



**Eduardo Torres Couto  
Coimbra e Silva**

**Estabilidade de fases formadas resultantes da hidratação de cimento de aluminato de cálcio, por adição de outros ligantes minerais**



**Eduardo Torres Couto  
Coimbra e Silva**

**Estabilidade de fases formadas resultantes da hidratação de cimento de aluminato de cálcio, por adição de outros ligantes minerais**

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 da Doutora Maria Elisabete Jorge Vieira Costa, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação do Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva, especialista na área das argamassas e Diretor de I&D Internacional da empresa Saint-Gobain Weber, para as áreas de colagem e argamassas técnicas.

## **o júri**

presidente

**Doutor Carlos Manuel Santos da Silva**

Professor Associado 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

**Licenciado Luís Miguel Cardoso da Silva**

Especialista – Saint-Gobain Weber Portugal, Sa

## **agradecimentos**

À Saint-Gobain Weber Portugal, pela oportunidade de estágio e bem receber.

Ao Luís Silva pela motivação e acompanhamento do trabalho.

À Professora Doutora Elisabete Costa por todo o feedback e auxílio prestado.

Ao pessoal do laboratório da SGW pela boa disposição, disponibilidade e por tornarem esta experiência em algo com muito mais valor. Ao Pedro Sequeira, António Sousa, Vera Fernandes, Eduardo Costa, António Cardoso, Rui Reis, D.<sup>a</sup> Glória e Ana Ministro.

Ao meu companheiro de estágio, Christophe Mota, pelo apoio e bom humor, sem ele não tinha sido a mesma coisa.

Aos técnicos do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro que me ajudaram nas caracterizações físico-químicas com a aplicação de técnicas e ensaios específicos. Ao Artur Sarabando, à Marta Ferro e à Célia Miranda.

À Ana Caço pelo auxílio nas análises térmicas.

A todos os meus colegas e amigos que me acompanharam em todo o percurso académico e pessoal.

Aos meus pais e familiares por terem apoiado sempre os meus estudos.

Ao meu irmão, pelo exemplo de estudante e profissional.

## palavras-chave

Cimento de aluminato de cálcio, cimento Portland, argamassa, ligantes minerais, resistência mecânica, caracterização química e estrutural

## resumo

Nesta dissertação, estudaram-se as fases formadas por hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC) em argamassas, como ligante único e combinado com outros ligantes, como cimento Portland (OPC) e Gesso (C\$), e avaliou-se a sua estabilidade em função de diferentes condições de cura (temperatura e tempo).

Foram realizados testes de caracterização a argamassas com várias combinações dos ligantes, a 3 temperaturas de cura (7, 22 e 55 °C) e após 24h e 28 dias de cura, tendo-se avaliado a evolução da retração, da perda de massa, do módulo de elasticidade e da resistência à flexão e à compressão ao longo do tempo, a cada uma das temperaturas acima referidas. O estudo realizado permitiu observar que apenas a formulação (40% OPC+ 60% agregados) se mostrou estável com o tempo e sob as várias condições de cura, evidenciando a necessidade de se estudar as fases de hidratação de argamassas com combinações destes 3 ligantes (CAC, OPC e C\$).

Neste contexto, selecionou-se a formulação (28% CAC+ 6% OPC+ 6% C\$ + 60% agregados) para estudos mais detalhados. Avaliou-se a composição de fases cristalinas por difração de raios-X (DRX), a microestrutura por microscopia eletrônica de varrimento, a área superficial e porosidade por adsorção gasosa, e o comportamento térmico por análise termogravimétrica e térmica diferencial. Os resultados obtidos revelaram a presença de várias fases do CAC ( $CA$ ,  $CA_2$  e  $C_{12}A_7$ ) e do OPC ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), bem como de fases hidratadas do OPC como a etringite (AFt) e Portlandite, ambas identificadas por SEM na forma de agulhetas e placas hexagonais, respetivamente. Outras fases detetadas incluem a Calcite, a Gelenite, a Laumontite, a Sílica e o monossulfoaluminato (AFm). A intensificação dos picos de DRX do AFm com o tempo e temperatura de cura, aliada ao decréscimo da sua abundância com a temperatura, indiciam um défice de gesso (sulfato), sugerindo a conversão da AFt em AFm por défice de iões sulfato. Por outro lado, a presença das fases de hidratação do CAC ( $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$ ), sugeridas pelas análises térmicas, e a sua conversão em  $C_3AH_6$  bem como a de AFt em AFm, podem justificar as instabilidades observadas no comportamento mecânico desta formulação. Estes resultados indiciam que a quantidade de gesso hemi-hidratado presente nesta formulação é insuficiente, sugerindo-se assim que o seu teor seja incrementado ou, alternativamente, que se substitua o gesso por anidrite, fase menos solúvel, para diminuir a extensão da sua reação com o  $C_3A$  do OPC e favorecer a sua reação com o  $CA$  do CAC.

**keywords**

Calcium aluminate cement, Portland cement, mortar, mineral binders, mechanical resistance, chemical and structural characterization.

**abstract**

This work is focused on the study of the phases formed by hydration of the calcium aluminate cement (CAC) in mortars, as single binder and in combination with other binders such as Portland cement (OPC) and Gypsum (C\$) and on their stability under different curing conditions (temperature and time).

Characterization tests were performed on mortars with various combinations of the binders, at 3 cure temperatures (7, 22 and 55 ° C) and after 24h and 28 days of cure, while evaluating the evolution of retraction, the mass loss, the modulus of elasticity and the flexural and compression strength over time, at the temperatures referred above. The results showed that only the formulation (40% OPC + 60% aggregates) was stable over time and under the various curing conditions, pointing out the need to study the hydration phases of mortars with combinations of these 3 binders (CAC, OPC and C\$).

In this context, the formulation (28% CAC + 6% OPC + 6% C \$ + 60% aggregates) was selected for more detailed studies. The crystal phase composition was evaluated by X-ray diffraction (XRD), the microstructure by scanning electron microscopy, the surface area and porosity by gas adsorption, and the thermal behaviour by thermogravimetric and differential thermal analysis. The obtained results revealed the presence of several phases of CAC ( $CA$ ,  $CA_2$  and  $C_{12}A_7$ ) and OPC ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), as well as hydrated phases of OPC such as ettringite (AFt) and Portlandite, both identified by SEM as needles and hexagonal plates, respectively. Other phases also detected include Calcite, Gelenite, Laumontite, Silica and Monosulphoaluminate (AFm). The intensification of AFm XRD peaks with the time and temperature of cure, together with the decrease of its abundance with the temperature, indicate a deficit of gypsum (sulphate), suggesting the conversion of the AFt in AFm due to sulphate ion deficit. On the other hand, the presence of the CAC hydration phases ( $CAH_{10}$  and  $C_2AH_8$ ), suggested by the thermal analysis, and its conversion as well as that of AFt in AFm, may explain the instabilities observed in the mechanical behaviour of this formulation. These results indicate that the amount of gypsum hemihydrate present in this formulation is insufficient, thus suggesting the increase of its content or, alternatively, that gypsum is replaced with anhydrite, a less soluble phase, to decrease the extent of its reaction with  $C_3A$  from OPC and favour its reaction with  $CA$  from CAC.

## Índice

Lista de abreviaturas, acrónimos e símbolos .....	vii
Notação da química dos cimentos .....	viii
1. Enquadramento e objetivos .....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos propostos .....	1
2. Introdução .....	3
2.1. Betão e argamassas.....	3
2.2. Cimento .....	4
2.2.1. Cimento Portland (OPC).....	5
2.2.2. Aluminato de Cálcio (CAC) .....	9
2.2.3. Cimento Portland (OPC) versus Aluminato de Cálcio (CAC) .....	11
2.2.4. Aluminato de Cálcio (CAC) e Gesso ( $C\$Hx$ ).....	12
2.3. Combinação de OPC/CAC/C\$ em argamassas com auto nivelamento .....	13
3. Procedimento experimental .....	15
3.1. Preparação dos produtos em pó.....	15
3.2. Preparação do amassado .....	16
3.3. Preparação dos provetes.....	17
3.4. Cura dos provetes .....	18
3.5. Caracterização dimensional e mecânica dos provetes .....	18
3.5.1. Avaliação da retração, perda de massa e densidade.....	18
3.5.2. Resistência à flexão e compressão.....	19
3.5.3. Módulo de elasticidade.....	20
3.6. Testes físico-químicos .....	21
3.6.1. Análise por difração de raios-X (DRX) .....	21
3.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).....	21
3.6.3. Análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG).....	22
3.6.4. Análise por adsorção gasosa ( $N_2$ ).....	22

4.	Discussão .....	25
4.1.	Propriedades mecânicas.....	25
4.2.	Análise físico-química .....	32
4.2.1.	Composição de fases cristalinas (DRX) e microestrutura (SEM) .....	32
4.2.2.	Área superficial e porosidade.....	39
4.2.1.	Análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG) .....	41
5.	Conclusões.....	45
5.1.	Formulação P1 (CAC) .....	45
5.2.	Formulação P2 (CAC+C $\$_{0,5}$ ).....	45
5.3.	Formulação P4 (OPC+CAC+C $\$_{0,5}$ ).....	46
5.4.	Formulação P5 (OPC).....	46
5.5.	Formulação P3 (CAC+OPC+C $\$_{0,5}$ ).....	46
6.	Referências .....	49
7.	Anexo A .....	51

## Índice de tabelas

<b>Tabela 1 - Composição química típica do cimento Portland (OPC) <sup>[3]</sup>.</b> .....	<b>5</b>
<b>Tabela 2 - Várias formas de gesso.</b> .....	<b>5</b>
<b>Tabela 3 - Fases de hidratadas do cimento Portland.</b> .....	<b>6</b>
<b>Tabela 4 - Composição química do cimento de aluminato de cálcio (CAC) de 70% em alumina <sup>[14]</sup>.</b> .....	<b>9</b>
<b>Tabela 5 - Identificação e formulação dos produtos preparados e estudados (percentagens em massa). A base de cálculo da % mássica de carbonato de lítio está referida à mistura dos restantes componentes.</b> .....	<b>16</b>
<b>Tabela 6 – Percentagem (m/m) de água adicionada a cada produto na preparação do amassado.</b> .....	<b>16</b>
<b>Tabela 7 - Densidade, massa perdida e retração dos vários produtos a diferentes temperaturas (7±2, 22±2 e 55±5 °C) e tempos de cura (24 h e 28 dias).</b> .....	<b>26</b>
<b>Tabela 8 - Resistência à flexão e compressão e densidade dos vários produtos, medidos após 24 h e 28 dias de cura.</b> .....	<b>28</b>
<b>Tabela 9 - Fases encontradas pela análise de DRX ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C).</b> .....	<b>32</b>
<b>Tabela 10 – Quantidade relativa das fases encontradas pela análise de DRX ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C). “+++”=fase(s) mais abundante(s); “++”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “+”=fase(s) em menor extensão; “-”=fase(s) não detetada(s).</b> .....	<b>34</b>
<b>Tabela 11 - Intensidade do pico principal [u.a.] do DRX da etringite e do monossulfoaluminato de cálcio hidratado, da composição P3, com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C).</b> .....	<b>35</b>
<b>Tabela 12 - Quantidade relativa das fases encontradas pela análise de ATD/TG ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C). “+++”=fase(s) mais abundante(s); “++”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “+”=fase(s) em menor extensão; “-”=fase(s) não detetada(s).</b> .....	<b>42</b>



## Índice de figuras

Figura 1 – Morfologia das fases hidratadas (gel de CSH e monossulfatoaluminato) <sup>[9]</sup> . .....	7
Figura 2 – Imagens SEM de a) monocarboaluminato ( <i>C4ACH11</i> ), b) hemicarboaluminato ( <i>C4AC0.5H12</i> ), c) Gelenite hidratada ( <i>C2ASH8</i> ) e d) hidróxi-AFm ( <i>C4AH7 + x, 0 ≤ x ≤ 12</i> ) com impurezas de hidrogel no topo de cristais de hemicarboaluminato <sup>[6]</sup> . .....	8
Figura 3 - Grão de Laumontite rodeado de fissuras <sup>[10]</sup> . .....	8
Figura 4 - Principais fases de hidratação do CAC a diferentes temperaturas. ....	10
Figura 5 - Sistema pseudo-ternário CAC – OPC – C $\$$ e principais formulações <sup>[3]</sup> . .....	12
Figura 6 - 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 <sup>[23]</sup> <sup>[24]</sup> (A); Balança analítica Mettler Toledo AB204-S, com gama de medição 10 mg até 220 g e resolução 0,0001 g, critério de aceitação $\pm 0,0005$ g (B); Misturador de pó, modelo Y (C). .....	15
Figura 7 - Misturadora com características de acordo com a norma NP EN 196-1 (CEN, 2006a) <sup>[25]</sup> , marca Controls, modelo 65-L0005, com âncora de altura $130 \pm 1$ mm, pá de altura $179 \pm 1$ mm e diâmetro de recipiente $200 \pm 1$ mm, utilizada na amassadura automática dos produtos em estudo. ....	17
Figura 8 - Moldes utilizados com dimensões de acordo com as normas EN 1015-11 e 14146 <sup>[26]</sup> <sup>[27]</sup> . .....	17
Figura 9 - Provetes sob diferentes condições de cura: num frigorífico a $7 \pm 2$ °C (A), numa sala de cura a $22 \pm 2$ °C (B) e numa estufa (de marca Termolab, modelo ES-6, com gama de medição 0-250 °C e resolução de 1 °C, critério de aceitação $\pm 5$ °C) a $55 \pm 5$ °C (C). .....	18
Figura 10 – 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 (A); realização de um ensaio de avaliação de resistência à flexão (B) e à compressão (C). .....	20
Figura 11 - Aparatus experimental utilizado para a determinação do módulo de elasticidade (gerador de sinal da marca GW e modelo GFG-8019G, osciloscópio Hameg hm 303-4, amplificador LDS PA25E, agitador LDS e transformador Dytran instruments 4102C). .....	20
Figura 12 - Difratómetro de raios X PANalytical X'Pert PRO <sup>3</sup> . .....	21
Figura 13 - Equipamento Hitachi SEM S4100 com Rontec EDS detector (A) e amostras preparadas com cobertura de carbono (B). .....	22
Figura 14 – Variação da retração em função da perda de massa, para as várias composições e às três 3 temperaturas de cura ( $7 \pm 2$ , $22 \pm 2$ e $55 \pm 5$ °C), após 28 dias de cura. ....	27
Figura 15 – Variação da resistência à compressão (A) e à flexão (B), da densidade (C) e do módulo de elasticidade (D) com a temperatura (T) de cura (T1= $7 \pm 2$ °C, T2= $22 \pm 2$ °C e T3= $55 \pm 5$ °C), medida aos 28 dias de cura, para as diferentes composições. ....	29
Figura 16 – Variação da resistência à compressão em função da densidade para as várias composições às três temperaturas de cura ( $7 \pm 2$ , $22 \pm 2$ e $55 \pm 5$ °C), ao fim de 28 dias de cura. ....	30
Figura 17 - Padrões de difração de raios-X da composição P3 após 24h (A) e 28 dias (B) de cura, a diferentes temperaturas (T1= $7 \pm 2$ °C, T2= $22 \pm 2$ °C e T3= $55 \pm 5$ °C). .....	33

Figura 18 – Imagens SEM da formulação P3 com ampliação de dez mil vezes com tempo de cura de 24h (A, B e C) e de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)).	36
Figura 19 – Imagens SEM com ampliação de dez mil vezes da formulação P3 às 24h de cura a 7±2 °C, zona rica em agulhetas de etringite (A), zona com aglomerados de estrutura não definida (B) e respectivos EDS.	37
Figura 20 - Imagens SEM da formulação P3 com ampliação de duas mil vezes com tempo de cura de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A), T2=22±2 °C (B) e T3=55±5 °C (C)).	37
Figura 21 - Imagens SEM e respetivo EDS da formulação P3 (com ampliação de dez mil vezes) com tempo de cura de 28 dias, a 22±2 °C.	38
Figura 22 - Isotérmicas de adsorção/desorção do produto P3, com tempo de cura de 24h (A, B e C) e de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)).	39
Figura 23 - Curvas de distribuição de tamanho de poro do produto P3 com tempo de cura de 24 h (A) e de 28 dias (B) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C).	40
Figura 24 – ATD/TG do P3 com tempo de cura de 24h (A, B e C) e mais de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)).	42

## Lista de abreviaturas, acrónimos e símbolos

<b>ATD</b>	Análise térmica diferencial	
<b>BET</b>	Método de Braunauer, Emmett, Teller	
<b>CAC</b>	Cimento de aluminato de cálcio	
<b>DRX</b>	Difração de raios X	
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura	
<b>EDX</b>	Espectroscopia de dispersão de raio X	
<b>SEM</b>	Microscopia eletrónica de varrimento	
<b>OPC</b>	Cimento Portland	
<b>TG</b>	Termogravimetria	
<i>b</i>	Largura do provete dado pela geometria do molde	[m]
<i>d</i>	Profundidade do provete dado pela geometria do molde	[m]
<i>D<sub>m</sub></i>	Tamanho médio de partícula	[mm]
<i>E<sub>dL</sub></i>	Módulo de elasticidade dinâmico longitudinal	[MPa]
<i>F<sub>c</sub></i>	Força aplicada no teste da resistência à compressão	[kN]
<i>F<sub>L</sub></i>	Frequência de ressonância fundamental em vibração longitudinal	[MHz]
<i>F<sub>f</sub></i>	Força aplicada no teste da resistência à flexão	[kN]
<i>m</i>	Massa do provete num determinado tempo <i>t</i> de cura	[g]
<i>m<sub>i</sub></i>	Massa do provete após ter sido desmoldado	[g]
<i>L</i>	Comprimento do provete fixado pela geometria do molde	[m]
<i>r<sub>c</sub></i>	Resistência à compressão	[MPa]
<i>r<sub>f</sub></i>	Resistência à flexão	[MPa]
<i>S</i>	Área de contacto no teste da resistência à compressão	[m <sup>2</sup> ]
<i>t</i>	Tempo de cura	[dias]
<i>V</i>	Volume do provete dado pela geometria do molde	[cm <sup>3</sup> ]
<i>x</i>	Deslocamento da ponta do retratómetro provocado pelo ao fim de um tempo <i>t</i>	[mm]
<i>x<sub>i</sub></i>	Deslocamento da ponta do retratómetro provocado pelo provete após ter sido desmoldado	[mm]
<i>ρ</i>	Densidade do provete	[kg/L]
<i>ρ<sub>L</sub></i>	Densidade aparente do provete	[kg/m <sup>3</sup> ]

## Notação da química dos cimentos

Composto	Designação do mineral	Fórmula química	Notação abreviada na química do cimento
Óxido de alumínio		$Al_2O_3$	A
Óxido de cálcio		$CaO$	C
Dióxido de carbono		$CO_2$	$\bar{C}$
Óxido de ferro	Hematite	$Fe_2O_3$	F
Água		$H_2O$	H
Dióxido de silício		$SiO_2$	S
Trióxido de enxofre		$SO_3$	$\bar{S}$ ou \$
Dióxido de titânio		$TiO_2$	T
Sulfato de cálcio di-hidratado	Gesso di-hidratado	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$C\bar{S}H_2$
Sulfato de cálcio hemi-hidratado	Gesso hemi-hidratado	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	$C\bar{S}H_{0.5}$
Sulfato de cálcio	Anidrite	$CaSO_4$	$C\bar{S}$
Aluminato de cálcio		$CaAl_2O_4$	CA
Dialuminato de cálcio		$CaAl_4O_7$	$CA_2$
Hepta-aluminato dodecálcio		$Ca_6Al_7O_{16,5}$	$C_{12}A_7$
Silicato tricálcico	Alite	$Ca_3(SiO_4)O$	$C_3S$
Silicato dicálcico	Belite	$Ca_2SiO_4$	$C_2S$
Aluminato de cálcio hidratado		$CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$	$CAH_{10}$
Aluminato dicálcico hidratado		$Ca_2Al_2O_4 \cdot 8H_2O$	$C_2AH_8$
Aluminato tricálcico hidratado		$Ca_3Al_2O_4 \cdot 6H_2O$	$C_3AH_6$
Hidróxido de alumínio	Gibbsite	$Al(OH)_3$	$AH_3$
Hidróxido de cálcio	Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH
Trissulfoaluminato de cálcio hidratado	Etringite	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	$C_6A\$_3H_{32}$ (AFt)
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado		$Ca_4Al_2SO_{10}(H_2O)_{12}$	$C_4A\$H_{12}$ (AFm)
Carbonato de cálcio	Calcite	$CaCO_3$	$C\bar{C}$
Aluminossilicato de cálcio hidratado	Gelenite	$Ca_2Al_2SiO_7(H_2O)_8$	$C_2ASH_8$
Aluminossilicato de cálcio hidratado	Laumontite	$Ca_2Al_4Si_8O_{24}(H_2O)_8$	$CA_2S_8H_8$

## 1. Enquadramento e objetivos

### 1.1. Enquadramento

O material de construção mais usado na atualidade é o betão, usualmente preparado por mistura de cimento Portland, OPC, com agregados (areia e pedras britadas) e água <sup>[1]</sup>. Quando o betão é constituído por agregados de dimensão média (Dm) reduzida ( $75 \mu\text{m} < \text{Dm} < 4,75 \text{ mm}$ ), este passa a ser denominado de argamassa <sup>[2]</sup>.

