56%
Fe_2O_3	0,20%	0,20%
$\text{C}_{12}\text{A}_7/\text{CA}$	0,10%	-
MgO	-	0,24%
SO_3	-	2,70%
Cl	-	0,02%

A preparação de cada formulação passou por 2 etapas: pesagem e homogeneização. Para tal utilizou-se a balança de marca Mettler Toledo, modelo PB8001-S, com gama de medição 5 g até 8100 g e resolução 0,1 g, critério de aceitação $\pm 0,5$ g, segundo as normas EN 998-2 e CEN/TR 15225, para medir a massa dos ligantes e os agregados de sílica com uma precisão de ± 0.1 g. No caso do carbonato de lítio, foi medido utilizando uma precisão de ± 0.01 g, utilizando a balança analítica de marca Mettler Toledo, modelo AB204-S, com gama de medição 10 mg até 220 g e resolução 0,0001 g, critério de aceitação $\pm 0,0005$ g [24], [25].

A mistura em pó segue posteriormente para o misturador de pós, modelo em Y, onde é homogeneizado durante 6 min.

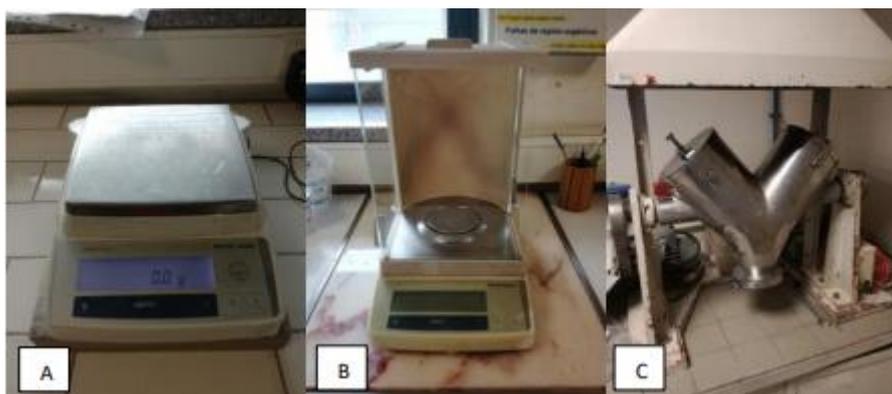


Figura 8 – A, Balança de marca Mettler Toledo, modelo PB8001-S, com gama de medição 5 g até 8100 g e resolução 0,1 g, critério de aceitação $\pm 0,5$ g, segundo as normas EN 998-2 e CEN/TR 15225, para medir a massa dos ligantes e os agregados de sílica com uma precisão de ± 0.1 g. B, Balança analítica de marca Mettler Toledo, modelo AB204-S, com gama de medição 10 mg até 220 g e resolução 0,0001 g, critério de aceitação $\pm 0,0005$ g e precisão de ± 0.01 g. C, Misturador de pós, modelo em Y.

3.2 Preparação do Produto Endurecido

O endurecimento do produto resulta de uma série de reações causadas pela hidratação do cimento presente nas formulações. Assim, o primeiro passo será determinar a quantidade de água a adicionar ao produto em pó de modo a garantir trabalhabilidade do amassado (pasta resultante da adição da água ao produto em pó e consequente mistura). A ACI ou *American Concrete Institute* definem trabalhabilidade como a facilidade e homogeneidade com que o cimento é misturado, aplicado, endurecido e acabado. A nível pratico é uma propriedade muito vaga e que requer um profissional experiente para a determinar. Propriedades como a fluidez e a segregação são mais fáceis de observar e que podem ser indicativas de uma boa ou má trabalhabilidade [26].

A determinação da percentagem mássica de água a adicionar é feita preparando uma pequena quantidade de pó (utilizou-se 200g nos ensaios realizados) à qual é adicionada água gradualmente até atingir uma boa trabalhabilidade. A formulação 1 foi amassada com 21% de água enquanto que a formulação 2 apenas necessita de 20%. Determinada a percentagem de água, aplica-se essa mesma razão para quantidades maiores do produto em pó. Este processo inicia-se como uma pré-mistura utilizando uma espátula para envolver a água com o pó e evitar possíveis desperdícios que possam influenciar, seguindo para uma amassadora com características segundo a norma NP EN 196-1 (CEN, 2006a) [25], marca Controls, modelo 65-L0005, com âncora de altura 130 ± 1 mm, pá de altura 179 ± 1 mm e diâmetro de recipiente 200 ± 1 mm, com uma agitação de 140 ± 5 rotações por minuto, durante 30 segundos.



Figura 9 - Amassadora com características segundo a norma NP EN 196-1 (CEN, 2006a), marca Controls, modelo 65-L0005, com âncora de altura 130 ± 1 mm, pá de altura 179 ± 1 mm e diâmetro de recipiente 200 ± 1 mm, com uma agitação de 140 ± 5 rotações por minuto.

Após amassado, o produto inicia o processo de endurecimento, sendo que este tem de ser realizado em moldes específicos respeitando a norma EN 1015-11, que devem ser de metal aberto com paredes removíveis, formando 3 compartimentos quando montado de dimensões de $4 \times 4 \times 16$ cm³ (tolerância de $\pm 0,1$ mm para a largura e profundidade, e de $\pm 0,4$ mm para o comprimento) [27].

A correta aplicação no molde passa pela aplicação de uma camada que ocupa cerca de metade do molde seguida de 20 batimentos do molde, seguidamente nova camada até encher o molde, repetindo os 20 batimentos e removendo os excessos do molde. Este processo visa garantir a melhor compactação possível do produto no molde, resultando num provete bem compacto.

Um dos ensaios, o da avaliação do módulo de elasticidade, requer provetes de diferentes dimensões. Foram então produzidos provetes de dimensões $2,5 \times 2,5 \times 28,5$ cm³, aplicando a mesma metodologia dos batimentos.

Outro pormenor, também este para um ensaio em particular, requer a introdução de um terminal nas extremidades de cada provete do molde, para a realização das medições da retração.



Figura 10 - Moldes específicos respeitando a norma EN 1015-11, que devem ser de metal aberto com paredes removíveis formando 3 compartimentos quando montado de dimensões de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ (tolerância de $\pm 0,1 \text{ mm}$ para a largura e profundidade, e de $\pm 0,4 \text{ mm}$ para o comprimento) e os provetes resultantes do desmolde, à direita.

A figura 10 serve como referência para a nomenclatura usada para identificação dos provetes. Assuma-se a nomenclatura genérica $P_n T_x V_y$, onde n corresponde ao número do provete, x à temperatura a que foi submetido e y a formulação a que corresponde. Assim sendo, utilizando o exemplo da figura, o provete $P_{11} T_5 V_2$ corresponde ao provete número 11, colocado à temperatura de 5°C , da formulação 2. Os provetes com preparação especial, caso dos da retração e do módulo de elasticidade foram identificados devidamente com um r no caso da retração e um “ me ” no caso do módulo de elasticidade à frente do número do provete, por exemplo $P_{1me} T_5 V_2$ seria o provete 1, para o ensaio do módulo de elasticidade, à temperatura de 5°C , da formulação 2.

É de referir também que para cada condição de temperatura, se analisaram 3 provetes da mesma formulação para cada um dos tempos de cura.

Após 5 horas de repouso no molde, já nos respetivos ambientes de cura, procede-se ao desmolde dos provetes. Este processo pode ser auxiliado se, antes da aplicação do produto ainda em pasta, for feita uma lubrificação das faces internas do molde com um óleo, visto que este não interfere com o sistema reacional do cimento. Os provetes desmoldados são pesados antes de voltarem novamente para os ambientes de cura, já devidamente identificados. O ambiente de $5 \pm 2^\circ\text{C}$ é simulado utilizando um frigorífico. A temperatura de $22 \pm 2^\circ\text{C}$ é reproduzida numa sala de cura enquanto que para simular as temperaturas elevadas é utilizada uma estufa operando a $70 \pm 5^\circ\text{C}$, de marca Termolab, modelo ES-6, com gama de medição $0-250^\circ\text{C}$ e resolução de 1°C , critério de aceitação $\pm 5^\circ\text{C}$.



Figura 11 - Estufa operando a $70\pm 5^{\circ}\text{C}$, de marca Termolab, modelo ES-6, com gama de medição $0-250^{\circ}\text{C}$ e resolução de 1°C , critério de aceitação $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

3.3 Caracterização Dimensional e Mecânica

3.3.1 Determinação da Perda de Massa, Retração e Densidade Aparente

As primeiras propriedades que são avaliadas nos provetes são a perda de massa, a retração e a densidade do produto endurecido. Como referido, logo após o desmolde é registado o valor da massa e, nos provetes onde é estudada a retração é também registado o valor inicial. É então feita uma monitorização durante os tempos de cura propostos, 7, 14, 28 e cerca de 90 dias (3 meses) de forma a registar estas propriedades dimensionais expressas em função do tempo de cura.

A perda de massa é calculada subtraindo a massa do provete para um dado tempo à massa do provete logo após o desmolde. Este valor é expresso de forma mais comum sob a forma percentual, como indicado na Equação 18.

$$\text{Perda de massa (\%)} = \frac{m_{5h} - m_t}{m_{5h}} * 100 \quad (18)$$

De seguida, utilizando um retratómetro da marca Mitutoyo Corp. e modelo ID-C112B com gama de medição de $0,001\text{mm}$, é medido o valor da retração nos provetes. A equação 19 descreve como é feito o cálculo desta propriedade, onde x_0 é o deslocamento causado pelo provete logo após o desmolde, x o valor deslocado para o provete para um determinado tempo e o $0,16$ resulta da geometria do provete, representando, neste caso, o comprimento do provete.

$$\text{Retração (mm/m)} = \frac{x_0 - x}{0,16} \quad (19)$$

A densidade (g/cm^3 ou kg/L) por sua vez é a razão entre a massa do provete (m_t) no tempo de cura pretendido e o volume do provete (V). Como os provetes sofrem o efeito da retração ao longo do tempo, é feito um ajuste ao volume tendo em conta o valor da retração, sendo a densidade do produto endurecido é dada pela equação 20.

$$\rho = \frac{m_t}{V * \left(1 - \frac{\text{retração}}{1000}\right)^3} \quad (20)$$



Figura 12 - Retratômetro da marca Mitutoyo Corp. e modelo ID-C112B com gama de medição de 0,001mm.

3.3.2 Determinação das Resistências Mecânicas à Flexão e Compressão

Para a realização destes testes usou-se o equipamento de avaliação de resistência mecânica da marca CONTROLS, modelo 65-1142, gama de medição de 2-15 kN e resolução de 0,01 kN para a flexão, e gama de medição de 30-300 kN com resolução de 0,1 kN para a compressão. É realizado, em primeiro lugar, o teste da resistência à flexão pois este necessita do provete no seu estado normal, enquanto que o exercício da compressão pode ser realizado utilizando frações (metades) do provete. Ao contrário dos provetes da retração para estes ensaios, principalmente o da compressão, não é de todo recomendado a aplicação dos terminais nas extremidades do provete.



Figura 13 - Equipamento de avaliação de resistência mecânica da marca CONTROLS, modelo 65-1142, gama de medição de 2-15 kN e resolução de 0,01 kN para a flexão e gama de medição de 30-300 kN com resolução de 0,1 kN para a compressão.

Ambos os valores das resistências são nos dados automaticamente pela máquina; no entanto é possível calcular estes valores pelas equações 21 e 22. Os valores F_f e F_c correspondem respetivamente aos valores das forças exercidas na flexão e compressão expressas em kN, l é a distância entre os eixos de suporte do provete em m, b a largura do provete em m, d a espessura do provete em m, e S_c a área de contacto (quadrangular para este equipamento) em m^2 . Os valores das resistências são dados em MPa.

$$R_f = \frac{1,5}{1000} * \frac{F_f * l}{b * d^2} \quad (21)$$

$$R_c = \frac{F_c}{1000 * S_c} \quad (22)$$

3.3.5 Determinação do Módulo de Elasticidade Longitudinal

O módulo de elasticidade longitudinal ajuda a compreender como está a ocorrer o endurecimento do cimento, nomeadamente se este está compacto ou se surgem muitos poros ou vazios no interior. O cálculo desta propriedade é realizado segundo a norma europeia EN 14146, obtida em MPa, partindo da frequência de ressonância fundamental em vibração longitudinal ou F_L (MHz). A equação 23 indica como foi realizado o cálculo deste módulo [28].

$$Ed_L = 4 * L^2 * F_L^2 * \rho_L \quad (23)$$

Onde L é o comprimento do provete em m e ρ_L é a densidade em kg/m^3 .

O valor de F_L é retirado diretamente de um sistema experimental como mostra a figura 14 composto por um gerador de sinal da marca GW e modelo GFG-8019G, ligado a um osciloscópio Hameg hm 303-4, acoplado a um amplificador LDS PA25E, ligado a

um agitador LDS, com um transformador Dytran instruments 4102C e frequência máxima de medição de 10000 Hz (critério de aceitação ± 10 Hz).

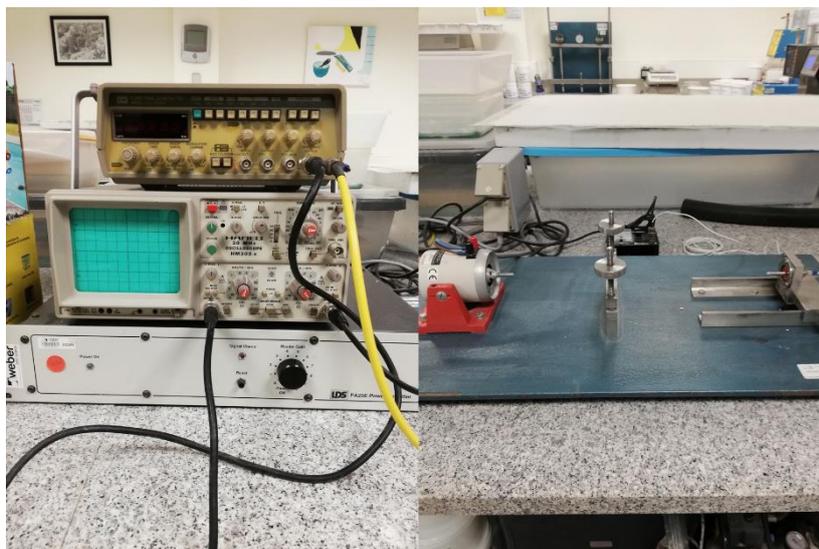


Figura 14 – Sistema experimental composto por um gerador de sinal da marca GW e modelo GFG-8019G, ligado a um osciloscópio Hameg hm 303-4, acoplado a um amplificador LDS PA25E, ligado a um agitador LDS, com um transformador Dytran instruments 4102C e frequência máxima de medição de 10000 Hz (critério de aceitação ± 10 Hz).

3.4 Caracterização Física e Química

Foram realizados ensaios de caracterização às matérias primas e ao produto endurecido.

3.4.1 Análise por Difração de Raios-X

A análise por difração de raios-X (DRX) é realizada à amostra em pó, e pode ser sucintamente descrita como uma técnica analítica rápida usada principalmente para identificação de fases de um material cristalino e pode fornecer informações sobre as dimensões das células unitárias. O material analisado é finamente moído, homogeneizado e a composição média de fases cristalinas é determinada qualitativamente. Para obter uma caracterização quantitativa é necessário aliar um conjunto de técnicas de análise química e física. Este tipo de análise baseia-se na equação de Bragg (Eq. 24) que relaciona o comprimento de onda da radiação incidente (λ) com o ângulo de difração (θ) e com espaçamento entre planos cristalográficos (d):

$$n\lambda = 2d * \text{sen}(\theta) \quad (24)$$

Os raios-X difratados são contabilizados após detetados, ao fazer um “scan” da amostra para vários ângulos 2θ . A comparação dos picos de difração do raio-X detetados a determinados ângulos 2θ com os padrões de difração de fases cristalinas puras permite a identificação das fases cristalinas presentes na amostra [29].

A análise por DRX, foi realizado no complexo universitário, à temperatura ambiente no difratômetro de raios X PANalytical X’Pert PRO3 (Figura 15) equipado com o software highscore plus, variando o valor do ângulo 2θ de 5 a 55° , com uma velocidade de varrimento de $0,02^\circ/\text{s}$.



Figura 15 - Difratómetro de raios X PANalytical X'Pert PRO3

3.4.2 Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia

Para complementar a análise DRX e concluir a caracterização das fases identificadas, foi utilizada a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) aliada à espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS). Este método de análise microscópica permite identificar as morfologias das fases cristalinas das amostras.

A análise SEM utiliza um feixe de eletrões de alta potência que incide na superfície sólida da amostra, resultando a emissão de fótons que originam imagens de topografia da superfície da amostra em análise e informação sobre a sua composição química elementar. Esta análise foi realizada utilizando o equipamento Hitachi SEM S4100 com Rontec EDS detetor com um feixe de 25,0 kV [30].

A preparação das amostras é um passo importante para o sucesso deste tipo de ensaios. Para o caso das matérias primas, foi colocada uma muito fina camada de pó sobre uma superfície adesiva do porta amostras; no caso do material endurecido utilizou-se um pequeno fragmento de um provete fraturado que se aplicou na superfície adesiva. Esta superfície adesiva é geralmente uma cola de carbono e ambos os tipos de amostras são cobertos com carbono de modo a tornarem-se condutores.

4 Análise e Discussão de Resultados

No presente capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos após a realização dos ensaios de caracterização dimensional, mecânica, química e física. Lembra-se que foram realizados referidos ensaios para duas formulações distintas (Formulação 1 ou V1 e Formulação ou V2) que têm por base os mesmos tipos de ligantes sendo a única diferença a fração mássica de cimento Portland. Estas duas formulações foram submetidas a 3 ambientes com temperaturas diferentes, 5 ± 2 °C, 22 ± 2 °C e 70 ± 2 °C e analisadas após 4 tempos de cura distintos, 5 horas, 7 dias, 14 dias, 28 dias e 3 meses.

4.1 Caracterização Dimensional e de Variação de Massa

Nas figuras 16 a 18 apresentam-se os resultados referentes à variação da perda de massa com o tempo, para diferentes temperaturas (5, 22 e 70 °C). Observa-se que a 5 °C (Fig. 16) ambas as formulações seguem a mesma tendência, evidenciando uma perda de massa mais acentuada nos primeiros dias de cura e atingindo uma certa estabilidade ao fim de um mês; ao fim deste período, já se nota uma ligeira diferença de cerca de 0,5% entre a formulação 1 e a formulação 2.

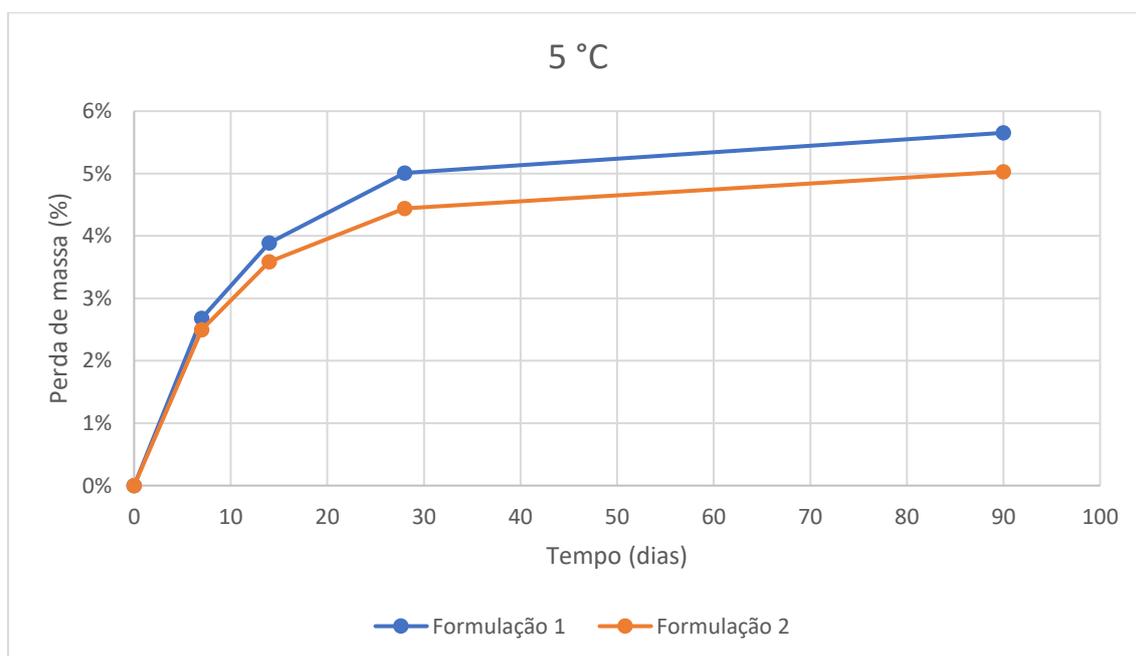


Figura 16 – Variação da perda de massa em função do tempo de cura para ambas as formulações em estudo à temperatura de 5 °C.

A 22 °C (Fig. 17) observa-se a mesma tendência de perda de massa para os primeiros dias de cura para ambas as formulações, embora posteriormente os comportamentos evidenciem certas diferenças. No caso da formulação verificou-se a estabilização da perda de massa ao final de um mês, tendo sido atingida uma perda de cerca de 6. A formulação 1 não apresentou essa estabilização, embora se note um declive menor na curva da perda de massa ao fim de um mês. Os últimos registos de perda de massa para esta formulação revelam um valor de quase 9%.

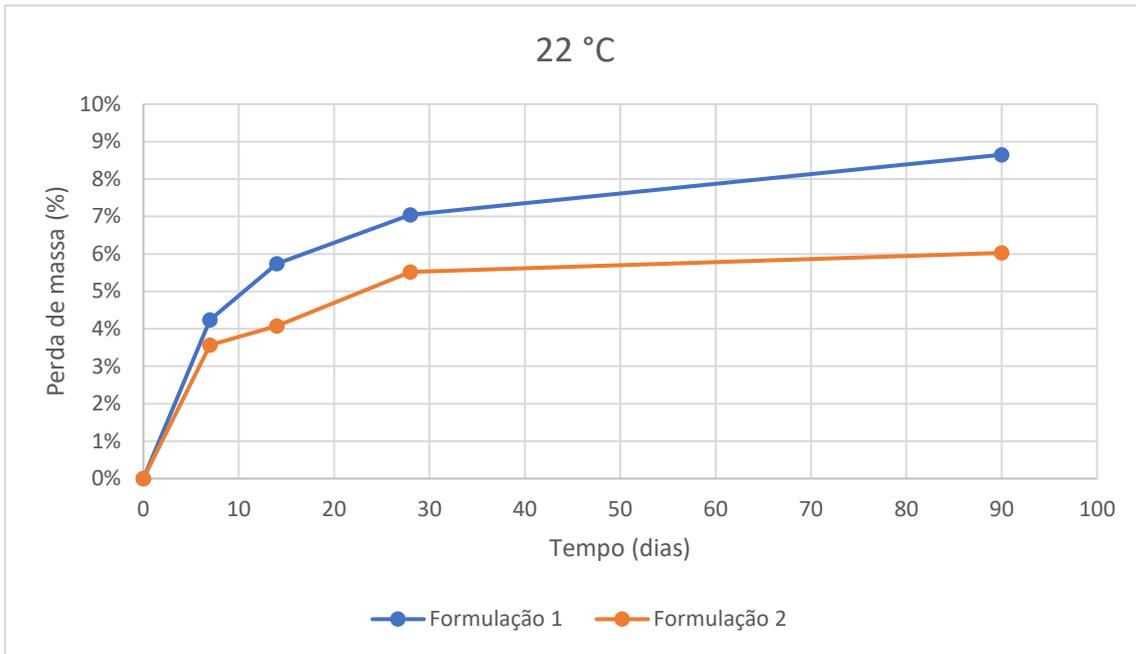


Figura 17 – Variação da perda de massa em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 22 °C.