O aparecimento do cimento de aluminato de cálcio (CAC) teve como objetivo principal minimizar os problemas associados ao ataque por sulfatos <sup>[2]</sup>. O CAC é um cimento de presa rápida que garante resistência mecânica nos momentos iniciais de cura, mesmo a temperaturas baixas, é ainda resistente a temperaturas elevadas (até 900 °C) e à bio-corrosão <sup>[3]</sup>. Mas, devido à instabilidade das fases de hidratação do CAC, a sua utilização em elementos de suporte/estruturais, não é aconselhada <sup>[4]</sup>. No entanto, quando combinado com sulfato de cálcio e/ou cimento Portland, este forma fases diferentes, mais estáveis <sup>[3]</sup>.

No entanto, a conjugação deste cimento com as alternativas mencionadas ainda geram fases com aparente instabilidade, particularmente por se observar degradação em algumas condições particulares de envelhecimento com calor ou gelo-degelo.

Do ponto de vista ambiental também há interesse em encontrar alternativas ao cimento Portland uma vez que a sua produção acarreta elevado consumo energético e emissões de  $\text{CO}_2$  resultante da calcinação ou descarbonatação da matéria prima e da queima de combustíveis <sup>[2]</sup>.

### 1.2. Objetivos propostos

Esta dissertação tem como objetivo identificar as fases formadas por hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC) em argamassas, usado como ligante único e combinado com outros ligantes como o cimento Portland (OPC) e o Gesso (C\$). Pretende-se assim avaliar a sua estabilidade em função de diferentes condições de cura (tempo e temperatura) e propor soluções capazes de assegurar a estabilidade das fases formadas a partir da combinação de vários ligantes.

Neste contexto, pretende-se caracterizar química e mecanicamente estes produtos a 3 temperaturas de cura (7, 22 e 55 °C) monitorizando a retração, a perda de massa e o módulo de elasticidade ao longo do tempo e fazendo testes de resistência à flexão e à compressão às 24 h e 28 dias de cura. Estes estudos serão acompanhados da caracterização de fases cristalinas destes produtos, da sua microestrutura, parâmetros morfológicos e de porosidade bem como do comportamento térmico dos mesmos para aprofundar o estudo das fases formadas na hidratação.



## 2. Introdução

### 2.1. Betão e argamassas

O betão é um material compósito que consiste numa matriz de base cimentícia resultante da mistura de água e ligante que une partículas de agregado, podendo também conter adjuvantes. O ligante é geralmente cimento hidráulico puro ou com adições. Os agregados podem ser agregados finos com um tamanho médio ( $D_m$ ) de partícula  $75 \mu\text{m} < D_m < 4,75 \text{ mm}$  ou agregados grossos (pedras britadas) com  $D_m > 4,75 \text{ mm}$ . Quando o betão não possui agregados grossos este passa a ser designado de argamassa, sendo chamado de pasta na ausência de qualquer tipo de agregados (finos ou grosso) <sup>[5] [2]</sup>.

As primeiras argamassas, compostas apenas por cal, apareceram em Jericó, Palestina, em 7000 a.C.. No entanto, é na época dos Etruscos (1100-501 a.C.) que há maior número de estudos a indicar o recurso a argamassas à base de terracota e pedras de menores dimensões aglutinadas com cal na construção <sup>[2]</sup>.

Foram os Romanos (800 a.C.-474 d.C.) que introduziram agregado moído e cais pozolanas naturais (cinzas volantes) nas argamassas que conferiam maiores resistências às construções em pedra. As técnicas e a tecnologia usada pelos romanos foram-se perdendo e, hoje em dia, conhece-se pouco da constituição das suas argamassas <sup>[6] [2]</sup>.

Em Portugal, foi no século XX, com a introdução do cimento corrente, o cimento Portland (em 1824 por Joseph Aspdin) que se verificou uma substituição, progressiva, da cal (em particular a cal aérea) por cimento, muitas vezes como único ligante <sup>[2]</sup>, no fabrico de argamassas.

O cimento de aluminato de cálcio (CAC), conhecido pela sua presa rápida, rápido aumento da resistência mecânica com o tempo e pela sua resistência química (ao ataque de sulfatos e aos valores baixos de pH), foi primeiramente patenteado pelo francês Jules Bied, em 1908 <sup>[2] [3]</sup>.

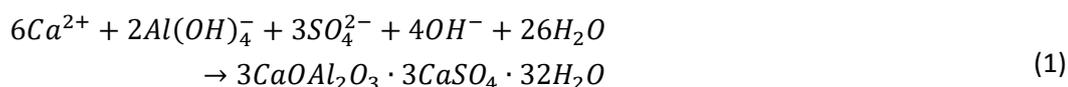
## 2.2.Cimento

O cimento é um ligante hidráulico que une as partículas de agregado dos betões e argamassas, ganha presa e endurece ao ar ou dentro de água, mantendo a resistência mecânica e estabilidade nos dois meios <sup>[2]</sup>.

Apesar de haver uma grande variedade de cimentos, a maior parte é fabricada essencialmente a partir de calcário e argila (silicatos e aluminatos de cálcio) que, quando aquecidos até cerca de 1450 °C, formam o clínquer que é posteriormente moído e misturado com uma fonte de sulfato (gesso) dá origem ao cimento corrente, cimento Portland <sup>[2]</sup>.

A hidratação de um cimento é uma reação entre o pó mineral e água, exotérmica, em que as espécies da fase mineral se dissolvem na água, voltando a precipitar na forma de produtos de hidratação.

As reações iniciais de hidratação de vários tipos de cimento são dominadas pela formação de etringite que é um cristal hidratado responsável pela presa e endurecimento do cimento. A etringite forma-se da dissolução de fases anidras e co-precipitação de iões dissolvidos em solução nos cimentos (o alumínio, o cálcio e iões sulfato). A reação química é a seguinte <sup>[3]</sup>:



ou, em notação abreviada:



A formação de etringite depende bastante da concentração de cálcio em solução e da concentração de ião hidroxilo ou do pH do meio. Depende ainda da concentração de  $Al^{3+}$  e da concentração de sulfato. Diferentes concentrações de iões podem resultar em cinéticas de nucleação semelhantes, mas seguidas de cinéticas de crescimento diferentes, originando morfologias distintas de cristais, p.e. agulhas ou placas <sup>[3]</sup>.

Noutros casos, juntamente com a etringite forma-se um gel de silicato de cálcio hidratado (*C-S-H*) que assegura a coesão ente as fases sólidas do cimento por ligações Van der Waals e que na pasta de cimento endurecida induz retração e fluência, se submetido a carga, por estabelecer ligações de Van der Waals adicionais após remoção da água presente nos microporos <sup>[2]</sup>.

Finalmente, considerando exclusivamente o cimento de aluminato de cálcio (CAC), outras fases são responsáveis pela coesão e resistência do cimento, como o  $CAH_{10}$ , podendo formar-se também a etringite e o *C-S-H* quando se combina o CAC com outros ligantes <sup>[3] [6]</sup>.

### 2.2.1. Cimento Portland (OPC)

O OPC é produzido por pulverização de um clínquer com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio, calcário e/ou escória siderúrgica <sup>[1]</sup>.

É composto por 40 a 70% de Alite (silicato tricálcico,  $C_3S$ ), 10 a 40% de Belite (silicato dicálcico,  $C_2S$ ), 1 a 15% de aluminato tricálcico ( $C_3A$ ), 1 a 15% de solução sólida de ferrite ( $C_4AF$ ) e 0,5 a 3% de óxido de cálcio ( $CaO$ ) <sup>[3]</sup>. A sua composição química encontra-se discriminada na Tabela 1.

**Tabela 1 - Composição química típica do cimento Portland (OPC) <sup>[3]</sup>.**

Óxido	Teor do óxido (%) no OPC
$Al_2O_3$	4,0 - 8,0
$CaO$	61,0 - 69,0
$SiO_2$	18,0 - 24,0
$Fe_2O_3$	1,0 - 4,0
$MgO$	0,5 - 4,0
$TiO_2$	0,2 - 0,9
$K_2O + Na_2O$	0,4 - 2,2
$SO_3$	2,0 - 3,5

O  $C_3A$  é bastante reativo na presença de água, formando facilmente cristais à sua superfície de  $C_4AH_x$ , que ocupam os volumes preenchidos com água e levam a um rápido endurecimento. Para se evitar tal, adiciona-se sulfato de cálcio, presente em vários tipos de gesso (Tabela 2). Os sulfatos de cálcio reagem com a água e com os aluminatos formando uma camada de Etringitena superfície das partículas de  $C_3A$  que diminui a velocidade de hidratação dos aluminatos e evita o endurecimento rápido, inibindo a hidratação desta fase <sup>[3]</sup>.

**Tabela 2 - Várias formas de gesso.**

Nome do composto	Fórmula química	Fórmula abreviada
Sulfato de cálcio di-hidratado (Gesso)	$CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	$C\$H_2$
Sulfato de cálcio hemi-hidratado	$CaO \cdot SO_3 \cdot 0.5H_2O$	$C\$H_{0.5}$
Sulfato de cálcio (Anidrite)	$CaO \cdot SO_3$	$C\$$

A hidratação do OPC começa com a dissolução parcial do cimento e início da hidratação do  $C_3A$  (fase mais reativa), formando-se um gel amorfo rico em aluminato que, ao reagir com sulfatos em solução, forma pequenas agulhas de trissulfato de aluminato de cálcio hidratado (AFt) na superfície das partículas de cimento (Eq.(6)). Esta reação é bastante exotérmica mas dura apenas uns minutos <sup>[7]</sup>.

De seguida há um período de indução ou dormência de algumas horas, ideal para aplicação do cimento, por ser o período com melhor trabalhabilidade. A reação de hidratação do  $C_3A$  desacelera devido à etringite envolvente nas partículas. Este período termina quando a camada de gel depositada sobre as partículas é destruída ou torna-se mais permeável à difusão iónica por mudanças estruturais ou transformação de fase [7].

Entre as 3 e 12 horas após a mistura do cimento com a água, há uma saturação dos iões em solução e a Alite ( $C_3S$ ) e a Belite ( $C_2S$ ) começam a reagir com formação de Portlandite ( $CH$ ) e de silicato de cálcio hidratado ( $C-S-H$ ) [7]. O  $C-S-H$  é o principal responsável pela resistência mecânica do cimento, no entanto induz retração e fluência quando submetido a carga. Estas alterações volumétricas são restringidas pelo  $CH$  que é dimensionalmente estável e preenche os poros, aumentando a resistência, mas apresenta planos de clivagem bem definidos que podem contribuir para o efeito contrário [2]. O método de secagem e de cura também tem influência na microestrutura do hidrato de silicato de cálcio e conseqüentemente nas resistências mecânicas [8].

As equações (3) à (7) representam as reações de hidratação do clínquer [2]. Ordem de reatividade é a seguinte:  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ .

A Tabela 3 representa as fases formadas a partir da hidratação do OPC.

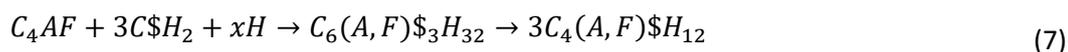
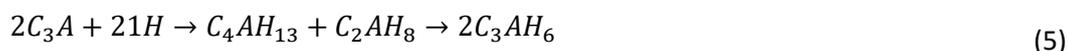
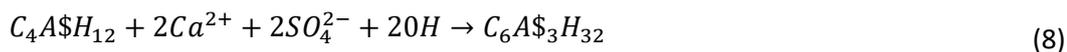


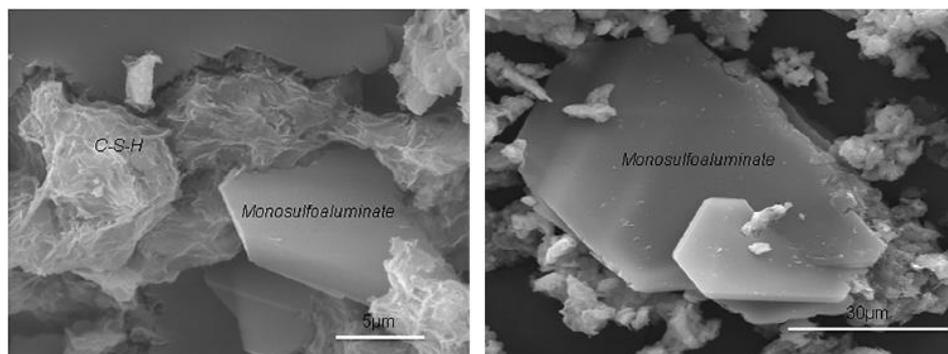
Tabela 3 - Fases de hidratadas do cimento Portland.

Fase hidratada		Composição
Silicato de cálcio hidratado	$C-S-H$	$xCaO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$
Hidróxido de cálcio (Portlandite)	$CH$	$CaO \cdot H_2O$
Etringite (AFt)	$C_6A\$_3H_{32}$	$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm)	$C_4A\$H_{12}$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 12H_2O$

Numa fase de deterioração do cimento, a fase de aluminato, principalmente o monossulfoaluminato (AFm), pode reagir com o sulfato, formando etringite (Eq. (8)) que, por ser menos densa, cria tensões internas que conduzem à perda de coesão e fissuração [2].



A extensão desta reação é limitada pelo teor de aluminato disponível. O  $Ca^{2+}$  é fornecido pela Portlandite que, quando se esgota, passa a ocorrer descalcificação do *C-S-H* que se reflete na perda de resistência mecânica [2]. Morfologicamente o *C-S-H* apresenta-se em forma de gel (amorfo) e o monossulfoaluminato ( $C_4A\$H_{12}$ ) na forma laminar, representados nas imagens SEM da Figura 1 [9].



**Figura 1 – Morfologia das fases hidratadas (gel de CSH e monossulfoaluminato) [9].**

O AFm é formado por uma camada dupla carregada positivamente ( $[Ca_2(Al, Fe)(OH)_6]^+$ ) e uma intercâmara de aniões (monovalentes  $(OH^-, NO_3^-)$  ou divalentes  $(SO_4^{2-}, CO_3^{2-})$ ), esta fase apresenta vários estados de hidratação (conteúdo de água) dependendo da humidade relativa, temperatura e tipo de aniões, que influenciam o seu volume (retração e expansão) [6]. Na Figura 2 encontram-se imagens SEM de vários tipos de AFm, nomeadamente, monocarboaluminato ( $C_4A\bar{C}H_{11}$ , a), hemicarboaluminato ( $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ , b), Gelenite hidratada ( $C_2ASH_8$ , c) e hidróxi-AFm ( $C_4AH_{7+x}$ ,  $0 \leq x \leq 12$ , d) com impurezas de hidrogel no topo de cristais de hemicarboaluminato [6].

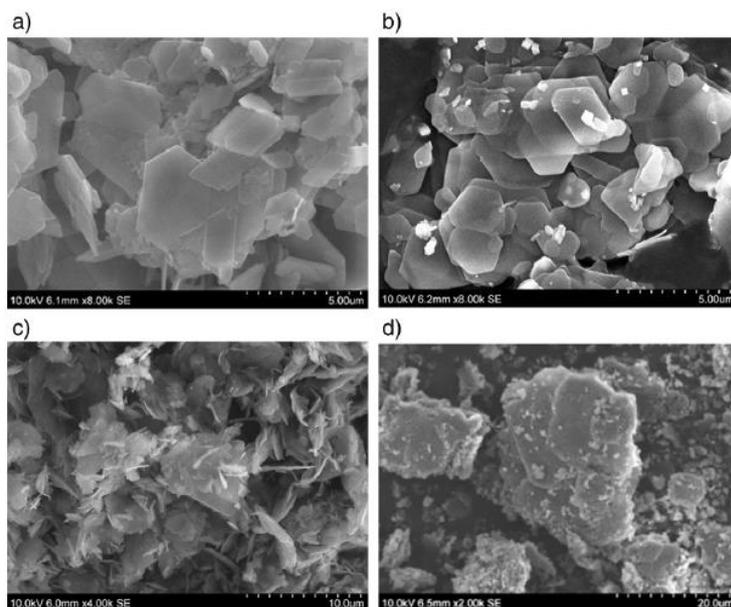


Figura 2 – Imagens SEM de a) monocarboaluminato ( $C_4A\bar{C}H_{11}$ ), b) hemicarboaluminato ( $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ ), c) Gelenite hidratada ( $C_2ASH_8$ ) e d) hidróxi-AFm ( $C_4AH_{7+x}$ ,  $0 \leq x \leq 12$ ) com impurezas de hidrogel no topo de cristais de hemicarboaluminato [6].