Analisando agora a Figura 18, referente à temperatura de 70 °C, observa-se que ambas as formulações apresentam tendências iguais; a esta elevada temperatura, a perda de massa atingida nos primeiros dias é muito elevada (~6%), significativamente superior à atingida às temperaturas mais baixas para o mesmo tempo de cura (figuras 16 e 17) estabilizando pouco depois com uma perda de massa próxima dos 9%.

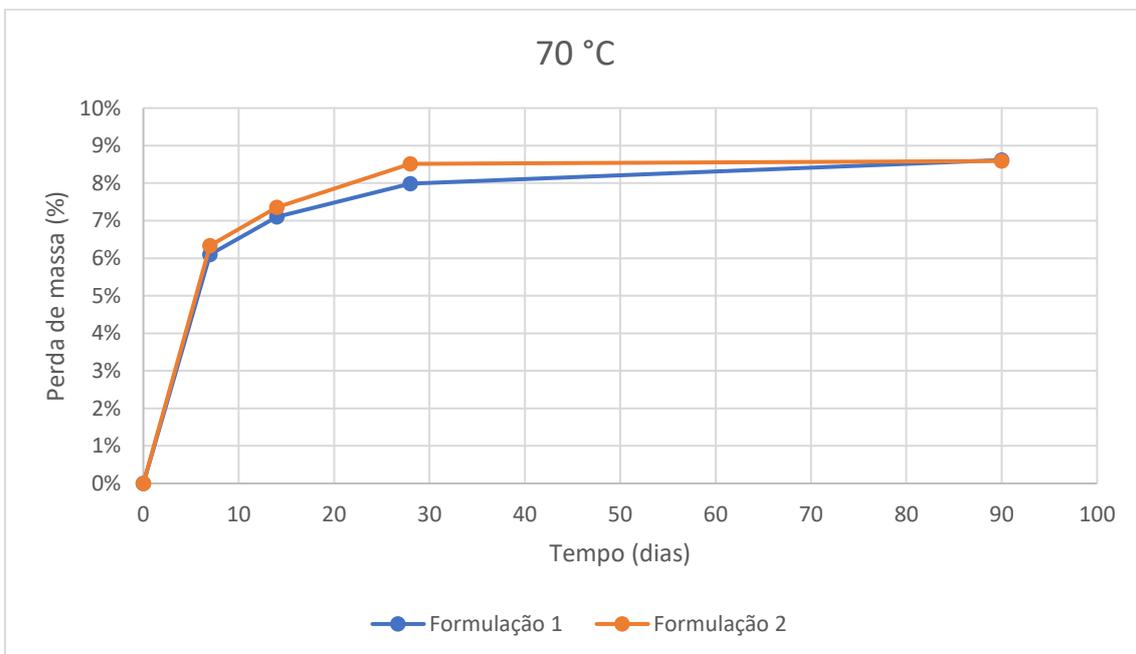


Figura 18 – Variação da perda de massa em função do tempo de cura para ambas as formulações á temperatura de 70 °C.

Comparando os comportamentos evidenciados nas figuras 16 a 18, é possível observar uma perda de massa significativa em todas as formulações e para todas as condições, merecendo um especial ênfase os resultados obtidos a 70 °C, que podem justificar-se pela evaporação rápida da água correspondente à perda de 6% em massa em apenas 7 dias. De uma forma geral todas as curvas apresentam estabilidade ao fim dos 3 meses de estudo, o que indica que deixou de ocorrer tanta atividade reacional no sistema.

Nas figuras 19 a 21 apresentam-se os resultados referentes à variação dimensional (retração) com o tempo, para diferentes temperaturas (5, 22 e 70 °C). Na figura 19, que representa as curvas de retração obtidas para as duas formulações à temperatura de 5 °C, é de destacar os dois comportamentos distintos das curvas. A curva da formulação 1 evidencia baixa retração para os primeiros dias de cura, seguindo-se um aumento acentuado após o que se regista uma estabilização a partir dos 30 dias atingindo-se valores de cerca de 3 mm/m. A curva da formulação 2 evidencia uma elevada retração logo nos primeiros tempos, seguindo-se alternância entre expansão e retração até ao fim do primeiro mês, a partir do qual apresenta comportamento expansivo, não chegando a estabilizar.

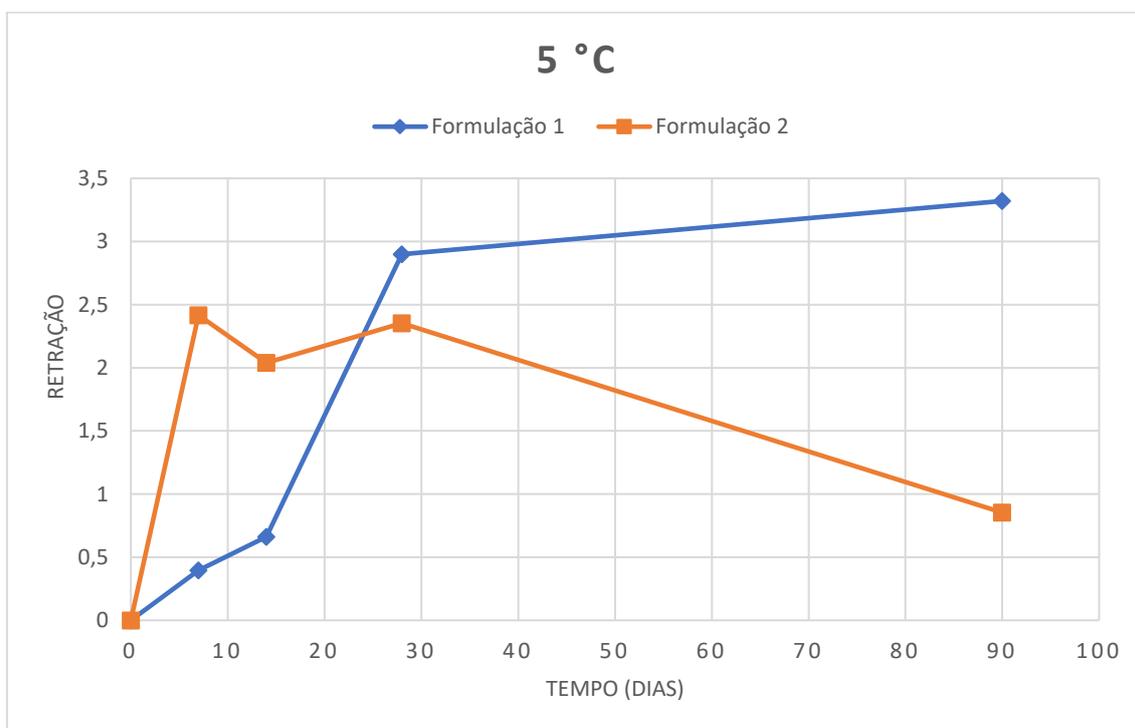


Figura 19 - Evolução da retração em função do tempo de cura para ambas as formulações à temperatura de 5 °C. A retração aparece em unidades de mm/m.

Os resultados obtidos a 5 °C demonstram que o efeito da redução do cimento Portland no sistema tem um notável impacto no desenvolvimento do sistema num ambiente em que o esquema reacional ocorre de forma mais lenta. A justificação para os comportamentos expansivos que é possível observar na formulação 2 pode passar pela formação de etringite que possui propriedades expansivas devido à sua morfologia de agulhas e à sua tendência para ocupar os poros da estrutura endurecida. No entanto, não só de etringite é composto o sistema, pelo que o passo seguinte à formação de etringite é a formação dos silicatos hidratados, inicialmente sob a forma de um gel que se deposita e endurece conferindo maiores resistências e propriedades retrativas. Neste sistema

devido à abundância de alumina presente, tem-se a presença de aluminossilicatos, ou pela notação C-A-S-H ao invés de C-S-H que aparece nos sistemas ricos em cimento Portland [16], [19], [23].

A formação destas fases, seja C-S-H ou C-A-S-H é iniciada devido à hidratação das fases C_2S e C_3S do Portland, e relembrando a diferença da fração mássica de OPC em ambas as formulações (V1, 4,17% e V2, 2,92%) é de facto mais difícil iniciar a formação desta fase na formulação 2.

Se aliar o fator da temperatura baixa (reações lentas) à baixa percentagem de cimento Portland no sistema correspondente à formulação 2, isto poderá significar que o sistema está ainda a reagir e nesta altura a formação de etringite poderá ser ainda a reação que domina o sistema. Devido às propriedades expansivas da etringite é então compreensível que enquanto esta estiver a ser formada, o sistema tenha tendência para expandir ao invés de retrair. Já na formulação 1 o teor de cimento Portland é suficiente para iniciar mais rapidamente a hidratação dos silicatos e diminuir o efeito da expansão da etringite que se formará em menor quantidade [16], [19], [23].

A compreensão destes comportamentos será mais clara com os resultados obtidos nas análises de difração de raios-X.

Na figura 20, apresentam-se os resultados obtidos à temperatura ambiente (22 °C). Repete-se o mesmo o comportamento inicial para a formulação 1, já observado na figura 19, sendo que para esta temperatura a retração não chega a estabilizar no intervalo de tempo estudado. De igual modo a formulação 2 apresenta novamente um elevado crescimento dos valores de retração para os primeiros tempos de estudo e, ao fim de 28 dias, regista-se o comportamento expansivo que não estabiliza no intervalo de tempo em estudo.