A carbonatação também pode levar a perdas significativas das resistências do cimento quando em grande extensão, uma vez que há degradação do silicato de cálcio hidratado. No entanto, inicialmente esta reação do  $CO_2$  com o  $CH$  ou com o  $C-S-H$  provoca uma densificação do sistema com a formação de  $CaCO_3$  ( $C\bar{C}$ ), favorecendo as propriedades mecânicas e aumentando a resistência química do sistema [2].

A Laumontite ( $CA_2S_8H_8$ ) é um mineral que se encontra por vezes nos agregados (areias) que também pode provocar deterioração (bolhas, fissuras e esfoliação) nos betões ou argamassas uma vez pode originar expansões, quando hidratado [10].

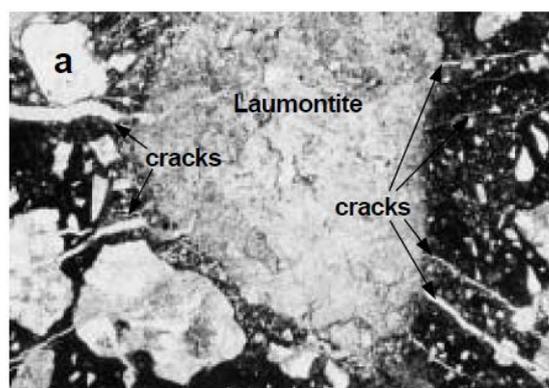


Figura 3 - Grão de Laumontite rodeado de fissuras [10].

### 2.2.2. Aluminato de Cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) foi primeiramente patenteado pelo francês Jules Bied, em 1908, com o objetivo principal de minimizar os problemas associados ao ataque por sulfatos, é uma matéria prima importante para a indústria de betões refratários [2]. O CAC quando hidratado atua como ligante e garante a resistência mecânica do betão ou argamassa mesmo nos estágios iniciais de cura por ser de presa rápida e é também resistente à corrosão de ácidos [11] [12]. O cimento de aluminato de cálcio também pode ser utilizado na área da saúde devido à sua resistência química e biocompatibilidade. A sua primeira utilização no campo odontológico foi em 1987 por Hermansson que desenvolveu um processo químico com o objetivo de criar um novo restaurador dental mais biocompatível do que a amálgama [13].

Os aluminatos de cálcio são obtidos por fusão de bauxite e calcário num forno reverberador, com até 50% de alumina presente no produto final, ou por sinterização do óxido de cálcio ( $CaO$ ) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) num forno rotativo, onde o produto final tem maior concentração de óxido de alumínio, ao passo que do cimento Portland é originado da sinterização matérias brutas ricas em sílica [3].

Em testes de difração de raios-X (DRX) ao CAC de 70% em alumina, de composição química em massa apresentada na Tabela 4, foram detetadas como fases principais o  $CA$  ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ) e  $CA_2$  ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ). As fases secundárias encontradas foram  $C_{12}A_7$  e  $\alpha Al_2O_3$  [14].

**Tabela 4 - Composição química do cimento de aluminato de cálcio (CAC) de 70% em alumina [14].**

Óxido	(%) no CAC
$Al_2O_3$	68,7 – 70,5
$CaO$	28,5 – 30,5
$SiO_2$	0,2 – 0,6
$Fe_2O_3$	0,1 – 0,2
$MgO$	< 0,5
$TiO_2$	< 0,4
$K_2O + Na_2O$	< 0,5
$SO_3$	< 0,3

No CAC a temperatura de hidratação baixa (<15°C), forma-se o aluminato de cálcio hidratado de forma hexagonal metaestável,  $CAH_{10}$  ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ ); entre 15 e 27°C, esta fase coexiste com o aluminato dicálcico hidratado (metaestável),  $C_2AH_8$  ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ ) e a Gibsite ou hidróxido de alumínio,  $AH_3$  ( $Al(OH)_3$ ), ambos de forma hexagonal também. Acima dos 27°C, estas duas fases predominam, no entanto, excedendo os 50°C há um processo de conversão do  $C_2AH_8$  que se dissolve e volta a precipitar sob forma cúbica, estável, o aluminato tricálcico hidratado,  $C_3AH_6$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ) [15]. As reações de hidratação do CAC descritas encontram-se na Figura 4.

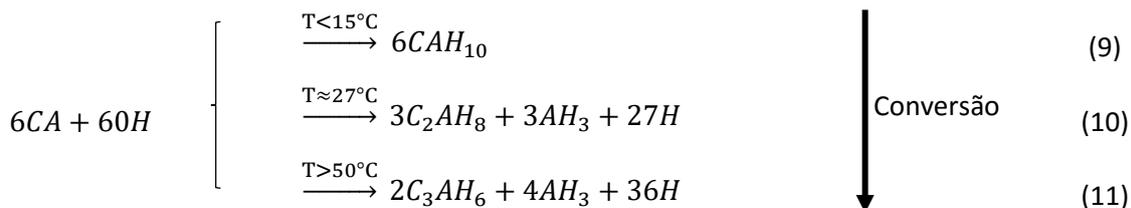


Figura 4 - Principais fases de hidratação do CAC a diferentes temperaturas.

O mecanismo de formação de etringite a partir de  $C_3AH_6$  e  $C_2AH_8$  é diferente do que ocorre nos cimentos correntes, já que não provoca tensões internas e contribui para a densificação da matriz, conferindo uma elevada resistência ao ataque por sulfatos. A elevada resistência química do CAC também advém do facto de não se formar  $C-S-H$  e  $CH$  como principais produtos de hidratação, mas sim  $C-A-H$  que é mais estável em soluções ácidas com  $\text{pH} > 4$ . As reações de carbonatação não são muito extensas, uma vez que os carboaluminatos de cálcio hidratados que se formam na reação com o dióxido de carbono também contribuem para a densificação do material, dificultando a reação, resultando numa camada de carbonatação de espessura pequena [2].

A modificação química do CAC com o objetivo de promover a precipitação direta do  $C_3AH_6$  (evitando os fenómenos de conversão que aumentam a porosidade e diminuem as resistências mecânicas) tem sido objeto de estudo nas últimas décadas. A utilização de soluções altamente alcalinas, como o hidróxido de sódio ou o silicato de sódio pode promover a precipitação direta do  $C_3AH_6$  ou de Katoite modificada com Si, respetivamente, evitando a conversão das fases metastáveis ( $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$ ). [16]

Dependendo da quantidade de fumo de sílica ou cinzas volantes misturada com CAC estas podem reagir nos estágios iniciais com os aluminatos de cálcio evitando a formação de  $C_2AH_8$  e consequentemente a reação de conversão a  $C_3AH_6$ . Assim, forma-se uma fase hexagonal de Gelenite,  $C_2ASH_8$  ( $Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$ ) [17].

As utilizações do cimento de aluminato de cálcio são bastantes restritas devido à perda de resistência mecânica e elevada retração quando há conversão das fases hexagonais metastáveis em aluminato de cálcio hidratado cúbico que, por diferença de densidade, aumenta a porosidade do sistema podendo levar à fissuração, tendo já ocorrido vários desastres com o desabamento de estruturas de betão com CAC, sendo a sua utilização em elementos estruturais proibida em vários países [12] [18]. É exatamente por este motivo que se realiza este trabalho, na pesquisa da influência da mistura deste ligante com outros e procura de estabilidade das fases formadas.

### 2.2.3. Cimento Portland (OPC) versus Aluminato de Cálcio (CAC)

O CAC e o OPC são diferenciados principalmente pela sua composição química e mineralógica. Apresentam tempos de presa semelhantes, no entanto, o CAC tem um endurecimento rápido mesmo a baixa temperatura e resistência a temperaturas elevadas (até 900°C) e a bio-corrosão. O CAC é também mais resistente ao ataque de sulfatos sendo esta a característica que despertou o interesse em desenvolver cimentos com elevada percentagem de alumina [3].

Quando o CAC é adicionado ao OPC, parte dos iões sulfato reagem com os aluminatos do CAC, formando etringite no seio da pasta em vez de à superfície das partículas de  $C_3A$  do OPC. Quando se adiciona bastante CAC, os iões sulfato reagem todos, não havendo iões para reagir à superfície do  $C_3A$ , não havendo inibição na formação de cristais de  $C_4AH_x$ , resultando num endurecimento rápido da mistura. O tipo de gesso presente na mistura também influencia este fenómeno uma vez que o CAC é mais solúvel que a anidrite ( $C\$$ ) e menos solúvel que o gesso di-hidratado ( $C\$_2$ ) e hemi-hidratado ( $C\$_{0,5}$ ). Se a fonte de sulfato for a anidrite, é necessário adicionar menos CAC para se obter tempos de presa menores uma vez que a dissolução do CAC é suficientemente rápida para reagir com o sulfato, antes deste reagir com a superfície do  $C_3A$  [3].

A mistura de CAC e OPC (zona 1 do diagrama pseudo-ternário da Figura 5) pode então formar um cimento com endurecimento rápido, no entanto não é capaz de assegurar resistências mecânicas nos estágios iniciais de hidratação uma vez que não se forma etringite suficiente na superfície das partículas de forma a elas ficarem coesas entre si (forma-se predominantemente gel de  $C-S-H$ ) [3] [6]. Assim, adiciona-se sulfato de cálcio para aumentar a quantidade de etringite formada (zona 2 da Figura 5). Este tipo de mistura é também mais estável do ponto de vista dimensional do que o cimento Portland isolado devido à formação de etringite, então, a adição de CAC com anidrite ao OPC é preferível para aplicações técnicas onde seja requerido um endurecimento rápido com boas resistências e pouca retração ou expansão [3].

Em formulações da zona 3 da Figura 5, mais CAC que OPC, a fonte de sulfatos preferível é o gesso di-hidratado ou hemi-hidratado devido à sua solubilidade elevada que facilita a reação com o aluminato de cálcio para a formação de etringite. Com a diminuição da quantidade de OPC, há um excesso de alumina que hidratada forma um gel  $AH_3$  que confere desempenho e durabilidade ao sistema. A pequena quantidade de Portland também contribui para o aumento da velocidade de hidratação e da resistência do CAC uma vez que aumenta o pH da mistura [3] [19].

Entre as zonas 2 e 3, misturas equivalentes de OPC e CAC, a hidratação é complexa, podendo-se formar aluminossilicatos do tipo  $C_2ASH_8$  [6].

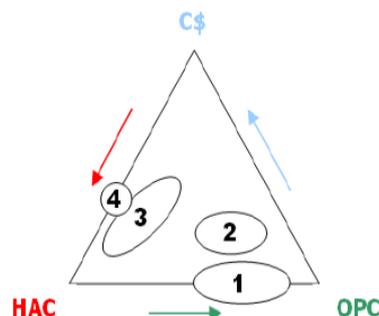


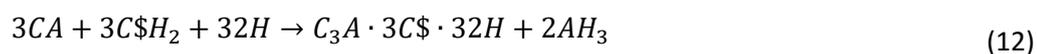
Figura 5 -Sistema pseudo-ternário CAC – OPC – C\$ e principais formulações [3].

O processo de hidratação da mistura de OPC com CAC pode ainda ser acelerada com a adição de pequenas quantidades de carbonato de lítio ( $Li_2CO_3$ ) que acelera a hidratação da fase de aluminato de cálcio [19].

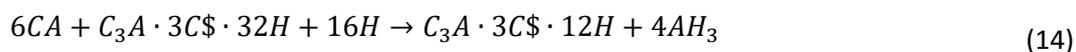
Misturas de OPC com CAC apresentam resistência menor a longo prazo e, nalguns casos, reação com silicato tardia (dissolução do  $C_3S$  para formar  $C-S-H$  e  $CH$ ), depois da presa rápida, dependendo do rácio CAC/C\$ da mistura. A hidratação do  $C_3S$  pode ser inibida por uma barreira de etringite e outros hidratos nas partículas não hidratadas do cimento. A hidratação do  $CA$  é acelerada por adição de  $C_3S$  (com o aumento da quantidade de  $C_3S$ , o CAC comporta-se como  $C_{12}A_7$ , depois como  $C_3A$  e finalmente como  $C_3A-CH$  devido ao aumento de iões hidróxido de cálcio libertados na dissolução do  $C_3S$ ) enquanto que a hidratação do  $C_3S$  é retardada pela adição de CAC pois concentrações > 2 mmol/L de iões de alumínio impedem a formação e precipitação do  $C-S-H$ , impedindo a dissolução da Alite [20] [21]. O alumínio tem de ser então primeiro removido, precipitando na forma de fases hidratadas para, por aumento da concentração de cálcio em solução, haver as reações com os silicatos e formação de  $C-S-H$  e  $CH$  [20].

#### 2.2.4. Aluminato de Cálcio (CAC) e Gesso ( $C\$H_x$ )

O cimento de aluminato de cálcio quando combinado com 15 a 40% de gesso, em massa, o ligante mostra expansão, podendo ser usado para compensar retrações de cimentos tradicionais como o Portland [19].



Quando a concentração de sulfato ( $SO_3$ ) é baixa, pode-se formar monosulfoaluminato ou a etringite pode-se converter neste [19].



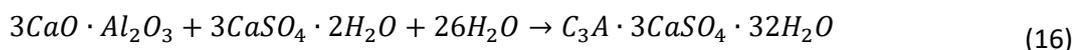
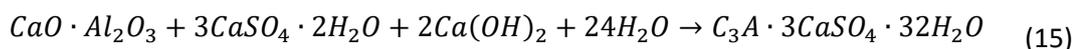
A expansão aumenta com o aumento de gesso, com a temperatura (até aos  $\approx 40^\circ\text{C}$ ) e ainda com o aumento do rácio  $CA/CA_2$  [19].

### 2.3. Combinação de OPC/CAC/C $\S$ em argamassas com auto nivelamento

Quando se pretende preparar uma argamassa com propriedades de auto nivelamento a partir de OPC como único material cimentício, pode ocorrer fissuração e arredondamento da superfície e cantos da argamassa. Este fenómeno acontece principalmente por haver um gradiente de humidade com a espessura da argamassa (regiões mais fundas secam menos e mantêm-se mais húmidas), devido à hidratação lenta, resistências iniciais baixas e grandes retrações na secagem do OPC. A combinação do cimento Portland com cimento de sulfoaluminato de cálcio ajuda a reduzir este gradiente e conseqüentemente a sua deterioração [22].

Nestes sistemas de auto nivelamento, quando comparado a argamassas de cimento corrente, pretende-se uma argamassa com tempos de presa mais reduzidos, boa fluidez, maiores resistências mecânicas iniciais, boa resistência à segregação e volume estável. Assim, tem-se usado combinações de cimento de aluminato de cálcio e cimento de sulfoaluminato de cálcio (C $\S$ A) para se obter estas resistências iniciais, presa rápida e compensação à retração. É a formação de etringite que gera expansão e que compensa a retração da secagem e promove as resistências iniciais [6].

Comparado com o C $\S$ A, o CAC não gera etringite durante a sua hidratação, sendo usado usualmente com uma fonte de sulfato (C $\S$ ) e/ou com OPC. Num sistema binário OPC/CAC a etringite formada dificulta a hidratação do OPC, cobrindo a sua superfície não hidratada, comprometendo as suas resistências mecânicas. Quando se junta a fonte de sulfato, o excesso de sulfato de cálcio pode promover a hidratação do  $C_3S$  e potencia as resistências a longo prazo. Reações de hidratação com formação de etringite nas Eq. (15) e (16) [6].





### 3. Procedimento experimental

Pretende-se identificar as fases formadas por hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC) em argamassas, como ligante único e combinado com outros ligantes como cimento Portland (OPC) e Gesso (C\$). Assim, avaliou-se a sua estabilidade em função do seu comportamento quando sujeito a diferentes condições de cura,  $7\pm 2$ ,  $22\pm 2$  e  $55\pm 5$  °C.

Na presente secção será exposto todo o procedimento experimental utilizado, assim como os testes e análises efetuadas.

#### 3.1. Preparação dos produtos em pó

Os materiais de que se partiu para preparar as composições (produtos) que serão alvo de análise neste estudo incluem: (i) ligantes hidráulicos como o aluminato de cálcio (CAC), o cimento Portland (OPC) e o gesso, (ii) agregados (areia de sílica) e (iii) carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) como adjuvante. O CAC utilizado foi o *Ternal White* da Kerneos<sup>[14]</sup>. O OPC foi o CEM I 52,5R branco. No caso do gesso, utilizou-se gesso hemi-hidratado ( $\text{C}\$\text{H}_{1/2}$ ) e quanto à areia de sílica usou-se uma areia com tamanho médio de partícula inferior a  $630\ \mu\text{m}$ .

As várias substâncias na forma de pó foram pesadas com uma precisão de  $\pm 0,1\text{g}$  (numa 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<sup>[23]</sup> <sup>[24]</sup>, Figura 6-A), no caso dos ligantes minerais e agregados, e de  $\pm 0,01\text{g}$  no caso do adjuvante (numa 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, Figura 6-B). A mistura das várias substâncias é levada a um misturador de pó, modelo Y (Figura 6-C), que efetua a mistura durante 6 minutos de modo a obter-se um pó homogéneo.

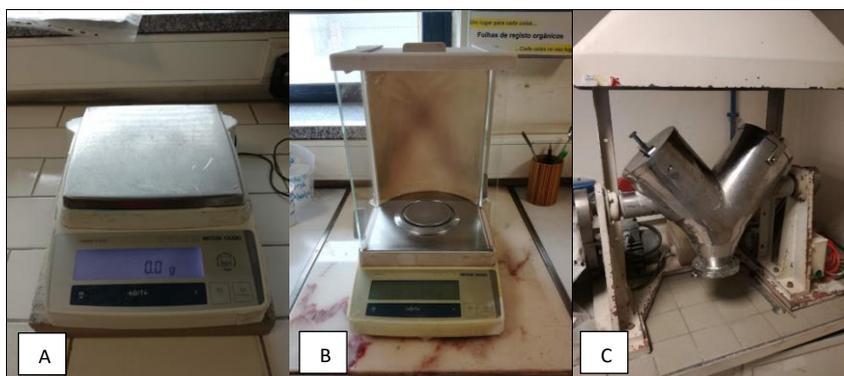


Figura 6 -Balança de marca Mettler Toledo, modelo PB8001-S, com gama de medição 5 g até 8100 g e resolução 0,1 g, critério de aceitação  $\pm 0,5$  g, segundo as normas EN 998-2 e CEN/TR 15225<sup>[23]</sup> <sup>[24]</sup> (A); Balança analítica Mettler Toledo AB204-S, com gama de medição 10 mg até 220 g e resolução 0,0001 g, critério de aceitação  $\pm 0,0005$  g (B); Misturador de pó, modelo Y (C).

Os produtos em estudo e suas composições estão sumariadas na Tabela 5. O carbonato de lítio foi adicionado posteriormente à mistura já preparada, no caso dos produtos que contêm CAC, de modo a acelerar as reações de hidratação. A percentagem de carbonato de lítio indicada na tabela foi calculada com base na mistura (CAC+OPC+ gesso+ agregados).

**Tabela 5 - Identificação e formulação dos produtos preparados e estudados (percentagens em massa). A base de cálculo da % mássica de carbonato de lítio está referida à mistura dos restantes componentes.**

	<b>CAC</b>	<b>OPC</b>	<b><math>\overline{CSH}_{1/2}</math></b>	<b>Agregados</b>	<b><math>Li_2CO_3</math></b>
<b>P1</b>	40	-	-	60	0,1
<b>P2</b>	28	-	12	60	0,1
<b>P3</b>	28	6	6	60	0,1
<b>P4</b>	13,2	22,4	4,4	60	0,1
<b>P5</b>	-	40	-	60	-

### 3.2.Preparação do amassado

A quantidade de água a adicionar à mistura de pós para se obter o amassado desejado varia de produto para produto e teve de ser determinada experimentalmente de modo a obter-se boa trabalhabilidade. Preparou-se 200 g de produto que se colocou num recipiente de vidro ao qual se foi adicionando água e trabalhando a argamassa com uma espátula até se obter a consistência pretendida, de acordo com a avaliação de um operador experiente. A percentagem de água adicionada a cada produto na preparação dos amassados encontra-se indicada na Tabela 6.

**Tabela 6 – Percentagem (m/m) de água adicionada a cada produto na preparação do amassado.**

	<b>g de <math>H_2O</math> por 100 g de produto</b>
<b>P1</b>	22
<b>P2</b>	18
<b>P3</b>	23
<b>P4</b>	20
<b>P5</b>	17

Após a adição de água aos produtos, é feita uma pré-mistura com uma espátula seguida de amassadura automática realizada num equipamento de mistura com características segundo a norma NP EN 196-1 (CEN, 2006a) <sup>[25]</sup>, marca Controls, modelo 65-L0005, com âncora de altura  $130 \pm 1 \text{ mm}$ , pá de altura  $179 \pm 1 \text{ mm}$  e diâmetro de recipiente  $200 \pm 1 \text{ mm}$  (Figura 7), por período de 30 s com uma agitação de  $140 \pm 5$  rotações por minuto.



**Figura 7 - Misturadora com características de acordo com a norma NP EN 196-1 (CEN, 2006a) [25], marca Controls, modelo 65-L0005, com âncora de altura  $130 \pm 1 \text{ mm}$ , pá de altura  $179 \pm 1 \text{ mm}$  e diâmetro de recipiente  $200 \pm 1 \text{ mm}$ , utilizada na amassadura automática dos produtos em estudo.**

### 3.3.Preparação dos provetes

Após a preparação do amassado, o produto é colocado no molde (Figura 8) que, segundo a norma EN 1015-11 [26], deve 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). O molde deve ser enchido por duas camadas equivalentes, sendo cada camada compactada por 25 batimentos do molde, qualquer excesso deve ser removido de modo a deixar a superfície plana ao nível do topo do molde. Os provetes com estas dimensões foram usados nos testes de avaliação da retração, da resistência à flexão e à compressão.

Para os testes de avaliação do módulo de elasticidade foram produzidos provetes de dimensões  $2,5 \times 2,5 \times 28,5 \text{ cm}^3$ , com a mesma metodologia.



**Figura 8 - Moldes utilizados com dimensões de acordo com as normas EN 1015-11 e 14146**

[26] [27].

### 3.4. Cura dos provetes

Os provetes são deixados a assentar no molde durante 5 h (período necessário para as argamassas ganharem resistência suficiente para serem desmoldadas) à temperatura de  $22 \pm 2$  °C para depois serem colocados a diferentes condições de cura: num frigorífico a  $7 \pm 2$  °C (Figura 9-A), numa sala de cura a  $22 \pm 2$  °C (Figura 9-B) e numa estufa (de marca Termolab, modelo ES-6, com gama de medição 0-250 °C e resolução de 1 °C, critério de aceitação  $\pm 5$  °C) a  $55 \pm 5$  °C (Figura 9-C).

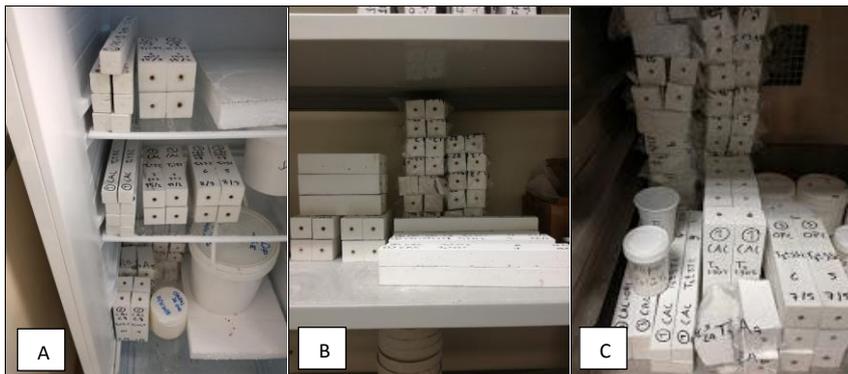


Figura 9 -Provetes sob diferentes condições de cura: num frigorífico a  $7 \pm 2$  °C (A), numa sala de cura a  $22 \pm 2$  °C (B) e numa estufa (de marca Termolab, modelo ES-6, com gama de medição 0-250 °C e resolução de 1 °C, critério de aceitação  $\pm 5$  °C) a  $55 \pm 5$  °C (C).

### 3.5. Caracterização dimensional e mecânica dos provetes

#### 3.5.1. Avaliação da retração, perda de massa e densidade

Os provetes de  $4 \times 4 \times 16$   $cm^3$ , depois de desmoldados e antes de serem colocados à respetiva temperatura de cura, são pesados e é medido o valor referência para a retração. Os provetes são então submetidos a diferentes temperaturas de cura e, periodicamente, é medida a massa e retração do provete.

A retração (expressa em mm/m) ao fim de um tempo  $\underline{t}$  é calculada segundo a Eq.(17), onde  $x_i$  é o valor do deslocamento da ponta do retratómetro provocado pelo provete após ser desmoldado (em mm),  $x$  o valor do deslocamento da ponta do retratómetro provocado pelo provete (em mm) ao fim de um tempo  $\underline{t}$  e  $L$  o comprimento inicial do provete fixado pela geometria do molde utilizado (0,16 m).

$$retração = \frac{x_i - x}{L} \quad (17)$$

Com o valor da massa inicial ( $m_i$ ) e a massa medida num tempo  $\underline{t}$  ( $m$ ) é possível calcular a percentagem de massa perdida até um tempo  $\underline{t}$  pela Eq. (18).

$$perda\ de\ massa = \frac{m_i - m}{m_i} \times 100\% \quad (18)$$

A densidade ( $\rho$  em kg/L) pode ser também calculada dividindo a massa do provete ( $m$  em g) pelo seu volume ( $V = 4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ) corrigido tendo em conta a retração (em mm/m).

$$\rho = \frac{m}{V \times \left(1 - \frac{\text{retração}}{1000}\right)^3} \quad (19)$$

Fez-se um ajuste dos dados (neste caso uma regressão logarítmica) dos valores da propriedade (retração, perda de massa e densidade) dos vários provetes do mesmo produto em condições de cura semelhantes segundo a Eq. (20) e estimaram-se valores destes parâmetros para 24 h e 28 dias de cura:

$$\text{propriedade} = a \times \ln(t) + b \quad (20)$$

Onde  $\ln(t)$  é o logaritmo neperiano do tempo de cura e “ $a$ ” e “ $b$ ” são constantes da regressão.

### 3.5.2. Resistência à flexão e compressão

Os provetes descritos anteriormente foram usados no teste de resistência à flexão e, de seguida, uma das metades do provete foi usada no teste da resistência à compressão, segundo a norma EN 1015-11 [26]. 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 (Figura 10).

A resistência à flexão ( $r_f$ ), expressa em MPa, é dada diretamente pelo aparelho de medida acima referido, podendo também ser calculada pela Eq. (21), onde  $F_f$  é a força aplicada em kN,  $b$  é a largura do provete (0,040 m),  $d$  é a profundidade do provete (0,040 m) e  $l$  é a distância entre os eixos de suporte do provete (0,100 m).

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

A força deve ser aplicada com uma taxa incremental entre os 10 N/s até aos 50 N/s de forma a que a rutura ocorra entre os 30 e 90 s. Para a resistência à compressão, a taxa incremental da força deve estar entre os 50 N/s e 500 N/s.

Tal como no caso da resistência à flexão, a resistência à compressão ( $r_c$ ) expressa em MPa é dada diretamente pelo equipamento, mas pode ser calculada pela Eq. (22), onde  $F_c$  é a força suportada pelo provete em kN e  $S$  a área de contacto (0,0016  $\text{m}^2$ ).

$$r_c = \frac{F_c}{1000 \times S} \quad (22)$$

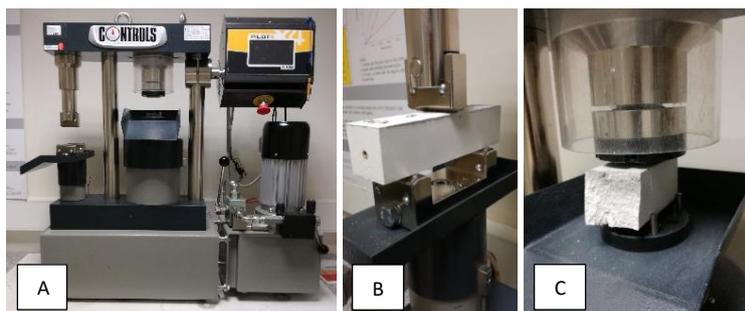


Figura 10 – Equipamento de avaliação de resistência mecânica da marca CONTROLS, modelo 65-1142, gama de medição de 2-15 kN e resolução de 0,01 kN para a flexão e gama de medição de 30-300 kN com resolução de 0,1 kN para a compressão (A); realização de um ensaio de avaliação de resistência à flexão (B) e à compressão (C).

### 3.5.3. Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dinâmico longitudinal ( $Ed_L$ ) foi calculado segundo a norma europeia EN 14146<sup>[27]</sup> em MPa a partir da frequência de ressonância fundamental em vibração longitudinal ( $F_L$ ) em MHz e é dado pela Eq.(23) :

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

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

Para determinar a  $F_L$ , utilizou-se um apparatus experimental (Figura 11) 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.

Frequência máxima de medição de 10000 Hz (critério de aceitação  $\pm 10$  Hz)

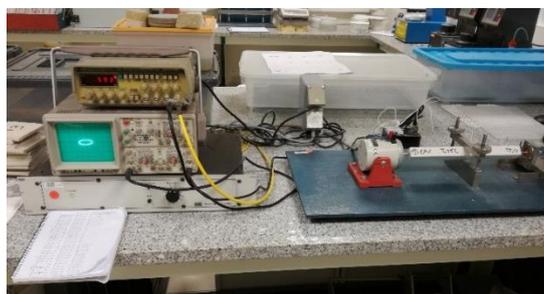


Figura 11 - Apparatus experimental utilizado para a determinação do módulo de elasticidade (gerador de sinal da marca GW e modelo GFG-8019G, osciloscópio Hameg hm 303-4, amplificador LDS PA25E, agitador LDS e transformador Dytran instruments 4102C).

### 3.6. Testes físico-químicos

Todos os testes-físico químicos foram realizados com produto P3 (28% CAC, 6%OPC, 6% C<sub>0,5</sub>, 60% agregados) por este ser o sistema ternário de ligantes, CAC+OPC+C<sub>0,5</sub>, com maior percentagem de cimento de aluminato de cálcio (CAC).

#### 3.6.1. Análise por difração de raios-X (DRX)

Para se determinar as fases cristalinas formadas na hidratação na argamassa recorreu-se a uma análise por difração de raios-X. Muito sucintamente, esta técnica baseia-se na interferência construtiva de raios-X difratados pela amostra, descrita pela equação de Bragg,  $2d\sin(\theta) = n\lambda$ , em que  $d$  corresponde à distância entre planos cristalográficos,  $\theta$  ao ângulo de difração do raio-X e  $\lambda$  ao comprimento de onda do raio incidente. A posição (ângulo  $2\theta$ ) dos picos no difratograma de raios-X depende assim da estrutura cristalina da amostra, permitindo a deteção das diferentes fases presentes na amostra.

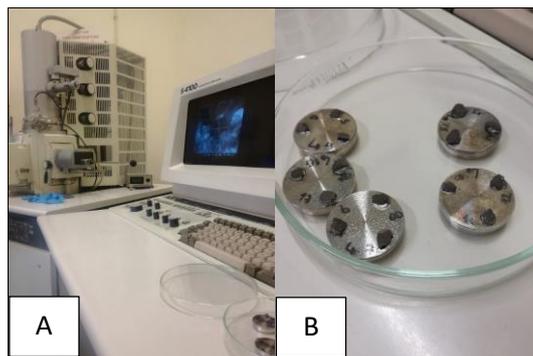
A análise de DRX foi realizada à temperatura ambiente, no difratómetro de raios X PANalytical X'Pert PRO<sup>3</sup> (Figura 12) equipado com o software highscore plus, variando o valor do ângulo  $2\theta$  de 5 a 55°, com uma velocidade de varrimento de 0,02°/s.



**Figura 12 - Difratómetro de raios X PANalytical X'Pert PRO<sup>3</sup>.**

#### 3.6.2. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS)

De forma a caracterizar a microestrutura das amostras, designadamente a morfologia das fases detetadas no DRX, realizaram-se análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia, usando-se o equipamento *Hitachi SEM S4100 com Rontec EDS detector* com um feixe de 25,0 kV (Figura 13-A). Por fratura de provetes obtiveram-se amostras de pequenas dimensões que foram coladas com cola de carbono (*Conductive Carbon Cemen)t* sobre porta-amostras metálicos (Figura 13-B). As superfícies de fratura das amostras foram recobertas com carbono para se tornarem condutoras. A análise por SEM incidiu sobre as superfícies de fratura.



**Figura 13 - Equipamento Hitachi SEM S4100 com Rontec EDS detector (A) e amostras preparadas com cobertura de carbono (B).**

### 3.6.3. Análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

As fases formadas por hidratação das formulações em estudo, quando sujeitas a aquecimento, podem sofrer alterações substanciais por reações endotérmicas ou exotérmicas, acompanhadas ou não de perda de massa. Para se identificar a ocorrência de eventos endotérmicos e exotérmicos bem como de perdas de massa, procedeu-se à análise térmica diferencial e termogravimétrica em ar, no intervalo de 55 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, usando o equipamento Labsys TG-DSC16 da Setaram. Estes eventos podem indicar reações de desidratação ou de decomposição (quando endotérmicos e acompanhados de perdas de massa), de cristalização ou de transformação de fase (normalmente exotérmicos), permitindo aprofundar o conhecimento das fases presentes, designadamente no caso de fases não cristalinas, não detetadas no DRX.

### 3.6.4. Análise por adsorção gasosa (N<sub>2</sub>)

De modo a avaliar parâmetros de caracterização morfológica do produto P3 tais como área superficial específica e características de porosidade, recorreu-se à técnica de adsorção/desorção de gás (azoto) na superfície das amostras em estudo, usando o equipamento Gemini V2.00 1246 da Micromeritics Instrument Corp, equipado com software para determinação de área superficial específica e de curva de distribuição de tamanho de poro . Antes de iniciado o ensaio de adsorção gasosa, as amostras foram desgaseificadas a 80°C durante 2h e 34 min. A área específica das amostras foi determinada com base na isotérmica de Braunauer, Emmett, Teller (BET), Eq. (24) [28].

$$v = \frac{v_m}{(p - p_0) \left[ 1 + (c - 1) \left( \frac{p}{p_0} \right) \right]} \quad (24)$$

Onde,  $v$  é o volume total de gás adsorvido,  $v_m$  é o volume de gás adsorvido quando a superfície da argamassa está completamente coberta por uma monocamada,  $c$  é a constante de BET,  $p$  é a pressão medida no estado de equilíbrio e  $p_0$  é a pressão inicial do sistema.

As curvas de distribuição de tamanho de poro das amostras foram determinadas com base na metodologia de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) que assume adsorção em multicamadas de BET e condensação capilar, e que pode ser sumariada pela Eq. (25) <sup>[29]</sup>.

$$v - v_p = \pi \int_{r_c}^{\infty} (r - t)^2 L(r) dr \quad (25)$$

$v_p$  é o volume de gás adsorvido à pressão  $p$ ,  $L(r)dr$  é o comprimento total dos poros cujos raios se encontram entre  $r$  e  $r + dr$ ,  $r_c$  é o raio crítico (raio do poro mais largo completamente cheio de líquido adsorvente a qualquer pressão) e  $t$  é a espessura da multicamada (normalmente aumenta com a pressão).



## 4. Discussão

No presente capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no presente trabalho realizado.

Com o objetivo de se estudar a estabilidade das fases formadas nos produtos considerados, avaliou-se a sua retração, massa perdida, densidade e módulo de elasticidade ao longo do tempo em diferentes condições de cura ( $T_1=7\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_2=22\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_3=55\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ ). Foram ainda determinadas resistências mecânicas (flexão e compressão) às 24 h e aos 28 dias de cura.

Para se identificar e caracterizar as fases formadas foram realizados testes termogravimétricos (ATD/TG), microscopia eletrônica de varrimento (SEM/EDS) e difração de raios X (DRX). A área superficial específica e a porosidade foram avaliados por adsorção gasosa, recorrendo à isotérmica de Braunauer, Emmett, Teller (BET).

As composições das várias formulações em análise foram apresentadas na Tabela 5, no capítulo 3.1.

### 4.1. Propriedades mecânicas

Na Tabela 7 apresentam-se os valores de perda de massa, retração e densidade de provetes das várias composições em estudo (P1, P2, P3, P4 e P5), avaliados ao fim de 24h e 28 dias de cura.