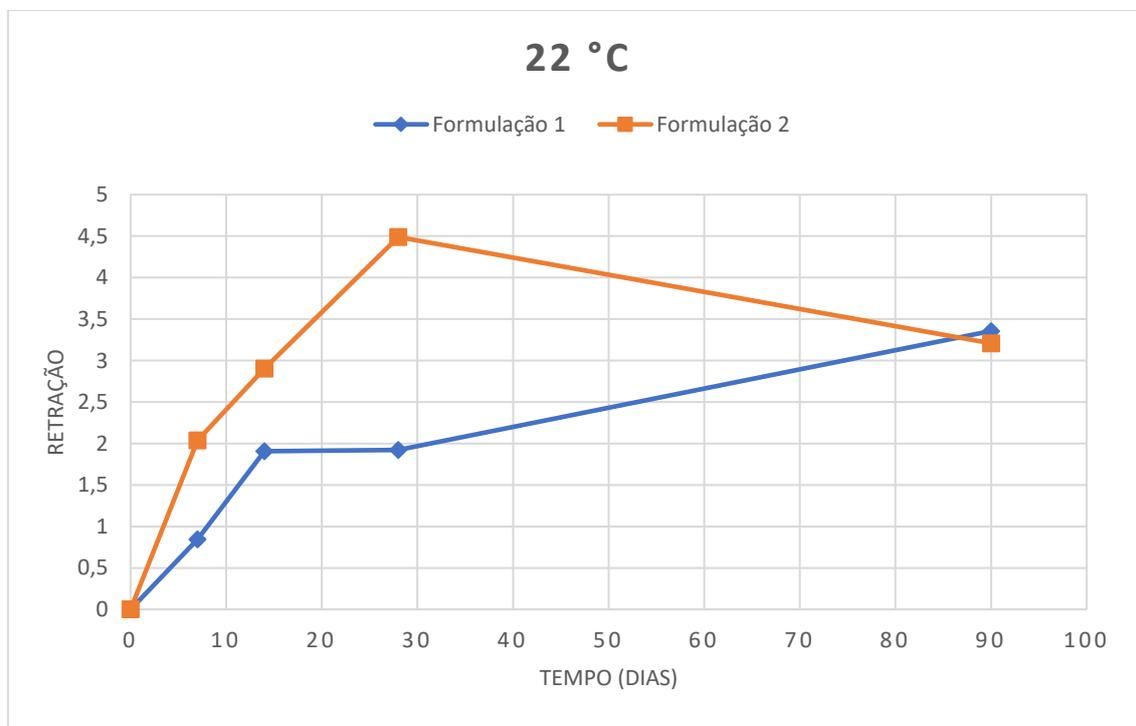


Figura 20 - Evolução da retração em função do tempo de cura para ambas as formulações à temperatura de 22 °C. A retração aparece em unidades de mm/m.

Observam-se novamente tendências associadas à expansão do sistema na formulação 2. As justificações para o facto das reações ocorrerem tão lentamente podem ser atribuídas ao facto de, até aos 3 meses, ainda se terá a formação de etringite a dominar o sistema, o que não é aplicável neste caso pois estudos anteriores ([4], [5] e [19]) confirmam que, à temperatura ambiente e neste intervalo de tempo, as principais reações já ocorreram e as possíveis reações em curso são reações de transformação de fases hidratadas em outra termodinamicamente mais estáveis ou transformações associadas a geometria da molécula relacionadas com a estabilidade da rede cristalina, isto é, a moléculas constituintes da fase procurar configurações geométricas mais estáveis. Será necessário novamente um estudo das fases presentes para compreender o comportamento.

Por último, para a temperatura de 70 °C (Fig. 21) observa-se uma tendência idêntica para ambas as formulações, semelhante ao observado para a perda de massa a esta temperatura, onde ambas as formulações apresentam variações até ao primeiro mês de estudo após o que apresentam estabilidade de valores até ao fim do período em estudo. Apresentam, no entanto, uma discrepância nos valores estáveis da retração; a formulação 1 estabiliza perto dos 11 mm/m e a formulação 2 nos 8 mm/m.

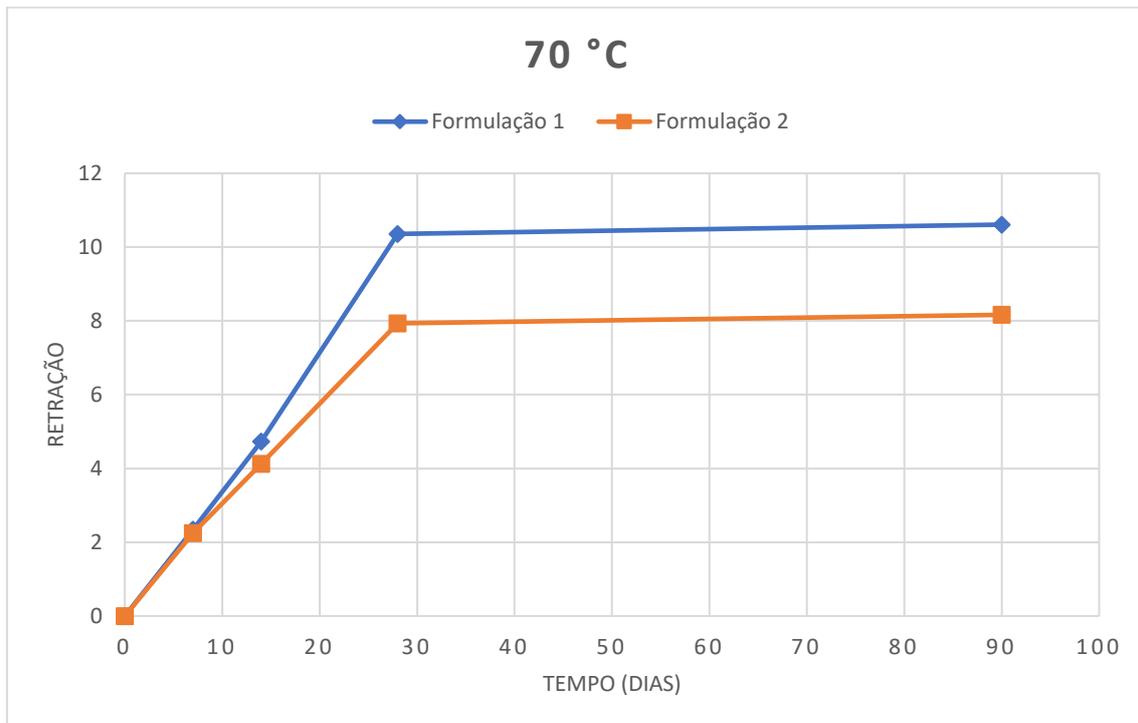


Figura 21 - Evolução da retração em função do tempo de cura para ambas as formulações à temperatura de 70 °C; A retração aparece em unidades de mm/m.

A 70 °C, observa-se um comportamento expectável da retração, um período inicial de retração (neste caso até aos 28 dias) seguido de estabilidade, o que indica que deixou de ocorrer formação de fases expansivas ou retrativas. O efeito da elevada temperatura como que catalisa as reações acelerando a formação das fases hidratadas. O principal problema neste caso passa pelos valores elevados que a retração atinge uma vez estabilizada ou seja: 10,6 mm/m e 8,2 mm/m, para as formulações 1 e 2 respetivamente. Apesar de se tratar de uma temperatura extrema, é possível observar que a temperatura elevada aumenta perigosamente a retração nas formulações.

Da análise à MVA (massa volúmica aparente) com o tempo de cura, para as várias temperaturas estudadas (figuras 26 a 31, anexo A), observa-se também que ocorre uma diminuição gradual ao longo do tempo principalmente provocado pela perda de massa e pelo efeito da retração. Este efeito é mais notável à temperatura de 70 °C, condições em que o efeito da perda massa é também mais elevado.

4.2 Análise e Discussão das Resistências Mecânicas

Para avaliação das resistências mecânicas, realizam-se estudos à compressão e à flexão. Os resultados obtidos são baseados na média obtida nos ensaios realizados a 3 provetes para cada condição de temperatura e cada formulação. Dado a especulação de que a 5 °C as formulações poderiam ainda estar a reagir para formar etringite, para esta temperatura foi realizado um ensaio com cerca de 6 meses de tempo de cura, como observado na figura 22 e 23.

Numa primeira observação das figuras, atendendo aos valores da resistência à flexão (Fig. 22) destaca-se que todas as combinações (i.e cada formulação para cada temperatura) apresentam os valores mais elevados aos 14 dias de cura e, de uma forma genérica, evidenciam um decréscimo após os 14 dias.

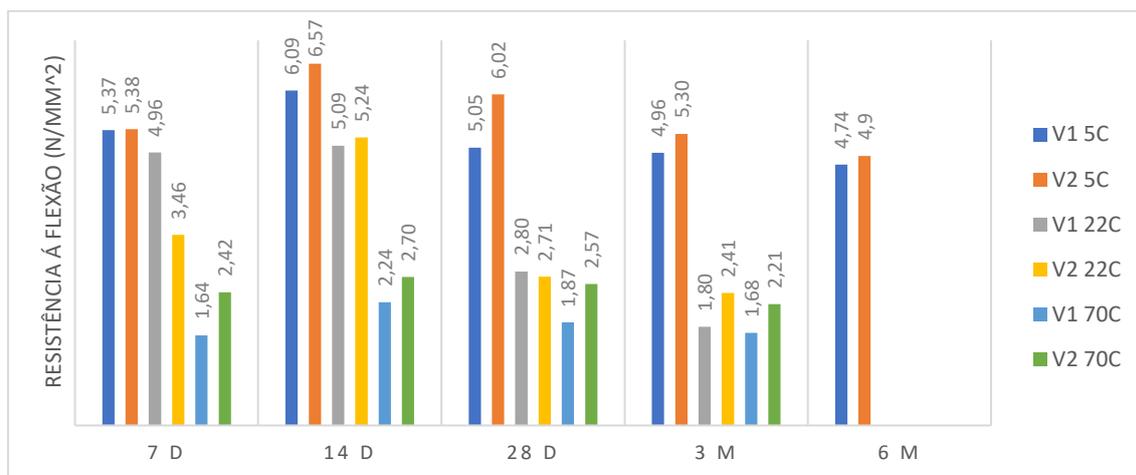


Figura 22 - Valores médios obtidos para a resistência dos provetes à flexão para ambas as formulações e todas as temperaturas estudadas.

No que se refere aos valores da resistência à compressão (Fig. 23), observam-se valores elevados para a primeira semana de cura e uma tendência de declínio para as temperaturas de 22 e 70 °C em ambas as formulações. Para as duas formulações a 5°C estas evidenciam o valor máximo de resistência aos 28 dias, sendo que estes valores oscilam entre o primeiro mês e o sexto mês. As tendências entre os valores de flexão e compressão são similares, pelo que se dará maior foco aos valores de compressão.

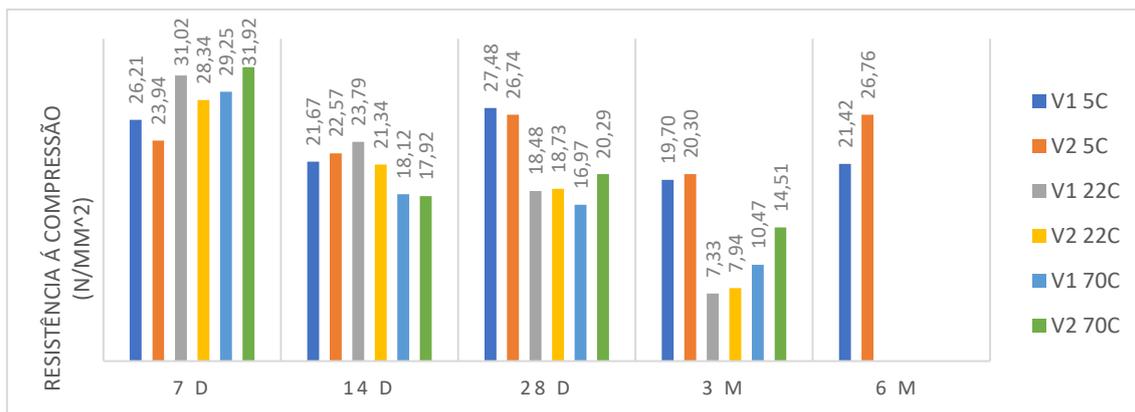


Figura 23 - Valores médios obtidos para a resistência dos provetes à compressão para ambas as formulações e todas as temperaturas estudadas.

A figura 23, permite também destacar a diferença nos valores da resistência para a temperatura de 5°C, sobretudo a partir dos 28 dias de cura, que não apresentam a mesma tendência de decréscimo. Para além das propriedades expansivas, a etringite confere grande parte das resistências iniciais ao sistema e, posteriormente, o endurecimento do gel de C-S-H e C-A-S-H fortalece essas resistências já criadas. A 5°C as resistências mecânicas reforçam a hipótese de que o sistema ainda não concluiu o conjunto das principais reações e a consideração dos dados experimentais aos 6 meses mostra que, entre os 3 meses e os 6 meses, acontece algo que vem novamente fortalecer o sistema ou pelo menos não o destabiliza. A questão que se levanta para esta temperatura é saber em que fase reacional se encontra que poderá ser melhor compreendida na análise dos resultados por DRX.