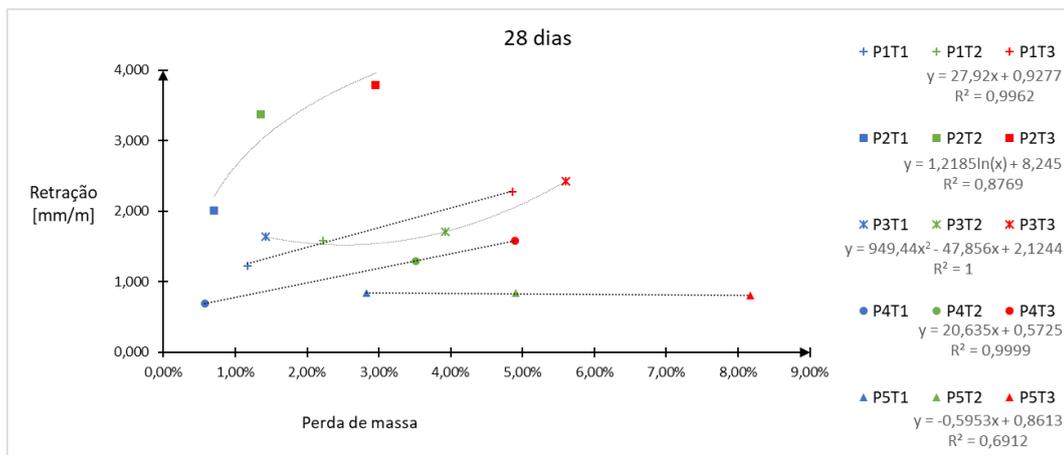
Tabela 7 - Densidade, massa perdida e retração dos vários produtos a diferentes temperaturas ( $7\pm 2$ ,  $22\pm 2$  e  $55\pm 5$  °C) e tempos de cura (24 h e 28 dias).

		Massa perdida		Retração [mm/m]		Densidade [kg/L]	
		24h	28 dias	24h	28 dias	24h	28 dias
P1 (CAC)	T1	0,42%	1,17%	0,56	1,23	2,10	2,05
	T2	1,18%	2,23%	0,60	1,59	2,08	2,07
	T3	2,06%	4,86%	-0,60	2,28	2,05	2,00
P2 (CAC+C $\$H_{0,5}$ )	T1	0,44%	0,71%	0,76	2,01	2,17	2,19
	T2	0,59%	1,35%	1,18	3,38	2,18	2,20
	T3	0,96%	2,95%	1,23	3,78	2,16	2,12
P3 (CAC+C $\$H_{0,5}$ +OPC)	T1	0,59%	1,43%	0,22	1,63	2,11	2,07
	T2	1,48%	3,93%	0,48	1,71	2,07	2,02
	T3	2,14%	5,60%	0,37	2,42	2,07	2,01
P4 (OPC+CAC+C $\$H_{0,5}$ )	T1	0,93%	0,58%	-0,50	0,69	2,14	2,21
	T2	2,08%	3,52%	1,20	1,29	2,13	2,12
	T3	2,76%	4,89%	0,18	1,59	2,11	2,08
P5 (OPC)	T1	1,38%	2,83%	0,31	0,84	2,18	2,11
	T2	3,21%	4,91%	0,14	0,84	2,14	2,11
	T3	4,68%	8,17%	0,14	0,81	2,10	2,03

A análise da Tabela 7 revela uma tendência de variação aleatória para os valores registados às 24h de cura para os vários produtos e para as três temperaturas de cura, o que se atribui ao facto de se tratar de um período crítico na formação de fases hidratadas de estruturas diferentes que promovem alterações de volume no sistema da argamassa, havendo maior probabilidade de erro de medição e análise. Por esta razão, dar-se-á maior relevo aos resultados obtidos após 28 dias de cura.

Com efeito, conforme revelado pela literatura, a evolução das resistências à compressão de argamassas e betões é maior durante os primeiros dias de hidratação e apenas se observa uma estabilização após os 7 dias, indicando que durante esta fase o controlo das reações é mais complexo <sup>[30]</sup> <sup>[31]</sup>.

A variação da retração com a perda de massa, registada aos 28 dias de cura, apresenta-se graficamente na Figura 14, para as várias composições e às três temperaturas (T1, T2 e T3).



**Figura 14 – Variação da retração em função da perda de massa, para as várias composições e às três 3 temperaturas de cura ( $7\pm 2$ ,  $22\pm 2$  e  $55\pm 5$  °C), após 28 dias de cura.**

Observa-se genericamente que a retração aumenta com a perda de massa, linear ou não linearmente (logaritmicamente ou quadraticamente). Por outro lado, observa-se também que, para uma mesma composição, a perda de massa aumenta com a temperatura de cura, o que se atribui principalmente à perda de água por dessecação. No contexto destas tendências, a composição P5 (OPC) salienta-se como exceção dado que, embora a sua perda de massa aumente bastante com a temperatura de cura (de 2,83% até 8,17%), a sua retração mantém-se sensivelmente constante ( $\approx 0,8$  mm/m). A composição P2 (CAC/C $\text{S}_{0.5}$ ) é a que apresenta o maior incremento de retração com a temperatura, embora tal não seja acompanhado de uma perda de massa com a mesma relação; de facto, é a formulação testada que apresenta menores perdas de massa, sugerindo uma formação de fases claramente distintas das restantes argamassas <sup>[4]</sup>. A composição P3, à semelhança da composição P2, também apresenta um comportamento de variação não linear da retração com a perda de massa, o que pode estar associado à presença de C $\text{S}_{0.5}$  com grandes percentagens de CAC, formando fases distintas.

Na Tabela 8 apresentam-se os resultados da avaliação da densidade e do comportamento mecânico dos vários produtos, às diferentes temperaturas ( $7\pm 2$ ,  $22\pm 2$  e  $55\pm 5$  °C) e tempos de cura (24 h e 28 dias) e a Figura 15 (A a D) a exploração dos mesmos na forma gráfica. Os valores das densidades diferem dos da Tabela 7, uma vez que estes valores são apenas médias de valores de dois provetes (usados nos testes da flexão e compressão) e não valores resultantes de regressões logarítmicas (onde entram todos os valores de densidade retirados ao longo do tempo de vários provetes).

Relativamente à densidade, observa-se globalmente que os valores da densidade das diversas formulações tendem a diminuir com o aumento da temperatura de cura, de 7 até 55°C (Tabela 8 e Figura 15-C) o que significa que o efeito na diminuição de densidade provocado pelo aumento da perda de massa com o aumento da temperatura tem mais expressão do que o efeito da retração que leva à diminuição do volume da argamassa e consequentemente ao aumento da

densidade. As composições P2 e P4 destacam-se entre as restantes por apresentarem os valores mais elevados de densidade. De notar que a composição P5 também apresenta valores de densidade elevados, mas apenas para as temperaturas de cura mais baixas, isto é 7 e 22 °C. No entanto, era de esperar que nos produtos mais ricos em CAC a densidade à temperatura mais elevada fosse mais elevada por não se formarem as suas fases metastáveis (menos densas).

No que se refere ao comportamento mecânico à compressão (Tabela 8 e Figura 15-A), observa-se que, para as várias composições testadas, os valores da resistência à compressão aumentam geralmente com a temperatura, à exceção de P5 (OPC) que aos 28 dias apresenta uma descida da resistência com a temperatura, e de P3 cuja resistência se apresenta estável com a variação da temperatura, também aos 28 dias. Note-se igualmente que as formulações P2 e P4 se evidenciam pelos seus elevados valores de resistência à compressão, o que se coaduna com os também elevados valores de densidade que apresentam, como acima referido. Consta-se também que todos os valores da resistência à compressão aumentam quando o tempo de cura é incrementado de 24 h para 28 dias que terá a ver com a formação de fases mais estáveis e de uma estrutura mais consolidada.

O CAC (P1) tem tipicamente resistências iniciais muito elevadas, principalmente a temperaturas superiores a 50 °C podendo atingir as resistências finais nos primeiros dias de cura [15]. Era de esperar que as suas resistências a temperaturas mais baixas até diminuíssem com o tempo devido à conversão das fases metastáveis ( $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$ ) na estável ( $C_3AH_6$ ), no entanto, o que se observa é um aumento das resistências à compressão e à flexão com o tempo nas 3 temperaturas de cura.

**Tabela 8 - Resistência à flexão e compressão e densidade dos vários produtos, medidos após 24 h e 28 dias de cura.**

		Flexão [MPa]		Compressão [MPa]		Densidade [kg/L]	
		24h	28 dias	24h	28 dias	24h	28 dias
P1 (CAC)	T1	3,97	4,92	10,84	20,31	2,09	2,10
	T2	2,56	3,82	11,30	32,73	2,06	2,06
	T3	2,15	3,65	21,97	34,59	2,04	2,05
P2 (CAC+C $\dot{S}$ H <sub>0,5</sub> )	T1	5,85	9,28	23,99	31,32	2,17	2,16
	T2	6,24	6,45	40,30	50,74	2,13	2,13
	T3	6,46	10,21	37,61	51,45	2,17	2,12
P3 (CAC+C $\dot{S}$ H <sub>0,5</sub> +OPC)	T1	5,71	6,51	15,50	27,93	2,08	2,06
	T2	3,01	4,72	18,36	29,70	2,05	2,03
	T3	1,98	6,80	20,66	28,86	2,03	1,99
P4 (OPC+CAC+C $\dot{S}$ H <sub>0,5</sub> )	T1	5,43	6,48	22,11	36,33	2,05	2,17
	T2	3,86	3,97	25,89	46,61	2,09	2,13
	T3	2,86	8,11	32,20	43,33	2,10	2,10

P5 (OPC)	T1	4,42	8,55	16,89	41,07	2,18	2,17
	T2	3,45	7,09	26,15	39,95	2,14	2,11
	T3	4,00	8,40	31,73	34,58	2,10	2,04

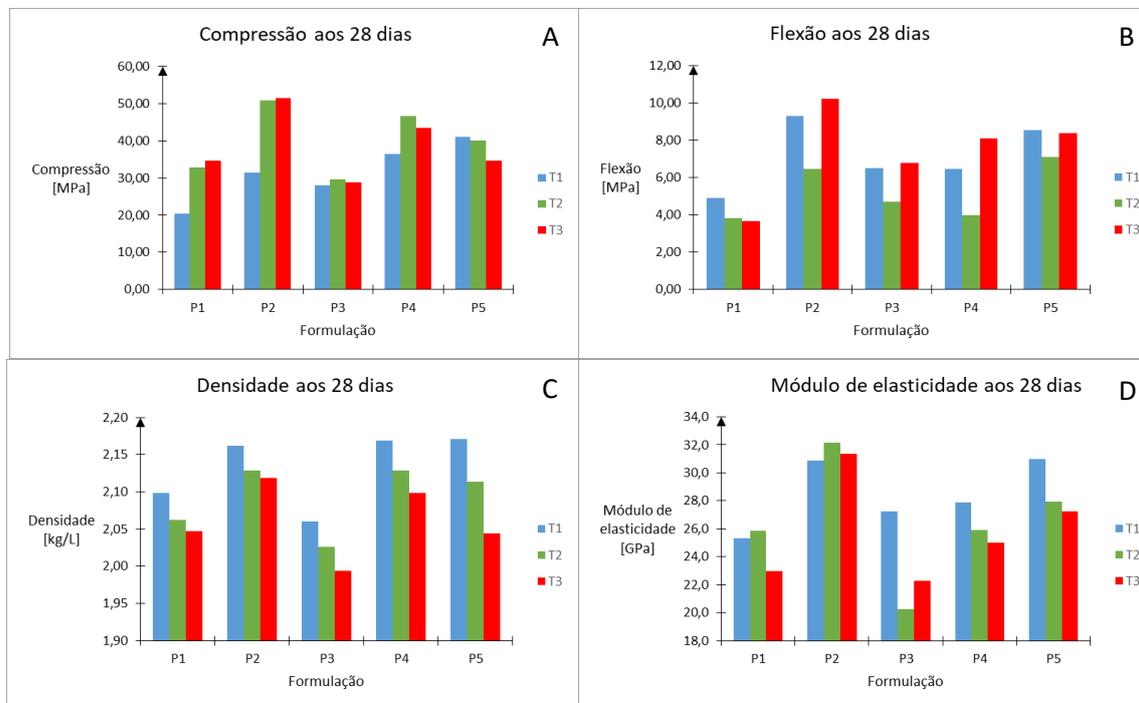
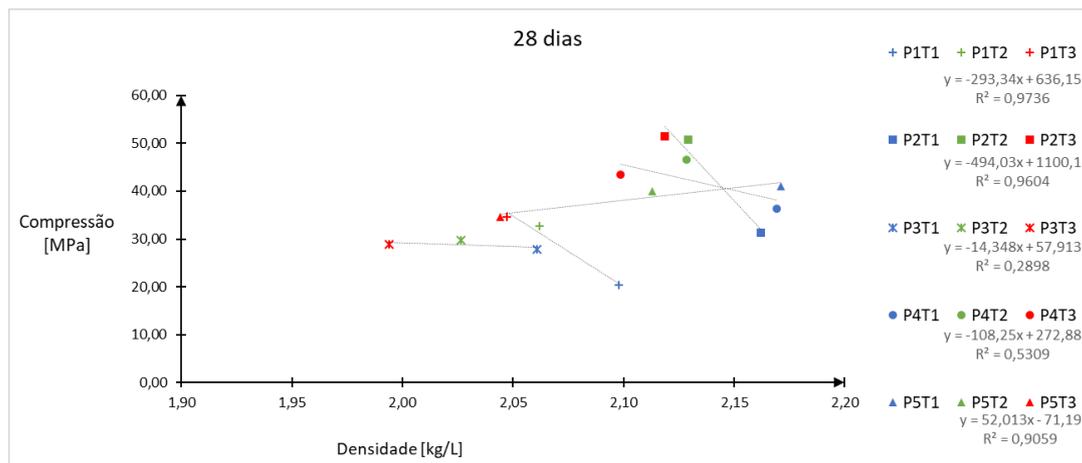


Figura 15 – Variação da resistência à compressão (A) e à flexão (B), da densidade (C) e do módulo de elasticidade (D) com a temperatura (T) de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C), medida aos 28 dias de cura, para as diferentes composições.

Na Figura 16, está representada graficamente a variação da resistência à compressão em função da densidade para as várias composições às três temperaturas de cura (7±2, 22±2 e 55±5 °C), ao fim de 28 dias de cura. Todas as formulações têm uma resistência à compressão inversamente proporcional à densidade (retas de declive negativo, resistência à compressão diminui com o aumento da densidade), à exceção de P5, onde se observa uma relação direta entre a resistência à compressão e a densidade (declive positivo), indicando o arranjo macroscópico da argamassa como o principal fator a influenciar a resistência.

As formulações P3 e P4 apresentam coeficientes de correlação inferiores (menores que 0,6), corroborando a ideia de complexidade das suas formulações ao nível dos ligantes formados [31] [32].



**Figura 16 – Variação da resistência à compressão em função da densidade para as várias composições às três temperaturas de cura (7±2, 22±2 e 55±5 °C), ao fim de 28 dias de cura.**

A resposta mecânica à flexão (Tabela 8 e Figura 15-B) revela que, após 24 h de cura, a resistência das várias formulações diminui com o aumento da temperatura, à exceção de P2 e de P5 que apresentam valores mais ou menos estáveis. Aos 28 dias, todos os produtos evidenciam um mínimo na resistência à flexão para a temperatura de cura de 22 °C, com exceção de P1 que apresenta valores muito próximos para todas as temperaturas. Em adição, pode também referir-se que a tendência de variação observada para a resistência à flexão não é similar à observada para a resistência à compressão, quando está em causa o fator temperatura de cura; com efeito, temperaturas menores tendem a resultar em resistências a compressões menores, à exceção da formulação P5, que apresenta tendência oposta. Comparando formulações, a relação entre as resistências à compressão e flexão são similares, formulações com maiores resistências à compressão, também têm maior resistência à flexão, exceção feita a P4 que apesar apresentar elevada resistência à compressão, essa resistência não é refletida na resistência à flexão.

Atendendo à diferença de composição das formulações de partida, admite-se que os comportamentos observados possam refletir a formação de diferentes fases de hidratação e a evolução no tempo das mesmas <sup>[3]</sup>. Por exemplo, para todas as formulações (exceto P5) a resistência à compressão exhibe o menor valor à temperatura T1, ao contrário da densidade que apresenta o valor superior à mesma temperatura T1, o que só poderá justificar-se pela coesão interna das fases que terá, inevitavelmente, relação com a resistência à compressão.

Na Figura 15-D apresenta-se a variação do módulo de elasticidade com as diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C) aos 28 dias para os diferentes produtos. É possível destacar a composição P2 como tendo o maior módulo de elasticidade e P3 como tendo o menor, para as diferentes condições de cura. Comparativamente, as resistências à flexão e à compressão destas duas composições também se encontram em extremos opostos, de um modo geral.

No caso de P3, admite-se que o valor menor de módulo de elasticidade possa estar relacionado com o valor menor de densidade para esta formulação, ao invés, os valores maiores para esta propriedade, no caso de P2, poderão dever-se à maior densidade do próprio produto.

Aumentando a percentagem de OPC numa mistura de CAC-OPC-  $C\$\text{H}_{0,5}$ , i.e. passando de P3 para P4 (rácio CAC/OPC passa de  $\approx 5$  para  $\approx 0,6$ ), observa-se que as resistências à flexão e à compressão aumentam. Segundo a literatura <sup>[3]</sup>, quando o CAC predomina na mistura, os seus iões de alumínio reagem com os sulfatos em solução formando etringite no seio da mistura e não à superfície das partículas de  $C_3A$ , diminuindo assim a coesão entre partículas e consequentemente as suas resistências mecânicas. Este argumento pode explicar os menores valores de resistência mecânica observados ao fim de 24 h e 28 dias de cura no caso da composição P3. Com efeito, estes valores são superiores apenas aos da composição formulação P1 (exclusivamente CAC) e apenas para a resistência à flexão.

Por outro lado, a mistura de CAC com C\$, i.e. P2, que implica a formação de etringite como fase maioritária <sup>[19]</sup>, já não oferece esta competição entre os iões presentes devido ao aumento da concentração de iões sulfato, pelo que a resistência mecânica obtida é significativamente superior, resulta também de uma densidade claramente superior.

De modo geral, os testes mecânicos indiciam que as fases hidratadas das várias formulações possam não ser as mesmas devido às variações significativas nos resultados destas e das suas evoluções no tempo a diferentes temperaturas. É então necessário recorrer a testes mais específicos para se tentar identificar as fases formadas. A formulação P3 (28% CAC, 6% OPC, 6%  $C\$\text{H}_{0,5}$ , 60% agregados) é o sistema ternário de ligantes, CAC+OPC+ $C\$\text{H}_{0,5}$ , com maior percentagem de cimento de aluminato de cálcio em estudo, podendo formar diferentes fases hidratadas que introduzem grande complexidade no sistema. Por este conjunto de razões foi a composição alvo selecionada para a realização de ensaios de caracterização físico química mais detalhados que serão abordados na secção que se segue.

## 4.2. Análise físico-química

Na presente secção será abordada de forma mais detalhada, com testes físico-químicos, a formulação P3 (28% CAC, 6% OPC, 6%  $C_{0,5}$ , 60% agregados) por este ser um sistema ternário de ligantes, CAC+OPC+ $C_{0,5}$ , com maior percentagem de cimento de aluminato de cálcio, com possibilidade de formação de diferentes fases hidratadas que introduzem grande complexidade no sistema.

### 4.2.1. Composição de fases cristalinas (DRX) e microestrutura (SEM)

Na Figura 17, apresentam-se os resultados da análise por DRX do produto P3 a diferentes temperaturas ( $T_1=7\pm 2$  °C,  $T_2=22\pm 2$  °C e  $T_3=55\pm 5$  °C), após cura durante 24 h (Figura 17-A) e após um período de 28 dias (Figura 17-B). A elevação da linha de base em todos os padrões de difração de raios-X insinua a presença de fases amorfas em todas as amostras, no entanto, é possível identificar várias fases cristalinas nas várias condições de cura (temperatura e tempo), sendo estas essencialmente as mesmas, mas com picos de intensidades diferentes.

A lista das fases cristalinas identificadas apresenta-se na Tabela 9. A Tabela 10 apresenta a sua variação quantitativa relativa, em função do tempo e temperatura de cura.

**Tabela 9 - Fases encontradas pela análise de DRX ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura ( $T_1=7\pm 2$  °C,  $T_2=22\pm 2$  °C e  $T_3=55\pm 5$  °C).**

Míneral/ Designação comum	Fórmula química	Notação abreviada	Ficha JPCDS
	$CaAl_2O_4$	CA	04-014-8445
	$CaAl_4O_7$	CA <sub>2</sub>	04-007-5095
	$Ca_6Al_7O_{16,5}$	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	04-014-8825
Alite	$Ca_3(SiO_4)O$	C <sub>3</sub> S	04-014-9801
Belite	$Ca_2SiO_4$	C <sub>2</sub> S	04-008-0873
Sílica	$SiO_2$	S	01-085-0457
Gibbsite	$Al(OH)_3$	AH <sub>3</sub>	04-009-2200
Portlandite	$Ca(OH)_2$	CH	01-076-0570
Etringite/Aft	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	C <sub>6</sub> A\$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	04-011-5267
Monossulfoaluminato/ AFm	$Ca_4Al_2SO_{10}(H_2O)_{12}$	C <sub>4</sub> A\$H <sub>12</sub>	00-045-0158
Calcite	$CaCO_3$	C $\bar{C}$	00-005-0568
Gelenite	$Ca_2Al_2SiO_7(H_2O)_8$	C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	00-029-0285
Laumontite	$Ca_2Al_4Si_8O_{24}(H_2O)_8$	CA <sub>2</sub> S <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	04-013-1163

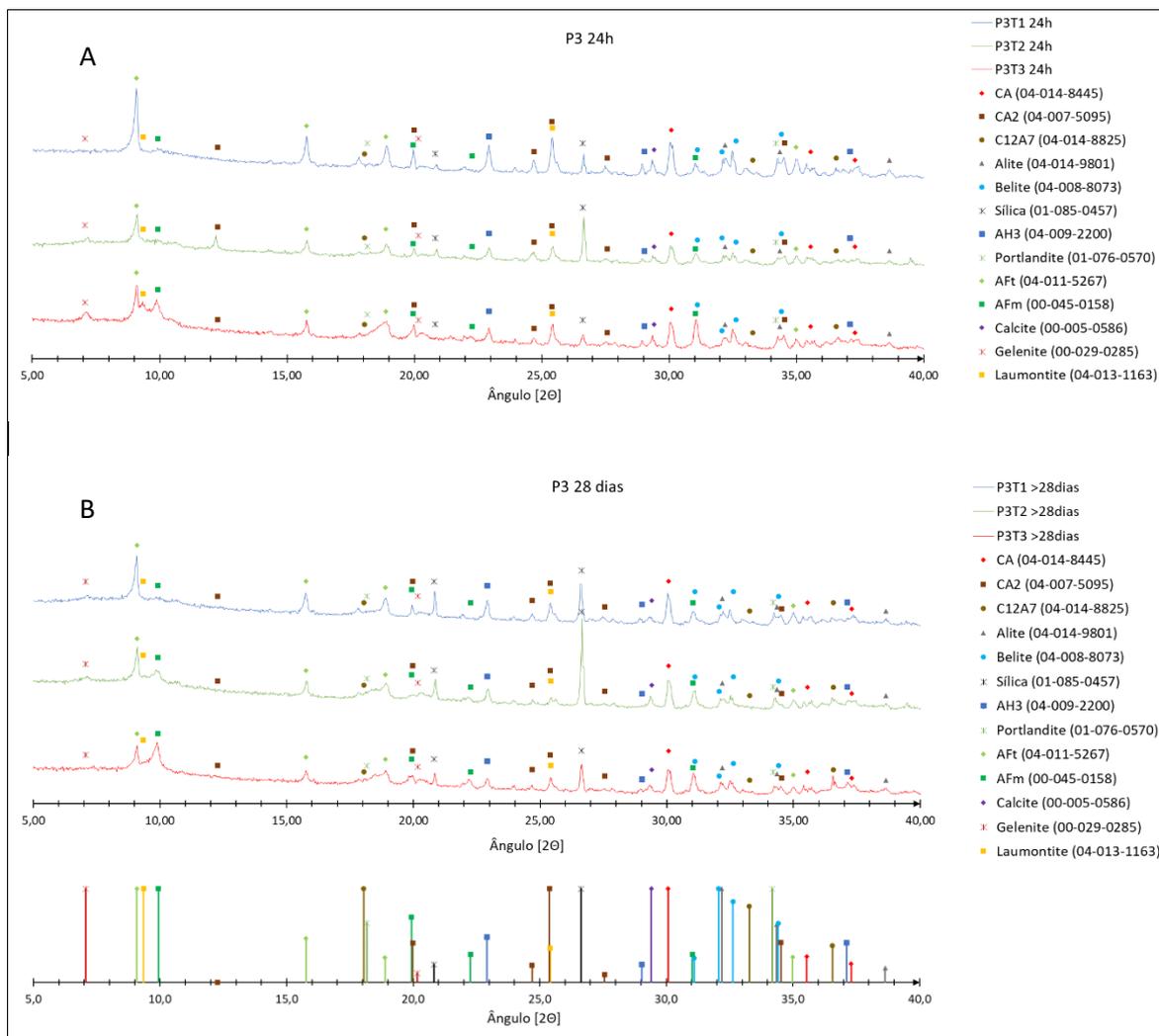


Figura 17 - Padrões de difração de raios-X da composição P3 após 24h (A) e 28 dias (B) de cura, a diferentes temperaturas (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C).

**Tabela 10 – Quantidade relativa das fases encontradas pela análise de DRX ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C). “+++”=fase(s) mais abundante(s); “++”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “+”=fase(s) em menor extensão; “-”=fase(s) não detetada(s).**

	24h			28dias		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
<b>CA</b>	++	++	++	++	++	++
<b>CA2</b>	++	++	+	+	+	+
<b>C12A7</b>	+	+	+	+	-	-
<b>Alite</b>	+	+	+	+	+	+
<b>Belite</b>	++	+	+	+	+	+
<b>Sílica</b>	+	+++	+	++	+++	++
<b>AH3</b>	++	++	+	++	+	+
<b>Portlandite</b>	+	+	+	+	+	+
<b>Aft</b>	+++	+++	+++	+++	+++	+++
<b>Afm</b>	-	-	+++	+	++	+++
<b>Calcite</b>	+	+	+	+	+	+
<b>Gelenite</b>	-	+	+	-	-	-
<b>Laumontite</b>	+	+	++	+	+	+

As fases *CA*, *CA<sub>2</sub>* e *C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>* indicam a presença do cimento aluminoso <sup>[14]</sup>. Enquanto que a *Gibbsite* é uma fase resultante da sua hidratação <sup>[15]</sup>.

A *Alite* e a *Belite* são as fases principais do cimento Portland, podendo-se associar a *Portlandite* e a *etringite* à sua hidratação <sup>[2][3]</sup>.

O monossulfoaluminato de cálcio hidratado pode resultar diretamente da hidratação do *CA* do CAC quando a concentração de sulfatos é elevada ou quando o gesso é totalmente consumido, da reação da *etringite* com o *C<sub>3</sub>A* do Portland <sup>[7][19]</sup>.

Da presença de *Gelenite*, infere-se que os aluminatos de cálcio (principalmente do CAC) reagiram com o silício presente no sistema (maioritariamente do OPC) <sup>[17]</sup>.

A *Laumontite* (*CA<sub>2</sub>S<sub>8</sub>H<sub>8</sub>*) é um mineral que se encontra por vezes nos agregados (areias) que pode provocar deterioração (bolhas, fissuras e esfoliação) na argamassa uma vez pode originar expansões, quando hidratado <sup>[10]</sup>.

A *calcite* é um produto da carbonatação do *CH* e/ou *C-S-H* que provoca uma densificação do sistema, favorecendo as propriedades mecânicas e aumentando a resistência química do sistema <sup>[2]</sup>. No entanto, também pode levar a perdas significativas das resistências do cimento quando em grande extensão, uma vez que há degradação do silicato de cálcio hidratado que confere solidez ao sistema <sup>[2]</sup>. A sua observação, até mais possivelmente, também pode advir da própria composição inicial dos cimentos que contêm esta fase.

Finalmente, a sílica é a fase maioritária da areia utilizada que corresponde a 60% da massa do produto em pó (P3).

Na Tabela 11, apresentam-se as intensidades dos picos correspondentes aos picos mais intensos do monossulfoaluminato (AFm) e da etringite (AFt), dos padrões de DRX da composição P3, com tempo de cura de 24 h e de 28 dias e a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C). As intensidades dos picos estão representadas numa mesma escala (arbitrada), de 0 a 100, tendo-se atribuído o valor 100 ao pico mais intenso.

**Tabela 11 - Intensidade do pico principal [u.a.] do DRX da etringite e do monossulfoaluminato de cálcio hidratado, da composição P3, com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C).**

	24h			28 dias		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
Aft	100	66	82	77	83	67
Afm	43	38	63	41	54	68

A fase com pico mais intenso foi identificada como sendo a etringite (AFt), produto de hidratação que se forma nos estágios iniciais, não sendo de estranhar que se encontre nas amostras mesmo com tempos de cura curtos como as 24 h. A intensidade dos picos correspondentes a esta fase diminuem com o aumento da temperatura e do tempo de cura, exceção feita para a temperatura T2, possivelmente dada a instabilidade do sistema (Tabela 11). Contrariamente, a intensidade dos picos correspondentes ao monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) aumenta com o aumento do tempo e temperatura de cura, podendo indicar conversão tardia de AFt em AFm, que ocorre por escassez de gesso <sup>[7]</sup>. Em linha com este facto, note-se que os padrões de difração de raios-X da composição P3 não evidenciam a presença de qualquer forma de gesso.

Na Figura 18, apresentam-se imagens de SEM do P3 com tempo de cura de 24h (A, B e C) e de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)). Na Figura 18-A, pode-se observar a presença de pequenas agulhetas de etringite com uma razão de aspeto estimada de ≈9 (razão entre comprimento e largura). Verifica-se também que estas agulhetas aparentam ser mais curtas e largas, ou seja, com um razão de aspeto menor e próximo 5 (Figura 18-B e C) para a temperatura T2 e T3 às 24h de cura.

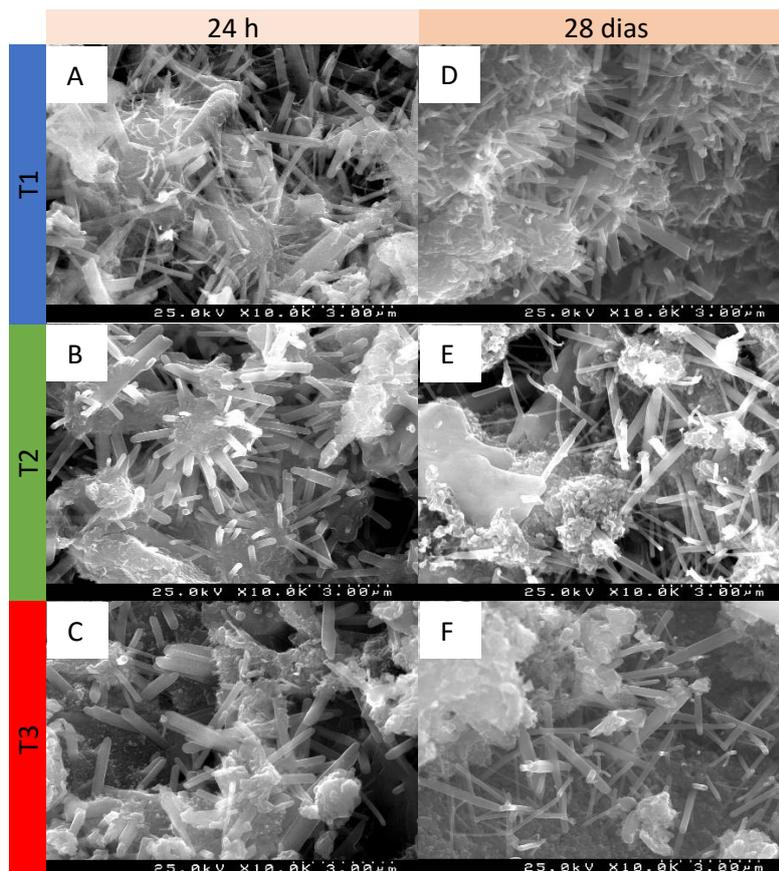


Figura 18 – Imagens SEM da formulação P3 com ampliação de dez mil vezes com tempo de cura de 24h (A, B e C) e de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)).

A Figura 19 apresenta duas imagens de SEM (com ampliação de dez mil vezes) de duas zonas distintas da formulação P3 às 24h de cura a 7±2 °C e respectivos EDS, onde se distingue claramente morfologias diferentes, uma zona rica em agulhetas de etringite (Figura 19-A), zona com aglomerados de estrutura não definida (Figura 19-B) provavelmente de *C-S-H*.

Comparando os EDS das duas zonas, observa-se que a zona mais rica em agulhetas é mais rica em enxofre do que a outra zona. Mas menos rica em alumínio. Assim, a zona mais rica em aglomerados é menos rica em etringite (menor quantidade de enxofre) e mais rica em aluminatos de cálcio e *C-S-H* (havendo um pico mais bem definido da sílica no EDS desta zona).

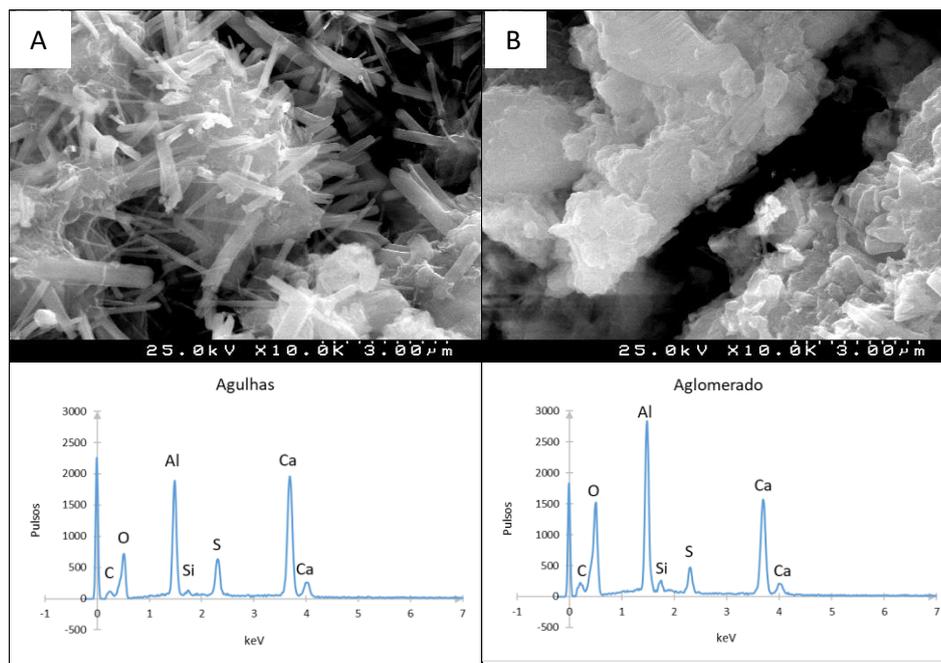


Figura 19 – Imagens SEM com ampliação de dez mil vezes da formulação P3 às 24h de cura a  $7\pm 2$  °C, zona rica em agulhetas de etringite (A), zona com aglomerados de estrutura não definida (B) e respectivos EDS.

Aos 28 dias a razão de aspeto das agulhetas é praticamente o mesmo nas 3 temperaturas de cura ( $\approx 9$ ). No entanto observou-se uma clara diminuição destas regiões ricas em agulhetas com o aumento da temperatura, como documentado na imagem de SEM com menor ampliação (Figura 20).

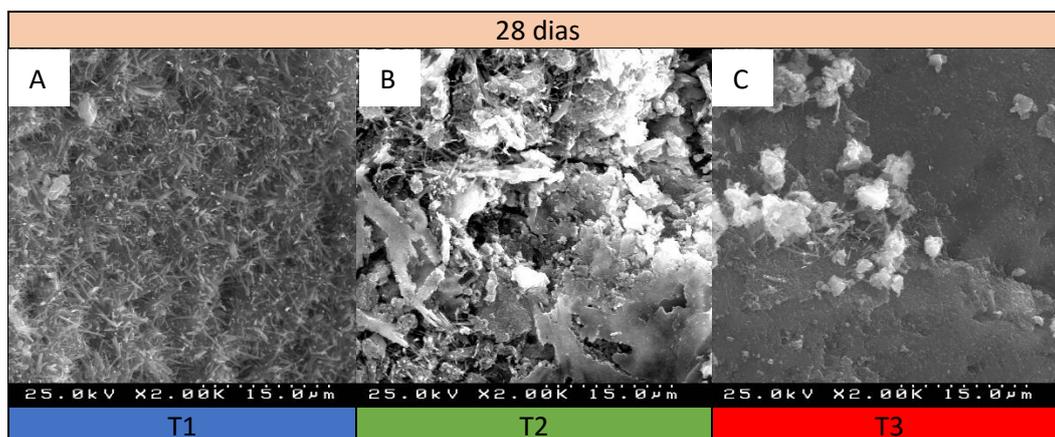
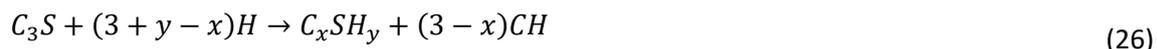


Figura 20 - Imagens SEM da formulação P3 com ampliação de duas mil vezes com tempo de cura de 28 dias a diferentes condições de cura (T1= $7\pm 2$  °C (A), T2= $22\pm 2$  °C (B) e T3= $55\pm 5$  °C (C)).