Admite-se que a 5°C não se observa decréscimo das resistências porque os processos de hidratação ainda estarão atrasados face às outras temperaturas. Apenas ensaios durante um período mais prolongado, superior a 6 meses, poderão concluir a evolução da resistência a esta temperatura.

Focando agora a atenção na temperatura de 22 °C, há um claro declínio de resistências entre os 28 dias e os 3 meses, o que sugere destruição de estruturas que estavam presentes até aos 28 dias ou que as fases complementares não se formaram. No entanto, esta última hipótese por si só não justifica um acentuado declínio na resistência; apenas iria explicar o caso de estabilidade dos valores.

À temperatura de 70 °C, atinge-se o máximo das resistências mecânicas aos 7 dias o que indica que as reações são fortemente aceleradas. Depois desse período regista-se uma queda abrupta das resistências e que pode estar relacionado com a retração mais elevada observada a esta temperatura. A 70 °C é possível que muitas fases hidratadas não se formem devido à rápida evaporação da água do sistema. É também possível que haja degradação das estruturas já formadas devido também à evaporação. Durante o tempo que permaneceram na estufa, os provetes começaram a mostrar sinais de degradação sob a forma de fissuras milimétricas na superfície, o que vem contribuir negativamente para a resistência do provete.

4.3 Análise e Discussão da Caracterização Química

Para uma melhor compreensão do sistema reacional, aliou-se a caracterização química à mecânica e dimensional, através de análises de difração de raios-X e de microscopia de varrimento em conjunto com a eletroscopia de raio-X, ambas as técnicas descritas no capítulo 3.

A análise dos espectros obtidos nos ensaios de difração de raio-X às amostras preparadas sob várias condições de temperatura e de tempos de cura ajuda à compreensão dos possíveis fenômenos, isto é, quando comparando o espectro de DRX de cada uma das amostras com os padrões de DRX característicos de cada uma das potenciais fases que se pode formar, é possível retirar uma conclusão qualitativa (não quantitativa) acerca das composições de fases de cada formulação. A tabela 4 faz o resumo das fases identificadas, após análise e tratamento dos dados obtidos, fazendo-se a distinção entre fases anidras a negrito e fases formadas após a hidratação.

Clarificando a tabela, as fases identificadas são qualificadas pela intensidade dos respectivos picos: por exemplo, fases identificadas com apenas um “+” correspondem a picos com baixa intensidade no espectro que traduzem numa menor presença relativa dessa fase na amostra; fases identificadas com “+++” correspondem a fases com presença expressiva na amostra relativamente a outras fases; por fim, fases identificadas com “-” refletem a ausência dessas fases na amostra.

Tabela 4 - Tabela resumo das fases identificadas por análise DRX de amostras de cada uma das formulações preparadas sob as diferentes condições de temperatura (5, 22 e 70 °C) e de tempo de cura (7, 14 e 90 dias) em estudo. As fases a negrito correspondem a fases anidras que não reagiram. . Intensidade dos picos no espectro de DRX variando desde (+++) (caso de picos bem desenvolvidos) até (-) (caso de fases não detetadas, com picos ausentes).

	Formulação 1 a			Formulação 2 a			Formulação 1 a			Formulação 2 a			Formulação 1 a			Formulação 2 a		
	5°C			5°C			22°C			22°C			70°C			70°C		
	7	14	90															
C	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
CA	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
C₂S	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
C₃S	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+
C₁₂A₇	++	+	++	+++	+	++	++	+	+++	+++	++	++	+++	++	+++	++	++	++
Gesso	-	-	+	-	+	+	++	+	+	+	+	++	+	-	-	-	-	-
AH₃	+	++	+	-	+	+	++	+	++	+	++	++	++	+++	-	+	+	+
Calcite	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+	++	+++	+++	+++	+++	-	+++	+++	+++
Gehlenite	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Laumontite	+	+	+	+	+	++	++	+	+	+	++	+	++	++	-	+	+	+
Etringite	++	+	+	++	++	+++	++	+	+	+	+	+	++	+	-	+	+	+
AFm	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+
CAH₁₀	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
C₂AH₈	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	++	-	+	-
C₃AH₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-

Desde logo, a globalidade dos resultados confirma que as formulações estudadas se enquadram nos casos acima referidos. A tabela 5 mostra a percentagem mássica considerando apenas os ligantes.

Tabela 5 - Percentagem mássica de cada formulação quando olhando apenas aos ligantes.

MATÉRIAS PRIMAS:	FORMULAÇÃO 1	FORMULAÇÃO 2
CAC	50,57%	53,26%
GESSO HEMI-HIDRATADO	32,16%	33,87%
OPC	16,87%	12,44%

Na tabela observa-se em que se tem uma elevada percentagem de CAC e Gesso em relação ao cimento Portland que, seguindo a lógica abordada no capítulo introdutório, resulta na seguinte ordem de ocorrência das reações: 1º Formação da Etringite, 2º Formação de Silicatos (Fases C-A-S-H e C-S-H), 3º Reações de hidratação do aluminato de cálcio e 4º Formação de fases AFm.

Através da análise DRX, confirma-se a presença de etringite e, para a maioria das amostras, nota-se uma intensidade relativa maior nos ensaios realizados aos 7 dias o que comprova que esta fase é das primeiras a formar-se. É também notória a presença de silicatos hidratados, sob a forma de C-A-S-H devido ao elevado teor de alumina presente no sistema, identificado na tabela 4 como a Gehlenite (apesar de apenas aparecer numa amostra) e a Laumontite. A sua presença aparece logo nos ensaios aos 7 dias e apresenta intensidades relativas baixas.

A hidratação do aluminato de cálcio comprova-se pela formação das fases CAH_{10} , C_2AH_8 e C_3AH_6 , e também pode ser demonstrado pela formação de AH_3 , produto secundário deste tipo de reações de hidratação e também da formação de etringite. Surge, no entanto, uma problemática evidente no sistema, para além de ser possível observar vestígios de CA nas amostras, existe muita quantidade de $C_{12}A_7$, a outra forma de aluminato de cálcio presente no CAC por reagir. Olhando novamente para as equações 9, 10, 11 e 17 que descrevem os fenómenos possíveis para o $C_{12}A_7$ é de relembrar a quantidade de água e de sulfatos necessárias à reação de uma molécula de $C_{12}A_7$. A possível justificação para a não reação desta fase anidra poderá estar associada a falta de recursos (água ou sulfatos de cálcio) alimentados ao sistema. Analisando novamente os dados da tabela 4, é em certos casos visível que ainda existe gesso por reagir no sistema, havendo nesses casos menor intensidade relativa de $C_{12}A_7$ não reagido, o que pode remeter para a possibilidade de haver uma escassez de água no sistema.

A última etapa proposta é a da formação das fases AFm, uma reação indesejada por retirar resistência ao sistema. É evidente a presença desta fase o que justifica a degradação da etringite e, conseqüentemente, o decréscimo das resistências mecânicas que foi possível observar nas análises realizadas, devidas ainda a provável retração, já mencionada anteriormente. No caso de temperaturas de 5 °C, os resultados evidenciam

igualmente formação de AFm, porém a menor retração poderá explicar o não decréscimo das resistências, sugerindo que os fenômenos causadores de retração não serão resultantes desta conversão entre AFt e AFm.

Numa abordagem mais detalhada ao comportamento das formulações para cada temperatura procura-se explicar o comportamento mecânico e dimensional das amostras.

Tabela 6 - Fases identificadas nas amostras das duas formulações à temperatura de 5 °C.

	<i>Formulação 1 a</i>			<i>Formulação 2 a</i>		
	5°C					
	7	14	90	7	14	90
<i>C</i>	-	-	-	+	+	+
<i>CA</i>	-	-	-	+	+	+
<i>C₂S</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₃S</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₁₂A₇</i>	++	+	++	+++	+	++
<i>Gesso</i>	-	-	+	-	+	+
<i>AH₃</i>	+	++	+	-	+	+
<i>Calcite</i>	+++	+++	+++	++	+++	+++
<i>Gehlenite</i>	+	-	-	-	-	-
<i>Laumontite</i>	+	+	+	+	+	++
<i>Etringite</i>	++	+	+	++	++	+++
<i>AFm</i>	+	+	+	+	+	+
<i>CAH₁₀</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₂AH₈</i>	+	+	+	-	+	+
<i>C₃AH₆</i>	-	-	-	-	-	-

Avaliando comparativamente o comportamento das fases (tabela 6) e o gráfico da figura 19, a justificativa proposta para o comportamento expansivo da amostra da formulação 2 à temperatura de 5 °C pode ser confirmado pelo aumento da intensidade da etringite ao longo do tempo. A formulação 1 não tem este comportamento pois também não se verifica a presença acentuada de etringite. Este comportamento lento das reações favorece a formação de etringite e aparenta fazê-lo utilizando o C₁₂A₇. A 5 °C evitam-se fenômenos naturais de evaporação de água evitando também a escassez desta no sistema.

Tabela 7 - Fases identificadas nas amostras das duas formulações á temperatura de 70 °C.

	<i>Formulação 1 a</i>			<i>Formulação 2 a</i>		
	70°C			70°C		
	7	14	90	7	14	90
<i>C</i>	-	-	-	-	-	-
<i>CA</i>	+	+	-	+	+	+
<i>C₂S</i>	+	+	-	+	+	+
<i>C₃S</i>	+	-	-	+	+	+
<i>C₁₂A₇</i>	+++	++	+++	++	++	++
<i>Gesso</i>	+	-	-	-	-	-
<i>AH₃</i>	++	+++	-	+	+	+
<i>Calcite</i>	+++	+++	-	+++	+++	+++
<i>Gehlenite</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Laumontite</i>	++	++	-	+	+	+
<i>Etringite</i>	++	+	-	+	+	+
<i>AFm</i>	+	+	-	-	+	+
<i>CAH₁₀</i>	-	-	-	-	-	-
<i>C₂AH₈</i>	-	-	++	-	+	-
<i>C₃AH₆</i>	-	+	-	-	-	-

Comparando agora os resultados obtidos à temperatura de 5 °C com os obtidos à outra temperatura extrema, 70 °C onde a reação é fortemente acelerada e muitas das fases degradadas com a temperatura (tabela 7) observa-se que apenas nos primeiros momentos de análise é possível observar sinais de reação e de bastante aleatoriedade nos resultados. É possível observar fases C-A-H aos 90 dias na formulação 1. No entanto, não se observa nem etringite nem AFm nessa altura, sugerindo que possivelmente terá ocorrido degradação destas fases com a temperatura.

Para obter uma melhor visão do que estava a ocorrer nas amostras foram realizados ensaios utilizando as técnicas de SEM e EDS a duas amostras da formulação 2 preparadas a 5 °C e a 70 °C, com cerca de 6 meses de cura. Com este tempo de cura é expectável que as estruturas já não se alterem mais.

Nas amostras preparadas a 5 °C foi possível observar agulhas de etringite bem definidas, especialmente dentro dos poros o que confere as resistências observadas nesta amostra. Nas amostras preparadas a 70°C, foi possível notar a degradação dessa fase, embora tenha sido possível observar estruturas semelhantes às de etringite ainda que muito mal desenvolvidas. Assume-se então que, dada a velocidade de reação tão elevada, as estruturas não têm condições de se desenvolver na totalidade.