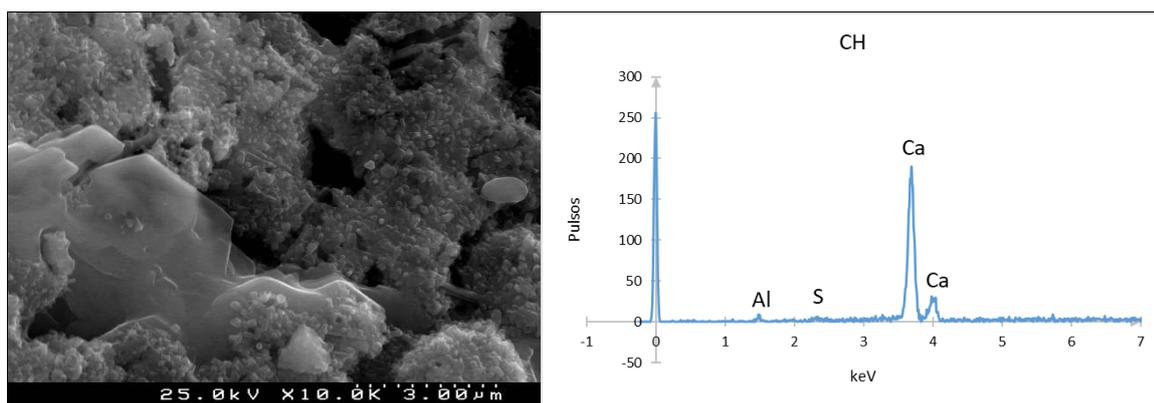
O aumento das regiões de aglomerados de estrutura não definida e rica em *C-S-H* e *CH* com a temperatura e com o tempo pode explicar a aumento das resistências mecânicas (Tabela 8) desta formulação P3 com tempo e temperatura, uma vez que o *C-S-H* é responsável pela resistência mecânica do cimento. Esta fase induz retração na argamassa (que também aumenta

com a temperatura e tempo para esta formulação, Tabela 7), que é restringida pela Portlandite ( $CH$ ) que é dimensionalmente estável e preenche os poros, aumentando a resistência, no entanto, apresenta planos de clivagem bem definidos que podem contribuir para o efeito contrário <sup>[2]</sup>.

A presença de fase de Portlandite comprova a reação da parte do OPC, indicando também a formação de  $C-S-H$  em paralelo como mostram as Eqs. (26) e (27) <sup>[2]</sup>.



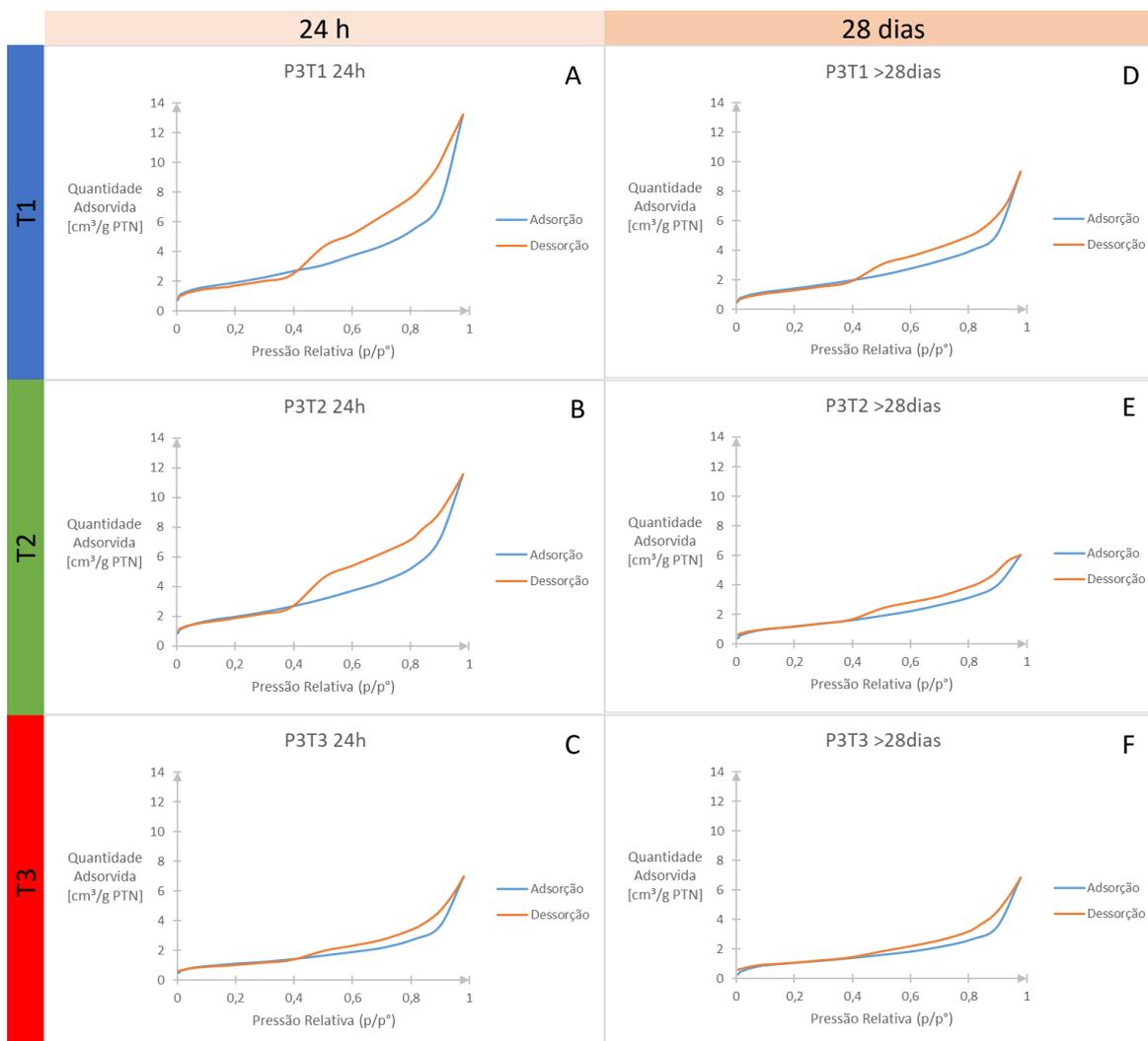
A Figura 21, mostra uma imagem SEM com respectivo EDS da formulação P3 (com ampliação de dez mil vezes) com tempo de cura de 28 dias, a  $22 \pm 2$  °C, onde se pode ver a Portlandite (hidróxido de cálcio) de forma hexagonal. O pico isolado de calcite no EDS desta região confirma a presença de Portlandite.



**Figura 21 - Imagens SEM e respectivo EDS da formulação P3 (com ampliação de dez mil vezes) com tempo de cura de 28 dias, a  $22 \pm 2$  °C.**

## 4.2.2. Área superficial e porosidade

As áreas específicas das amostras em análise determinadas por adsorção de gás e com base na isotérmica de Braunauer, Emmett, Teller (BET) são de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  para as amostras com 24h e às 3 temperaturas de cura. Aos 28 dias de cura, este valor desce para  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  para a temperatura de  $7\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e para  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  para as restantes temperaturas.



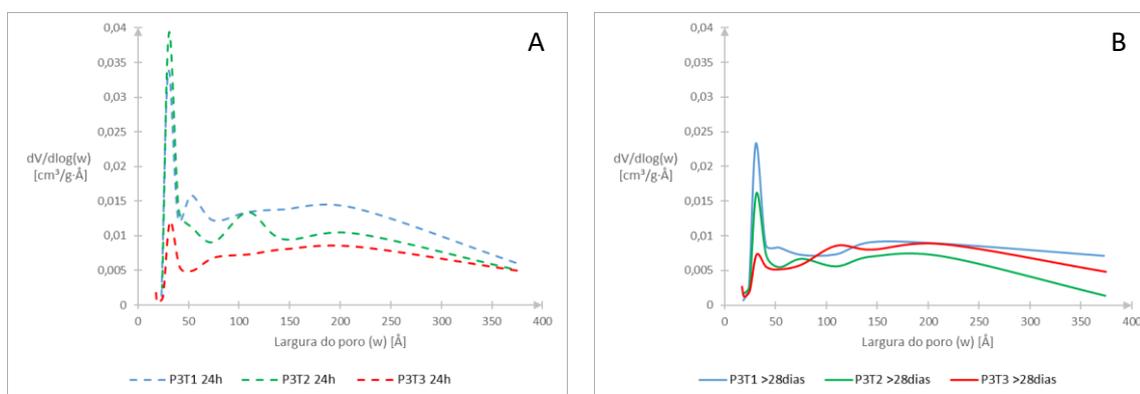
**Figura 22 - Isotérmicas de adsorção/desorção do produto P3, com tempo de cura de 24h (A, B e C) e de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)).**

As isotérmicas de adsorção/desorção das amostras da composição P3 obtidas em diferentes condições de cura estão apresentadas na Figura 22 (A a F). Observa-se que são do tipo IV segundo a classificação IUPAC, ou seja, há adsorção do gás em múltiplas camadas e histerese resultante da condensação capilar em mesoporos (poros com diâmetro médio ( $D_m$ ) compreendido entre 2 e 50 nm). No entanto, com o aumento da temperatura e do tempo de cura, há uma atenuação da histerese que indicia uma tendência de evolução para uma isotérmica de tipo II,

isotérmica esta bastante comum em sólidos não porosos ou com macroporos em que há formação de uma monocamada seguida de adsorção em múltiplas camadas sem restrição (após o ponto de inflexão dos gráficos da Figura 22). Pelo volume de gás adsorvido, também se infere que a porosidade ao nível dos mesoporos diminui com a temperatura e com o tempo.

O desaparecimento de mesoporos com o aumento da temperatura e do tempo de cura pode ser explicado pela formação de *C-S-H* e *CH*. Este facto pode contribuir para o aumento da resistência à compressão, como se verifica na Tabela 7, por se formarem fases mais coesas e menos porosas à escala meso.

Na Figura 23 apresentam-se as curvas de distribuição de tamanho de poro (na gama da mesoporosidade) das amostras de P3, para as diferentes condições de cura, determinadas pela metodologia de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). É evidente a diminuição da intensidade do pico correspondente aos poros de menor dimensão com o aumento da temperatura, tanto às 24 h como aos 28 dias de cura, assim como das 24 h para os 28 dias. Este facto, aliado à diminuição da área superficial de  $\approx 7 \text{ m}^2/\text{g}$  nas 24 h para  $\approx 5 \text{ m}^2/\text{g}$  para a temperatura T1 ( $7\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $\approx 4 \text{ m}^2/\text{g}$  para as restantes temperaturas nos 28 dias, indica que a mesoporosidade tem um elevado contributo para a área superficial específica das várias amostras.



**Figura 23 - Curvas de distribuição de tamanho de poro do produto P3 com tempo de cura de 24 h (A) e de 28 dias (B) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C).**

#### 4.2.1. Análises térmica diferencial e termogravimétrica (ATD/TG)

O comportamento térmico da composição P3 após diferentes condições de cura (temperatura e tempo) pode ser analisado na Figura 24 (A a F). Na Tabela 12 encontra-se uma quantificação relativa das fases encontradas pela análise de ATD/TG ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura ( $T_1=7\pm 2$  °C,  $T_2=22\pm 2$  °C e  $T_3=55\pm 5$  °C).

O gráfico completo está apresentado no Anexo A. Ao nível de apresentação da Tabela 12 fez-se uma cobertura mais fina, até 400 °C, por representar a zona correspondente às principais fases de interesse para a caracterização das formulações ao nível da sua hidratação.

Na Figura 24-A, que caracteriza a amostra obtida após 24h, à temperatura de 7°C, detecta-se por volta dos 90 °C um pico endotérmico atribuído à decomposição térmica do  $CAH_{10}$ , pico sobreposto ao do C-S-H no intervalo de 82 a 112 °C <sup>[17] [33] [34]</sup>. À temperatura de  $\approx 132$  °C detecta-se um novo pico endotérmico devido à desidratação de outro aluminato de cálcio de estrutura hexagonal, o  $C_2AH_8$ , fases não detetadas pelo DRX, possivelmente por terem um grau baixo de cristalinidade. Estes picos podem manifestar-se numa gama larga de temperaturas, aparecendo no entanto, sempre na mesma sequência <sup>[17] [33]</sup>. Há também uma fase de gel que apresenta uma gama larga de temperaturas de desidratação, podendo-se sobrepor à do  $CAH_{10}$  <sup>[33]</sup>. A composição deste gel não é completamente conhecida, podendo ser um gel de alumina hidratada ( $AH_n$ ) ou um gel de aluminato de cálcio (C-A-H) <sup>[33]</sup>. Picos endotérmicos na gama de 165-205 °C podem ser atribuídos à desidratação da etringite <sup>[34]</sup>, e na faixa dos 280-350 °C indicam a presença de  $C_3AS_{3-x}H_{2x}$ , com  $0 < x < 3$  <sup>[17]</sup>. A Gibsite ( $AH_3$ ) apresenta um pico endotérmico no intervalo 275-300 °C e o  $C_3AH_6$  nos 300-315 °C, assim como o  $C_4AH_{13}$  <sup>[17]</sup>. Os carbonatos geralmente manifestam-se com picos na gama de 625-875 °C, resultantes da sua descarboxilação <sup>[17]</sup>.

Para as restantes condições de tempo e temperatura de cura, documentadas nos restantes gráficos (B a F) da Figura 24, também é possível detetar estes picos endotérmicos, mas com intensidades diferentes.

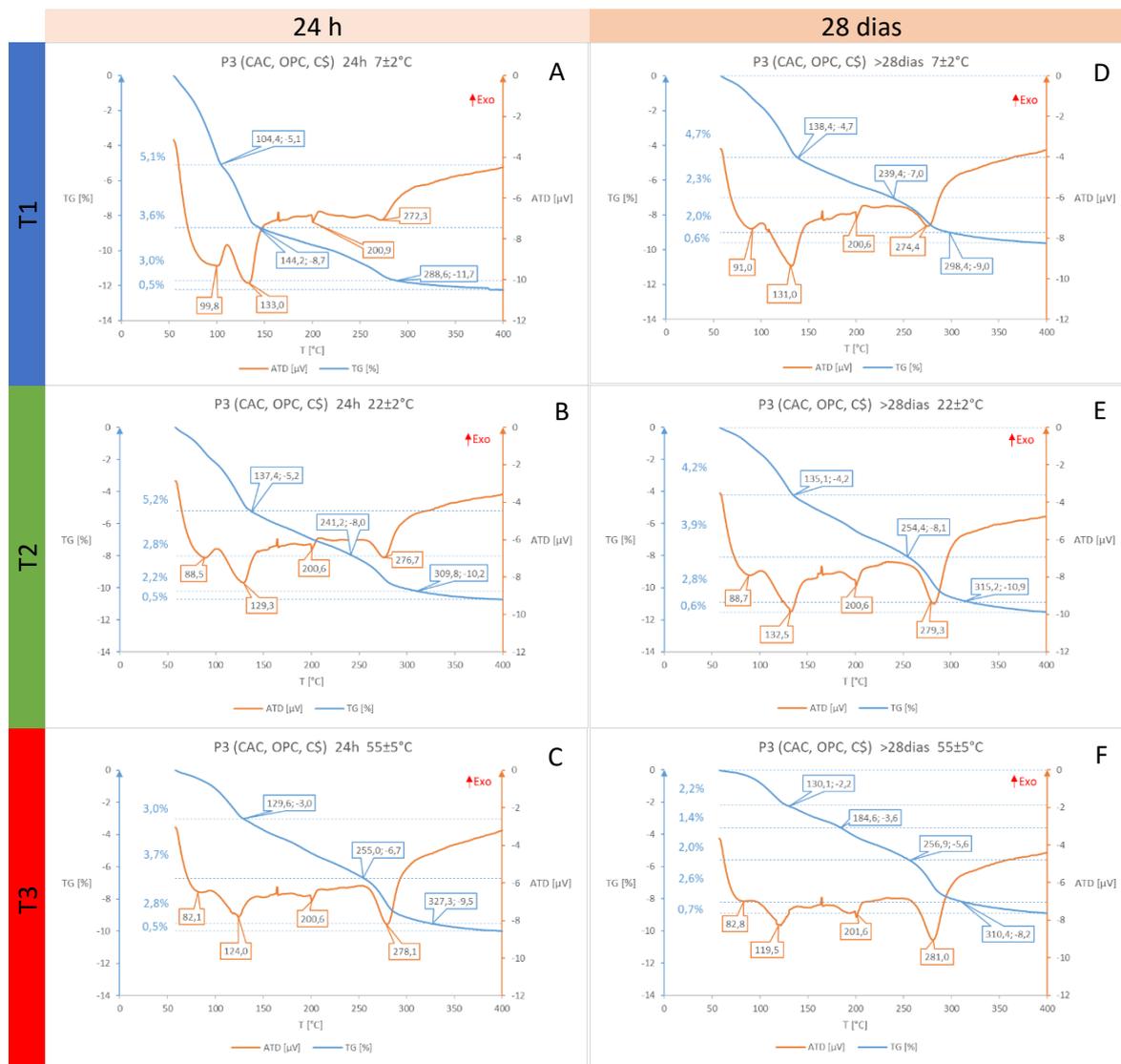


Figura 24 – ATD/TG do P3 com tempo de cura de 24h (A, B e C) e mais de 28 dias (D, E e F) a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C (A e D), T2=22±2 °C (B e E) e T3=55±5 °C (C e F)).

Tabela 12 - Quantidade relativa das fases encontradas pela análise de ATD/TG ao P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C). “+++”=fase(s) mais abundante(s); “++”=fase(s) em quantidade(s) significativa(s); “+”=fase(s) em menor extensão; “-”=fase(s) não detetada(s).