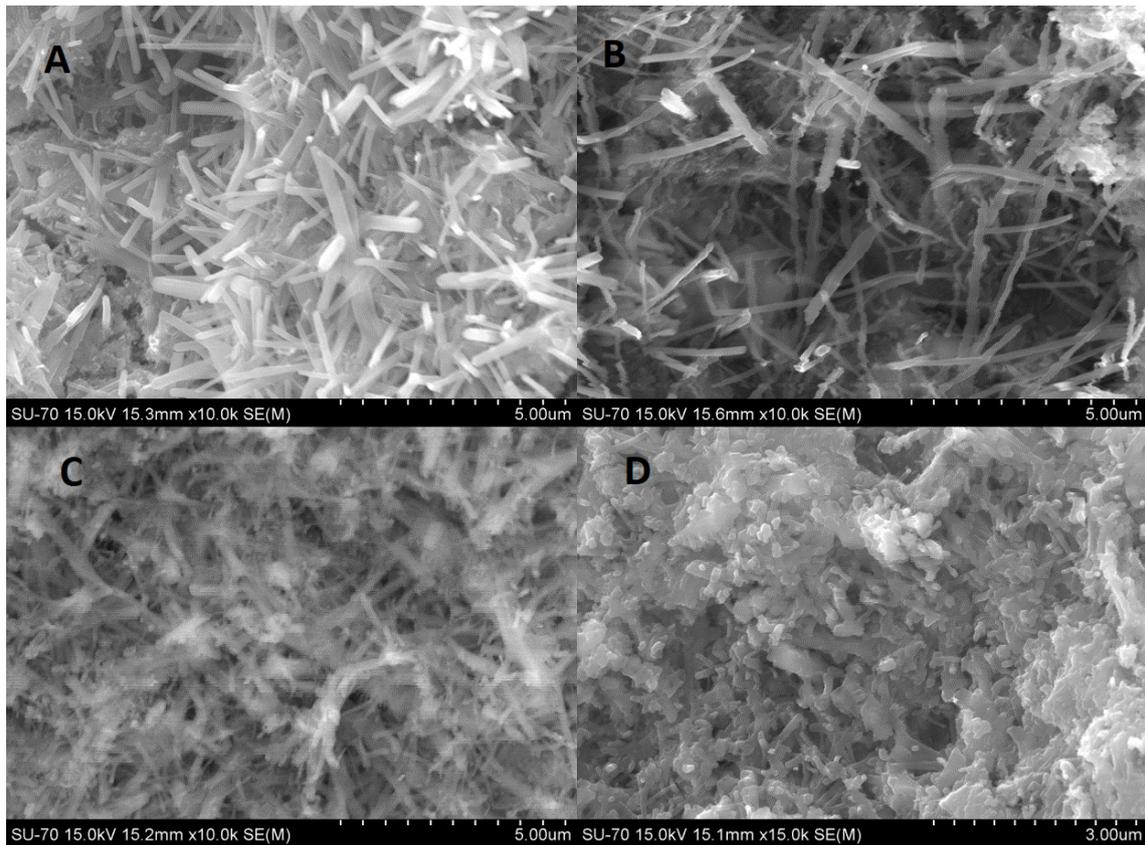


Figura 24 - Imagens obtidas por SEM em superfícies de fractura de amostras curadas a 5 e 70 °C; A e B correspondem às amostras curadas à temperatura de 5°C e C e D correspondem a uma temperatura de 70°C.

Resta analisar os resultados obtidos a 22°C, temperatura que melhor se aproxima das condições de aplicação real em obra sem condições extremas e conseqüentemente a maior importante.

Tabela 8 - Fases identificadas nas amostras das duas formulações á temperatura de 22°C.

	<i>Formulação 1 a</i>			<i>Formulação 2 a</i>		
	22°C			22°C		
	7	14	90	7	14	90
<i>C</i>	+	-	-	+	-	-
<i>CA</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₂S</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₃S</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₁₂A₇</i>	++	+	+++	+++	++	++
<i>Gesso</i>	++	+	+	+	+	++
<i>AH₃</i>	++	+	++	+	++	++
<i>Calcite</i>	+++	+++	+	++	+++	+++
<i>Gehlenite</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Laumontite</i>	++	+	+	+	++	+
<i>Etringite</i>	++	+	+	+	+	+
<i>AFm</i>	+	+	+	+	+	+
<i>CAH₁₀</i>	+	+	+	+	+	-
<i>C₂AH₈</i>	+	+	+	+	+	+
<i>C₃AH₆</i>	-	-	-	+	-	-

Nas caracterizações dimensionais identificou-se um problema na formulação 2, que ao fim de cerca de 1 mês começa a expandir (Figura 20). Este comportamento estaria associado ao aparecimento de fases expansivas como a etringite, como acontecia no caso desta mesma formulação a 5 °C e como comprovado pela caracterização química das fases. No entanto olhando para a tabela 8, nas amostras a 22 °C, para as duas formulações, os picos de etringite com intensidade máxima relativa ocorrem entre os 7 e os 14 dias, o que contraria a ideia da formação de etringite estar a dominar a nível reacional ao fim de um mês. Outro problema encontrado durante as caracterizações, mas agora ao nível das resistências mecânicas, está relacionado com o valor das resistências obtidas. Apesar de seguir um comportamento aparentemente normal em ambas as formulações e, concordante com as fases identificadas, isto é, as resistências à compressão atingem os valores mais elevados de acordo com a formação das fases que conferem maior resistência ao sistema (etringite e silicatos), as resistências decrescem para valores muito baixos, muito abaixo do teoricamente aprovado para este sistema de ligantes.

Destaca-se então a formação de AFm à custa da etringite, descrito na equação 17. É conhecido que esta transformação traz estabilidade termodinâmica ao sistema, perdendo, no entanto, estabilidade estrutural, com as perdas da resistência a ser a consequência mais notória. É ainda possível que a formação de AFm seja responsável pelo comportamento expansivo que se faz sentir na formulação 2, visto que a fase se submete a alterações estruturais relacionadas com a sua geometria molecular para se tornar termodinamicamente estável. Estas manipulações geométricas dentro da estrutura da amostra poderão justificar comportamentos expansivos ao fim de 1 mês.

4.4 Problemática com a fase $C_{12}A_7$

A presença em elevada quantidade desta fase em todas as amostras é algo preocupante pois significa que a formação de etringite foi bastante incompleta. Maximizar a conversão das fases do CAC, seja CA ou $C_{12}A_7$, em etringite permite a obtenção de sistemas mais resistentes e tornar o efeito da conversão desta em fases AFm desprezável nas caracterizações dimensionais e resistências mecânicas.

Dos resultados obtidos com este estudo retira-se que não existe problema em iniciar as reações do CA. O cimento aluminato de cálcio utilizado para a realização dos ensaios é comercializado como tendo uma percentagem de CA de cerca de 70% onde os restantes 30% da alumina presente no cimento é distribuído principalmente pelo $C_{12}A_7$. De modo a garantir que o problema não estaria relacionado com a produção do cimento e, portanto, por apresentar uma potencial concentração desta fase anormalmente elevada, compararam-se 3 espectros de raios-X por dispersão em energia, referentes ao cimento utilizado nas formulações (Ternal White), a um cimento comercializado como sendo aproximadamente 100% CA (Istra 40) e a um cimento com um elevado teor de $C_{12}A_7$ (Ternal EV).

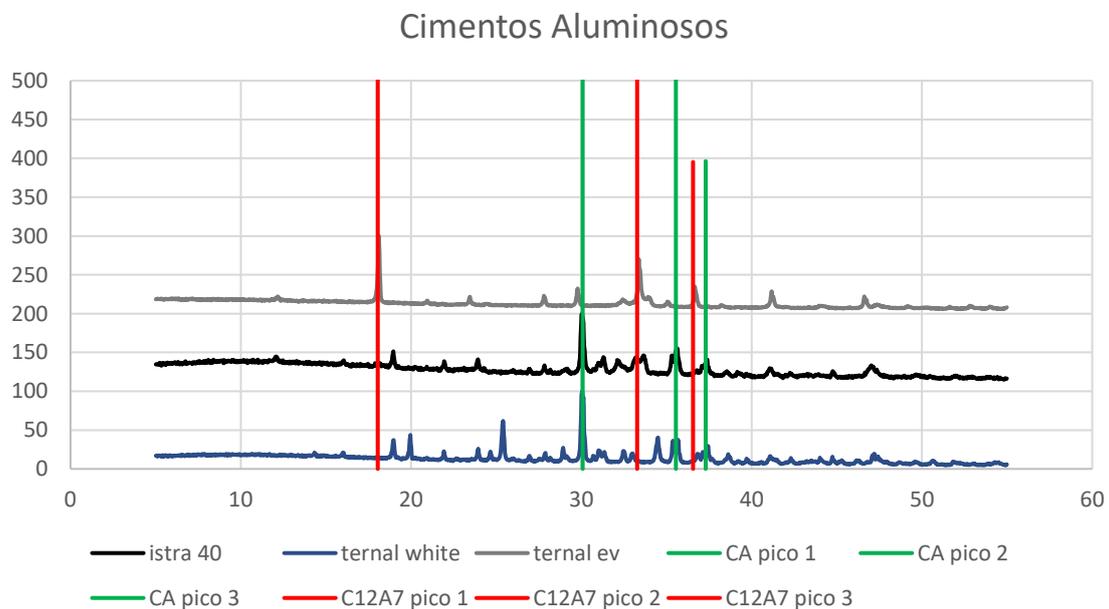


Figura 25 - Identificação dos picos de intensidade das fases CA e $C_{12}A_7$ em 3 tipos de cimentos aluminosos de cálcio utilizando o DRX.

Como é observável na figura 25 o espectro obtido para o cimento utilizado (Ternal White) apresenta uma curva muito semelhante à obtida para o Istra 40 (~100% CA) pelo que não suporta a teoria de existirem quantidades excessivas de $C_{12}A_7$ na produção do

cimento. Encontram-se alguns picos que não correspondem a nenhuma das duas fases, podendo tratar-se de impurezas adquiridas no transporte ou na preparação das amostras.

Face a estes resultados, existirão outros motivos que justifiquem ainda a presença desta fase, evidenciando reações incompletas das versões em estudo.

5 Conclusões

Neste capítulo final, apresenta-se uma análise geral sobre os resultados obtidos e respetivas conclusões, assim como propostas de melhoramento e investigação para futuros trabalhos.

A caracterização dimensional revelou um claro impacto da redução do teor de cimento Portland de uma formulação para a outra. A formulação 1, que contém maior percentagem de cimento Portland (OPC), apresenta os comportamentos mais parecidos aos reportados na literatura, a nível da retração. O maior teor de OPC permite uma formação mais fácil de silicatos cujo comportamento dimensional por retração tem maior impacto comparativamente ao comportamento expansivo da etringite, que, no caso da formulação 2, é notável às temperaturas de 5 °C e 22 °C. A 70 °C, o comportamento de ambas as formulações é indistinguível, pois a temperatura acelera de tal forma as reações que, ao fim de 1 mês, o sistema endurecido apresenta estabilidade.

No que se refere às resistências mecânicas, o comportamento de ambas as formulações é semelhante e ambas apresentam as mesmas problemáticas relativas ao valor baixo para as resistências à compressão e flexão. Ambas as formulações apresentam o problema da conversão de etringite em AFm o que causa um abrupto declínio das resistências mecânicas; este declínio pode também resultar da retração elevada, sobretudo a 22 e 70°C.