	24h			28dias		
	T1	T2	T3	T1	T2	T3
CAH10	+++	++	+	+	+	+
C2AH8	+++	+++	++	+++	+++	++
C3AH6/AH3	+	++	+++	+	++	+++
Etringite	+	+	+	+	+	+

O primeiro pico endotérmico correspondente ao  $CAH_{10}$ , nos  $\approx 90$  °C, diminui com o aumento da temperatura de cura (Figura 24-A para B, B para C, D para E e E para F) e com o tempo (Figura 24-A para D, B para E e C para F), assim como a perda de massa, sugerindo conversão deste em  $C_2AH_8$  e  $AH_3$  e, conseqüentemente, em  $C_3AH_6$ , verificado pelo aumento do pico dos  $\approx 132$  °C e dos  $\approx 280$  °C <sup>[15] [17] [33]</sup>. No entanto, à temperatura de cura de 55 °C, não seria de esperar a formação de  $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$  mas apenas  $C_3AH_6$  <sup>[15] [17]</sup>.

No entanto, o aumento do segundo pico nos  $\approx 120$  °C (atribuído ao  $C_2AH_8$ ) com a temperatura e tempo também pode ser explicado pelo aumento da dessorção de água nos capilares do C-S-H confirmando a presença desta fase, já revelada indiretamente pela análise DRX pela presença de Portlandite <sup>[34]</sup>.



## 5. Conclusões

Em todas as formulações testadas, das 24h para os 28 dias de cura as resistências à compressão e à flexão aumentam, apesar de se esperar boas resistências mecânicas do CAC (P1) mesmo em tempos curtos de cura como as 24h. Há também uma tendência para a melhoria das resistências mecânicas com o aumento da temperatura de cura, de  $7\pm 2$  °C para  $22\pm 2$  °C e desta para  $55\pm 5$  °C, à exceção da formulação P5 cuja resistência à compressão diminui com a temperatura aos 28 dias de cura.

Todas as formulações testadas à exceção da P5 (OPC) apresentaram instabilidades com a variação das condições de cura, sugerindo a formação de fases de hidratação instáveis.

### 5.1. Formulação P1 (CAC)

Na formulação com 40% de CAC, 60% de agregados e adição de 1% de carbonato de lítio, a retração aumenta com a temperatura, a perda de massa também aumenta e explica o decréscimo da densidade. Por outro lado, dado que a resistência à compressão sobe com a temperatura, o que não se coaduna com a diminuição de densidade, admite-se que possa estar relacionado com a formação de diferentes fases, sendo que as temperaturas menores prejudicam a resistência da argamassa. É de notar que a resistência à flexão e o módulo de elasticidade seguem um comportamento contrário, corroborando esta hipótese, de que ocorre a formação de fases distintas que, neste caso, suportam a compressão e noutros a flexão e a coesão interna.

Em suma, as variações das propriedades mecânicas com a temperatura indicam a instabilidade da argamassa, associada a fenómenos de conversão de fases.

### 5.2. Formulação P2 (CAC+C<sub>0,5</sub>)

Nesta formulação com 28% de CAC, 12% de gesso hemi-hidratado, 60% de agregados e adição de 1% de carbonato de lítio, a retração é muito elevada e tende a aumentar com a temperatura, sendo, no entanto, o aumento da perda de massa com a temperatura que justifica a diminuição da densidade. Uma vez mais, a resistência à compressão aumenta com a temperatura sugerindo também que a coesão interna se deve à formação de fases diferentes, com temperaturas menores a resultar em resistências menores. Porém, os resultados para o módulo de elasticidade e para a resistência à flexão não apresentam tendências lógicas, pelo que também se admite instabilidade da formulação desenvolvida.

### 5.3. Formulação P4 (OPC+CAC+C $\zeta$ <sub>0,5</sub>)

A formulação P4, composta por 22,4% de OPC, 13,2% de CAC, 4,4% de gesso hemi-hidratado, 60% de agregados e adição de 1% de carbonato de lítio, apresenta maior retração com o aumento da temperatura, mas maior perda de massa que leva a um decréscimo da densidade.

A resistência à compressão tende a subir e estabilizar com a temperatura, iniciando a formação de fases distintas, especialmente a temperaturas menores.

Similarmente à formulação P2, o módulo de elasticidade e a resistência à flexão apresentam tendências diferentes entre si, sem lógica aparente, o que poderá indicar instabilidade de fases desenvolvidas.

### 5.4. Formulação P5 (OPC)

A formulação composta por 40% OPC e 60% agregados, foi a única das formulações estudadas que apresentou uma retração estável com a temperatura, não obstante a perda de massa aumente com a mesma (e, conseqüentemente, resulte na diminuição da densidade).

A resistência à compressão desce com a temperatura e o módulo de elasticidade segue uma tendência similar. Apenas a flexão apresenta uma tendência mais estável (admitindo que o valor a 22±2 °C está dentro da margem de erro).

A conjugação destes resultados sugere maior estabilidade do que em todos os casos estudados anteriormente, facto esperado desde o início, considerando tratar-se de um ligante amplamente conhecido, o OPC.

### 5.5. Formulação P3 (CAC+OPC+C $\zeta$ <sub>0,5</sub>)

A formulação P3, com 28% de CAC, 6% de OPC, 6% de gesso hemi-hidratado, 60% de agregados e adição de 1% de carbonato de lítio, apresenta uma maior retração com o aumento da temperatura e uma maior perda de massa que leva a um decréscimo da densidade.

A resistência à compressão mantém-se estável com a variação da temperatura, porém, porque o módulo de elasticidade e a resistência à flexão são variáveis com o tempo, admite-se que esta formulação também apresente instabilidade das fases formadas.

Das análises de DRX à formulação P3, constatou-se a presença de várias fases do CAC ( $CA$ ,  $CA_2$  e  $C_{12}A_7$ ) e do OPC ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), assim como das fases hidratadas do OPC, i.e. etringite e Portlandite (corroboradas também nas imagens SEM). A detecção de  $AH_3$  é também indicadora da hidratação do CAC. Foram ainda detetadas Calcite, Gelenite, Laumontite, Sílica e monossulfoaluminato (AFm).

O AFm pode resultar diretamente da hidratação do CA do CAC quando a concentração de sulfato é elevada <sup>[19]</sup>, ou, quando o gesso é totalmente consumido, da reação da etringite com o  $C_3A$  do Portland <sup>[7]</sup>. E, de facto, a não deteção de  $C_3A$  no DRX e a deteção de CA em quantidades significativas, sugere que a concentração de sulfato não foi suficientemente alta para que este reagisse com o CA e originasse etringite.

O crescimento dos picos de AFm com o tempo e temperatura de cura indicam também que há um défice de gesso (sulfato), uma vez que este aumento é acompanhado por um decréscimo dos picos correspondentes à etringite, o que aliado à diminuição da abundância de etringite confirmada visualmente por SEM, sugere a conversão desta em AFm por défice de iões sulfato <sup>[7]</sup>.

Da presença de Gelenite infere-se que os aluminatos de cálcio (principalmente do CAC) reagiram com o silício presente no sistema (maioritariamente do OPC) <sup>[17]</sup>.

A Laumontite ( $CA_2S_8H_8$ ) é um mineral que se encontra por vezes nos agregados (areias) que pode provocar deterioração (bolhas, fissuras e esfoliação) na argamassa uma vez que pode originar expansões, quando hidratado <sup>[10]</sup>.

Das análises por adsorção de gás e com base na isotérmica de BET, determinaram-se áreas específicas de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  nas amostras das 24h com as 3 temperaturas de cura, valor este que desce para  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  para a amostra dos 28 dias a  $7 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  e para  $4 \text{ m}^2/\text{g}$  para as restantes temperaturas dos 28 dias. Observou-se ainda uma diminuição de mesoporosidade com o aumento da temperatura e do tempo de cura, associada à formação de novas fases de hidratação.

As análises térmicas (ATD/TG) sugerem a presença das fases de hidratação metastáveis do CAC ( $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$ ), não detetadas no DRX, e a sua conversão em  $C_3AH_6$  uma vez que a intensidade do pico endotérmico correspondente a esta transformação aumenta com a temperatura e tempo de cura, enquanto que as dos restantes diminuem. Foi também possível detetar um pico endotérmico correspondente à etringite.

Assim, as análises físico-químicas sugerem que as instabilidades encontradas nos testes mecânicos possam estar relacionadas com as fases formadas uma vez que há indício de conversão, tanto de  $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$  em  $C_3AH_6$  como de AFt em AFm.

Neste contexto a quantidade de gesso hemi-hidratado presente nesta formulação afigura-se, então, insuficiente, uma vez que a conversão de AFt em AFm tem lugar quando todo o gesso já foi consumido (e de facto, este não foi detetado nas análises de DRX) e a formação de  $CAH_{10}$  e  $C_2AH_8$  implica que o CA do CAC não tenha reagido com o gesso para formar etringite <sup>[19] [35]</sup>.

Sugere-se assim que, na formulação P3, seja incrementado o teor de gesso hemi-hidratado ou, em alternativa, que se substitua este gesso por Anidrite uma vez que esta é menos solúvel que o gesso hemi-hidratado, diminuindo a extensão da sua reação com o  $C_3A$  do OPC para a formação de etringite e favorecendo a reação com o CA do CAC <sup>[3]</sup>.



## 6. Referências

- [1] P. K. Mehta and P. J. M. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties, and materials*. 2006.
- [2] A. Simões *et al.*, *Ciência e engenharia de materiais de construção*. IST Press, 2012.
- [3] L. Bertrand and P. Taquet, "Binders' Interactions and Hydratation Mechanisms on HAC-based Drymix Formulations," pp. 1–12, 2008.
- [4] J. Talabérd, "Actual views on high alumina cement," vol. 2, pp. 0–6, 1973.
- [5] H. Farzam *et al.*, "ACI 116R-00 Cement and Concrete Terminology Reported by ACI Committee 116," pp. 1–73, 2004.
- [6] S. Zhang, X. Xu, S. A. Memon, Z. Dong, D. Li, and H. Cui, "Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar," *Constr. Build. Mater.*, vol. 167, pp. 253–262, 2018.
- [7] A. P. Kirchheim, "Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico : análise da hidratação in situ e produtos formados," p. 265, 2008.
- [8] Z. Zhang, G. W. Scherer, and A. Bauer, "Cement and Concrete Research Morphology of cementitious material during early hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 107, no. February, pp. 85–100, 2018.
- [9] M. Frías, R. Vigil De La Villa, R. García, I. De Soto, C. Medina, and M. I. Sánchez De Rojas, "Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 48, pp. 19–25, 2014.
- [10] Y. Wakizaka and S. Anan, "Deterioration of concrete due to laumontite and its mechanism," *Proc. Int. Symp. Ind. Miner. Build. Stones (IMBS 2003)*, vol. c, pp. 1–8, 2003.
- [11] K. L. Scrivener, J. L. Cabiron, and R. Letourneux, "High-performance concretes from calcium aluminate cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 8, pp. 1215–1223, 1999.
- [12] A. Macias, A. Kindness, and F. P. Glasser, "Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55° C: chemical and physical factors," *J. Mater. Sci.*, 1996.
- [13] T. L. Andrade, G. L. Santos, V. C. Pandolfelli, and I. R. Oliveira, "Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos," *Cerâmica*, vol. 60, no. 353, pp. 88–95, 2014.
- [14] Kerneos, "Ternal® white, Product Data Sheet," vol. 1, no. 2, pp. 1–2.
- [15] V. Antonovič, J. Keriene, R. Boris, and M. Aleknevičius, "The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure," *Procedia Eng.*, vol. 57, pp. 99–106, 2013.
- [16] A. Fernández-Jiménez, T. Vázquez, and A. Palomo, "Effect of sodium silicate on calcium aluminate cement hydration in highly alkaline media: A microstructural characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 4, pp. 1297–1303, 2011.
- [17] A. Hidalgo, J. L. García, M. C. Alonso, L. Fernández, and C. Andrade, "Microstructure development in mixes of calcium aluminate cement with silica fume or fly ash," 2009.
- [18] A.M. Neville, "History of high-alumina cement. Part 1: Problems and the Stone report," *Proc. Inst. Civ. Eng. - Eng. Hist. Herit.*, vol. 162, no. 2, pp. 81–91, 2009.
- [19] I. Older, *Special Inorganic Cements*. 2010.

- [20] J. Nehring, J. Neubauer, S. Berger, and F. Goetz-Neunhoeffler, "Acceleration of OPC by CAC in binary and ternary systems: The role of pore solution chemistry," *Cem. Concr. Res.*, vol. 107, no. March, pp. 264–274, 2018.
- [21] D. Damidot and A. Rettel, "Study of the Interaction Between the Hydration of Ca and of C3S At Room Temperature," *11th Int. Congr. Chem. Cem.*, no. May 2003, pp. 1845–1854, 2003.
- [22] J. F. Georgin, J. Ambroise, J. Péra, and J. M. Reynouard, "Development of self-leveling screed based on calcium sulfoaluminate cement: Modelling of curling due to drying," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 30, no. 9, pp. 769–778, 2008.
- [23] "EN 998-2; Specification for mortar for masonry - Part 2: Masonry mortar." 2003.
- [24] "CEN/TR 15225; Guidance on Factory Production Control for the CE Marking (Attestation of Conformity 2+) of designed masonry mortars." 2005.
- [25] "NP EN 196-1; Métodos de ensaio de cimentos Parte 1: Determinação das resistências mecânicas." 2006.
- [26] "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.
- [27] "EN 14146; Natural stone test methods. Determination of the dynamic elastic modulus of elasticity (by measuring the fundamental resonance frequency)." 2004.
- [28] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1939.
- [29] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 1896, no. 1948, pp. 373–380, 1951.
- [30] A. P. Luz, N. Z. Borba, and V. C. Pandolfelli, "Evolução da resistência mecânica e dos produtos de hidratação de um cimento de aluminato de cálcio, visando sua aplicação em endodontia," *Cerâmica*, vol. 60, no. 354, pp. 192–198, 2014.
- [31] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. M. Monteiro, "Advances in understanding hydration of Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 38–56, 2015.
- [32] S. Lamberet, "Durability of ternary binders based on portland cement, calcium aluminate cement and calcium sulfate, PhD thesis N°3151, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne," 2005.
- [33] M. A. Chavda, S. A. Bernal, D. C. Apperley, H. Kinoshita, and J. L. Provis, "Identification of the hydrate gel phases present in phosphate-modified calcium aluminate binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 70, pp. 21–28, 2015.
- [34] W. Sha, E. A. O'Neill, and Z. Guo, "Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 9, pp. 1487–1489, 1999.
- [35] A. N. Christensen, T. R. Jensen, and J. C. Hanson, "Formation of ettringite,  $\text{Ca}(6)\text{Al}(2)(\text{SO}_4)_3(\text{OH})(12)\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , AFt, and monosulfate,  $\text{Ca}(4)\text{Al}(2)\text{O}(6)(\text{SO}_4)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide - Calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 6, pp. 1944–1951, 2004.

7. Anexo A

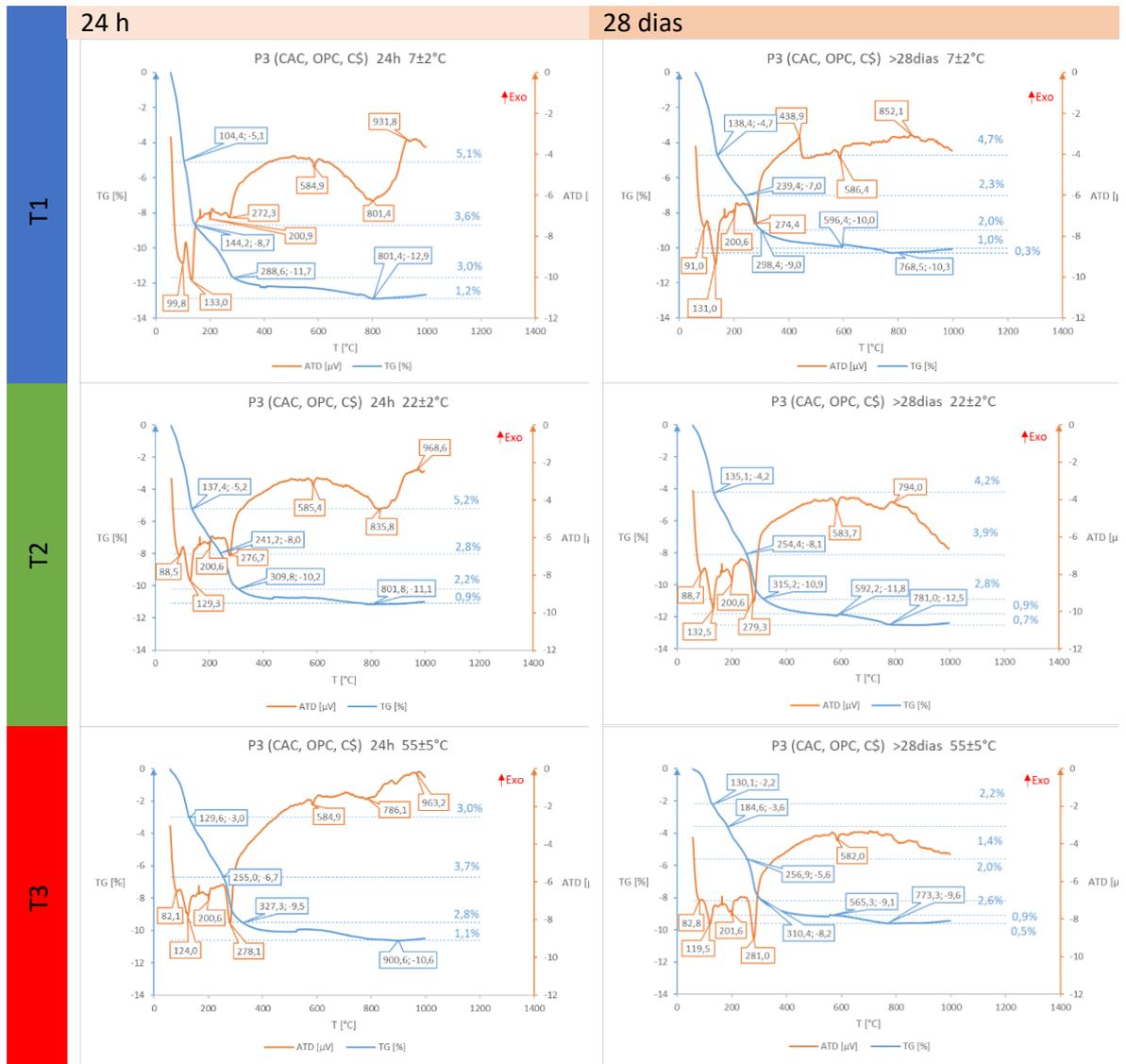


Figura A 1 – ATD/TG do P3 com tempo de cura de 24 h e de 28 dias a diferentes condições de cura (T1=7±2 °C, T2=22±2 °C e T3=55±5 °C)