Quanto à identificação das fases pela difração de raios-X, os resultados comprovaram os acontecimentos acima referidos e mostraram que a fase anidra do CAC, o $C_{12}A_7$, se encontra praticamente toda por reagir, o que limita a formação de etringite e torna mais notório o efeito da conversão da etringite em AFm. Testaram-se várias possibilidades para justificar a não ocorrência de reações com o $C_{12}A_7$. Primeiramente, testou-se a possível falta de fontes de sulfato. No entanto, os ensaios identificaram a presença de gesso por reagir na grande parte das amostras. Em seguida, testou-se a possibilidade de defeito na matéria-prima, isto é, a possibilidade de ser comercializado com maior percentagem de $C_{12}A_7$ que o estabelecido. No entanto pela comparação dos espectros entre 3 tipos diferentes de cimentos aluminato de cálcio, foi provado que o cimento utilizado se aproximava do cimento com um elevado teor de CA.

A última teoria proposta passa pela escassez de água alimentada ao sistema na hidratação. Da literatura e do estudo das reações de hidratação do $C_{12}A_7$ é conhecido que por cada molécula desta fase existe um consumo expressivo de moléculas de água e de sulfato, em maior quantidade quando se trata da formação de etringite, mas ainda assim elevado mesmo para simples fenómenos de hidratação.

Existem vários fenómenos que levam ao consumo e perda de água no sistema, designadamente evaporação natural, hidratação das próprias fontes de sulfato, maior afinidade das moléculas de água por outras fases do sistema ainda que indesejadas. Como proposta para futuros desenvolvimentos é proposto um estudo onde seja comparado a

quantidade de água alimentada a um sistema de ligantes para várias quantidades percentuais de $C_{12}A_7$.

Outras considerações abordadas durante a discussão de resultados passam pela comparação das fases formadas e do seu desenvolvimento a várias temperaturas. A 5 °C o sistema reacional dá-se a uma velocidade muito lenta o que permite que este sistema mantenha elevadas resistências mecânicas durante os primeiros 6 meses após a sua presa e ainda se encontre a reagir; com efeito, aos 3 meses, detecta-se o pico da etringite e ainda existem fases aluminato e sulfato presentes para continuar a reagir. Para além disso, a baixa temperatura permite que as estruturas das fases se desenvolvam completamente, facto comprovado por micrografias de estruturas bem desenvolvidas, obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. A 70 °C observou-se uma situação oposta: todo o conjunto de reações é acelerado e, ao fim de um 1 mês, o sistema endurecido está quase na sua forma final e mais estável. Muitas das fases sofrem degradação com a temperatura e a temperatura também promove a evaporação da água, o que resulta em fases anidras ainda presentes no sistema e, conseqüentemente, poucas fases formadas, ou então formadas de forma mais desordenada. As estruturas não têm tempo suficiente para se desenvolver, como comprovado pelas imagens obtidas no SEM. A 22 °C existe um meio termo na velocidade das reações. Os últimos ensaios realizados ao fim de 3 meses mostram que ainda estão a ocorrer fenómenos dentro do sistema, pois a caracterização dimensional ainda não evidencia estabilidade nos seus valores.

De uma forma geral, a comparação entre as duas formulações não permite tirar uma conclusão concreta sobre qual seria a melhor formulação a explorar a nível industrial. Permite, no entanto, observar o efeito da variação do teor de OPC e retirar conclusões principalmente a nível dimensional. Este estudo permite também compreender os efeitos que a temperatura tem no retardamento/aceleração da hidratação e presa deste sistema. Permite ainda um melhor entendimento sobre as reações de hidratação das fases presentes no CAC e o efeito da degradação da etringite em função da formação de fases AFm.

Bibliografia

- [1] “CEMENT 101 - An introduction to the World’s most important building material.” [Online]. Available: <https://www.globalcement.com/magazine/articles/490-cement-101-an-introduction-to-the-worlds-most-important-building-material>. [Accessed: 21-Aug-2020].
- [2] E. Ware, “Control of Initial Setting Time of Portland Cement,” *J. Ind. Engineering Chemistry*, pp. 369–371, 1913.
- [3] W. H. Kuenning, “Resistance of Portland Cement Mortar to Chemical Attack — A Progress Report,” 1966.
- [4] E. Silva, “Estabilidade de fases formadas resultantes da hidratação de cimento de aluminato de cálcio, por adição de outros ligantes minerais,” Universidade de Aveiro, 2018.
- [5] J. Vieira, “Avaliação detalhada de fases formadas numa combinação de cimento aluminoso, gesso e cimento Portland,” Universidade de Aveiro, 2019.
- [6] J. Sousa Coutinho, “1ª Parte - Ligantes e Caldas,” *Mater. Construção* 2, 2006.
- [7] C. Costa, “Hydraulic Binders,” in *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*, 1st ed., M. C. Gonçalves and F. Margarido, Eds. Lisbon: Springer, 2015, pp. 46–97.
- [8] “EN 197-1:2000 Cement part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements, 2000.
- [9] “Portland Cement: A Brief History,” 2010. [Online]. Available: <https://www.screedscientist.com/portland-cement-a-brief-history/>. [Accessed: 02-Jul-2020].
- [10] M. Garside, “Major countries in worldwide cement production 2015-2019,” *Statista*, 2020. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>. [Accessed: 02-Jul-2020].
- [11] G. C. Bye, *Portland cement: Composition, production and properties*, 2ª. Londres: Thomas Telford, 1999.
- [12] P. C. Hewlett, L. Karen, Scrivener, and A. Capmas, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*, 4ª. Oxford: Elsevier, 1988.
- [13] F. U. Rahman, “Role of Gypsum in Cement and its Effects,” *Build. Technol. Guid.*
- [14] W. Han, T. Sun, X. Li, Z. Shui, Y. Chen, and M. Sun, “Influence of Lithium Carbonate on C3A Hydration,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2018, 2018.
- [15] “Chemical Admixtures.” [Online]. Available: <https://www.cement.org/cement-concrete-applications/concrete-materials/chemical-admixtures>. [Accessed: 06-Jul-2020].
- [16] S. Lamberet, “Durability of Ternary Binders based on Portland Cement, Calcium Aluminate Cement and Calcium Sulfate,” *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, 2005.
- [17] U. W. Kitzinger and E. G. Frankel, “Macro-engineering,” in *Science and Technology of Concrete Admixtures*, 1ª., no. 59, P.-C. Aïtcin and R. J. Flatt, Eds. Cambridge: Elsevier, 2016.
- [18] J. Bensted, L. P. Aldridge, M. Attfield, S. Chandra, S. P. Bailey, and A. K.

- Chatterjee, *Structure and Performance of Cements*, 2^a. Londres: Spon Press, Taylor & Francis Group, 2002.
- [19] X. U. Linglin, W. Peiming, G. D. E. Schutter, and W. U. Guangming, “Effect of Calcium Aluminate Cement Variety on the Hydration of Portland Cement in Blended System,” *J. Wuhan Univ. Technol.*, no. Agosto 2014, pp. 751–756, 2014.
- [20] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 1^a. Londres: Academic Press, 1990.
- [21] B. Lee *et al.*, “Setting , Compressive Strength , and Shrinkage Strain of Cement Mortar,” *Materials (Basel)*., 2019.
- [22] J. Bizzozero, C. Gosselin, and K. Scrivener, “Dimensional stability of calcium aluminate and sulfoaluminate systems,” *Nov. Dev. Innov. Cem. Mater.*, no. 27, 2011.
- [23] D. Damidot and A. Rettel, “Effect of Gypsum on CA and C12A7 Hydration at Room Temperature,” in *Cement’s Contribution to the Development in the 21st Century*, 2003.
- [24] “EN 998-2; Specification for mortar for masonry - Part 2: Masonry mortar,” 2016.
- [25] “CEN/TR 15225; Guidance on Factory Production Control for the CE Marking (Attestation of Conformity 2+) of designed masonry mortars.,” 2005.
- [26] “116R-00: Cement and Concrete Terminology,” 2000.
- [27] “EN 1015-11; Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar (includes Amendment A1:2006).,” 2007.
- [28] “EN 14146; Natural stone test methods. Determination of the dynamic elastic modulus of elasticity (by measuring the fundamental resonance frequency).”
- [29] B. L. Dutrow and C. M. Clark, “X-ray Powder Diffraction (XRD).” [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html. [Accessed: 22-Jul-2020].
- [30] S. Swapp, “Scanning Electron Microscopy (SEM).” [Online]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. [Accessed: 22-Jul-2020].

Anexo A

A normalização do volume refere-se á correção do volume para cada instante em que é analisado, tendo em conta o efeito da retração em cada provete analisado. O volume não normalizado corresponde ao volume do provete após o desmolde.

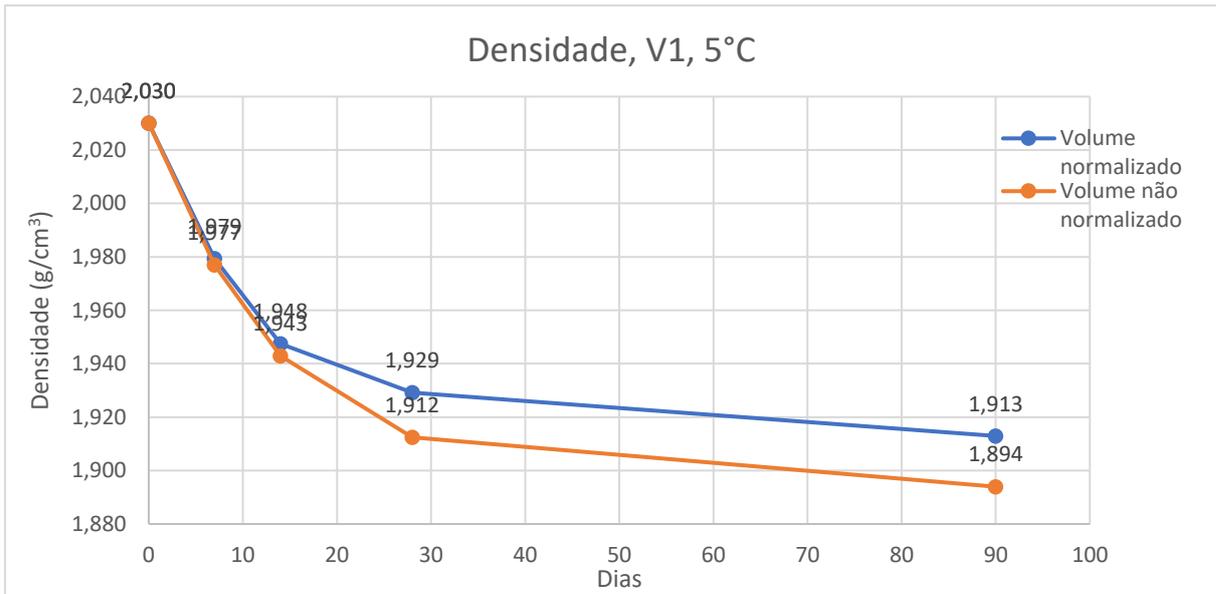


Figura 26 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 1, à temperatura de 5°C, com e sem a normalização do volume.

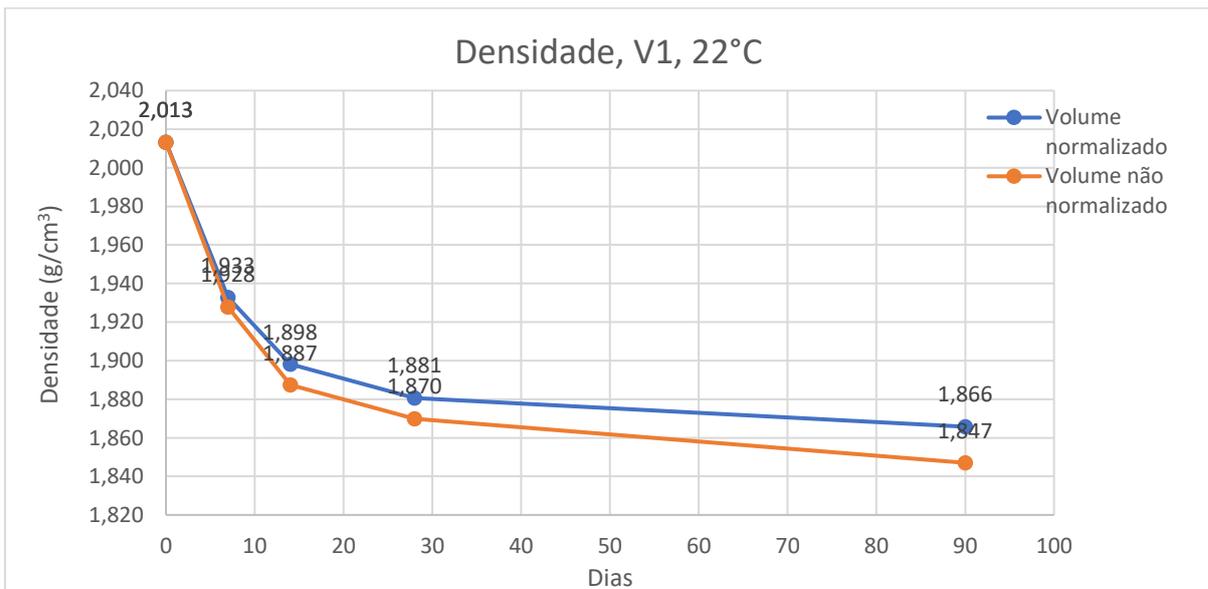


Figura 27 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 1, à temperatura de 22°C, com e sem a normalização do volume.

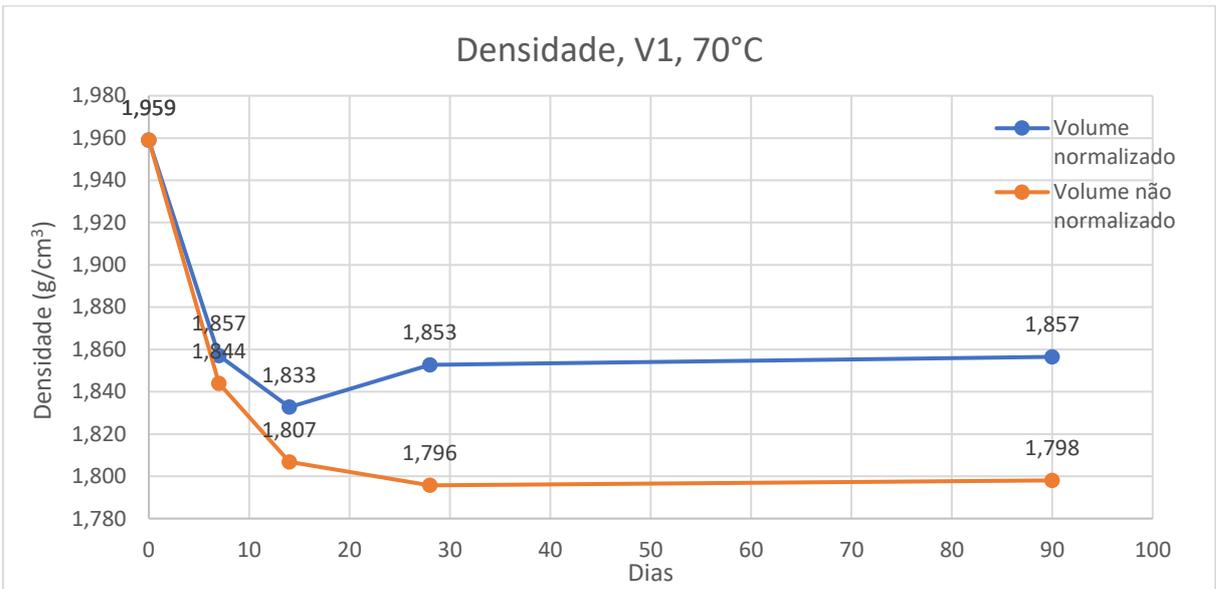


Figura 28 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 1, à temperatura de 70°C, com e sem a normalização do volume.

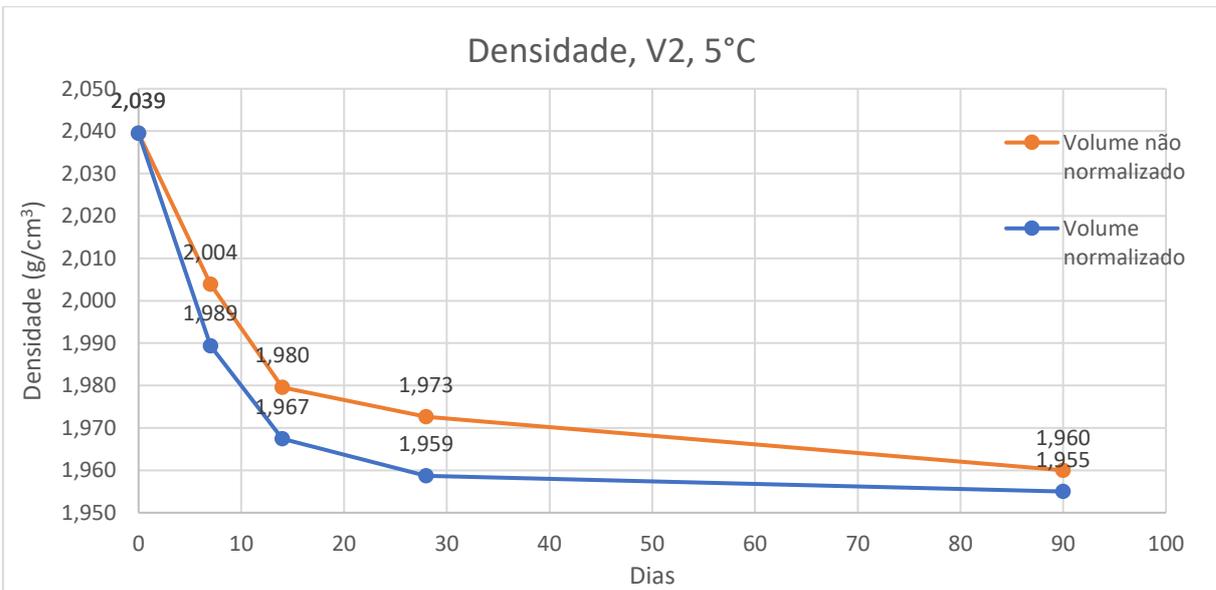


Figura 29 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 2, à temperatura de 5°C, com e sem a normalização do volume.

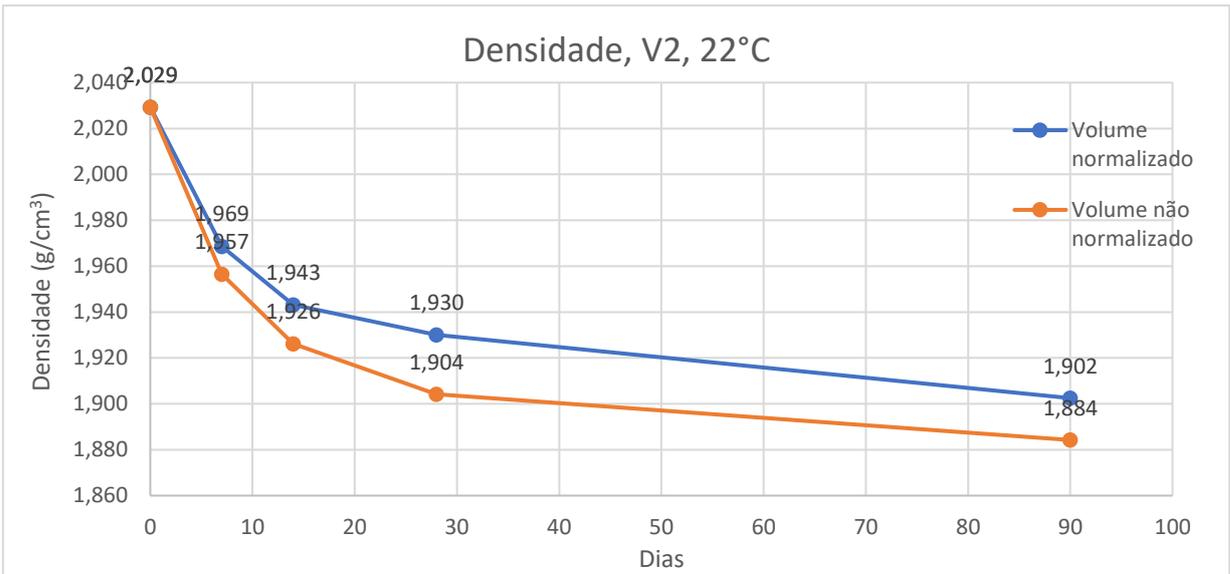


Figura 30 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 2, à temperatura de 22°C, com e sem a normalização do volume.

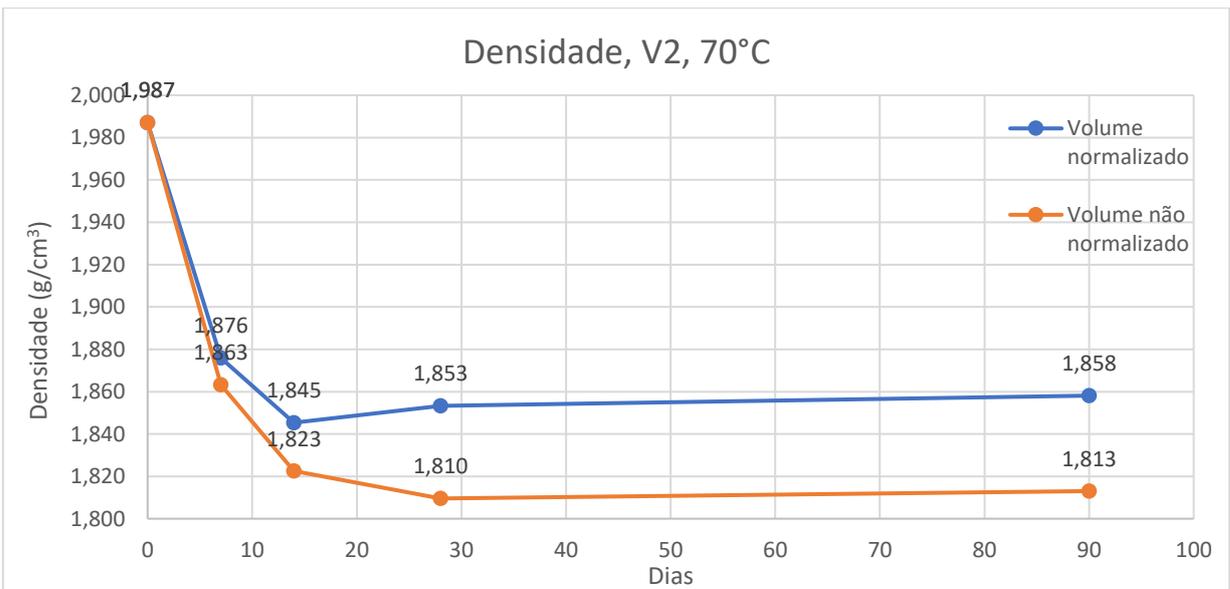


Figura 31 - Densidade média dos provetes analisados para a formulação 2, à temperatura de 70°C, com e sem a normalização do volume.