UMA TECNOLOGIA PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DE ARGAMASSAS BASEADAS EM ALUMINATO DE CÁLCIO DURANTE O ARMAZENAMENTO

Tema: Tecnologia dos materiais

Grupo[1]: 2

JACQUES ESTIVAL[1], ANDRESSA REGO[2], FRIEDLINDE GOETZ-NEUNHOEFFER[3], JURGEN NEUBAUER[4], CHRISTOPHER STABLER[5]

[1]P&D Diretor, Mada Gypsum, jacques.estival@madagypsum.com
[2] Engenheira de assistência técnica, Imerys Aluminates, andressa.rego@imerys.com
[3] Prof. Dr., University Erlangen-Nuernberg, friedlinde.goetz@fau.de
[4] Prof. Dr., University Erlangen-Nuernberg, juergen.neubauer@fau.de
[5] University Erlangen-Nuernberg, stabler@geol.uni-erlangen.de

RESUMO

O Aluminato de Cálcio é utilizado como ligante hidráulico em argamassas autonivelantes e, com o propósito de melhorar sua vida útil, foi desenvolvido um tipo otimizado que estabiliza a reatividade ao longo do tempo e promove proteção contra os efeitos da umidade. Comparando com um aluminato de cálcio comum, a reatividade, a variação dimensional, a porosidade e as características dos hidratos foram analisadas para os materiais frescos e envelhecidos. Os resultados demonstraram maior robustez em relação ao ligante otimizado, de modo que o envelhecimento deste não afetou significativamente suas propriedades, contribuindo assim com a preservação desta argamassa durante o armazenamento.

Palavras-chaves: Aluminato de cálcio, Argamassa autonivelante, envelhecimento, reatividade, estabilidade dimensional

A TECHNOLOGY TO IMPROVE THE STABILITY OF CALCIUM ALUMINATE BASED DRY-MIX MORTARS DURING STORAGE

ABSTRACT

Calcium aluminate is used as a hydraulic binder in self-leveling mortars and, in order to improving its shelf life, an optimized type that stabilizes the reactivity over time and protects against the effects of moisture was developed. Compared with a common calcium aluminate, the reactivity, dimensional variation, porosity and hydrate characteristics were analyzed for fresh and aged materials. The results showed greater robustness with regard to the optimized binder, so that aging did not significantly affect its properties, thus contributing to the preservation of this mortar during storage.

Key-words: Calcium aluminate, Self-leveling underlayment, ageing, reactivity, dimensional stability.

[1] **Grupo 1:** Oriundos de teses, dissertações e relatórios finais de projetos de pesquisa; ou **Grupo 2:** oriundos de disciplinas de pós graduação, iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso (TCC), pesquisas aplicadas e outros.

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de argamassas, os Cimentos Portland (CP) e Aluminatos de cálcio (AC) são utilizados como ligantes hidráulicos. Sua capacidade de reagir com a água confere algumas propriedades fundamentais às argamassas, tais como, após o processo de hidratação, a adesão e as resistências mecânicas. Porém, em certas situações como no armazenamento, sua afinidade com a água pode afetar suas propriedades causando assim o envelhecimento.

Quando as argamassas são armazenadas em condições úmidas, elas podem exibir pré-hidratação[(1)] devido à sua propriedade hidráulica. Schmidt et al.[(2)] apontaram que o comportamento reológico e a reatividade da argamassa autonivelante (SLU – Self-leveling underlayment) podem mudar após o armazenamento sob condições úmidas. Em alguns casos, esse efeito de envelhecimento pode levar a "esferas hidratadas" em uma camada fina do material[(3)]. A literatura menciona com maior frequência a perda de reatividade, mas difcilmente outras propriedades, como a variação dimensional.

O objetivo deste estudo é introduzir os benefícios de um AC (Ternal®RG-S) específico que estabiliza as propriedades da argamassa ao longo do tempo. Em particular, este trabalho destaca o efeito da cinética de hidratação Ternal®RG-S e a estabilidade dimensional de um SLU. Os efeitos do armazenamento foram caracterizados pela medição do tempo de pega e da variação dimensional plástica. Calorimetria de fluxo de calor, DRX in-situ, porosimetria e microscopia eletrônica de varredura também foram realizados.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

As argamassas autonivelantes são compostar por: AC: 20%; CP (CEM I 52,5N): 4%; $CaSO_4.0.5H_2O$: 7%; $CaCO_3$: 32%; pó redispersível: 3%; PCE: 0,2%; acelerador/retardador: 0,13%; éter de celulose: 0,1%; anti-espumante: 0,1%; areia de quartzo para 100%. A proporção da água para a mistura seca é de 0,24. O AC Ternal®RG-S foi comparado a um Ternal®RG padrão; ambos têm a mesma composição química e mineralógica mas o Ternal®RG-S possui um tratamento antienvelhecimento.

Os SLUs formulados com esses cimentos foram testados antes (F-SLU-Ternal®RG e F-SLU-Ternal®RG-S) e após (E-SLU-Ternal®RG e E-SLU-Ternal®RG-S) o envelhecimento dos ACs. Para todos os experimentos, tanto o AC fresco quanto o envelhecido foram adicionados a uma nova pré-mistura contendo todas as outras matérias-primas da formulação do SLU.

O método de envelhecimento que simula o que acontece durante o armazenamento consiste em manter os Aluminatos de Cálcio no laboratório a 20°C e 70% de umidade relativa do ar durante 16 dias. De maneira a acelerar o processo, o material foi armazenado em finas camadas com ranhuras expostas ao ar e com espessura menor que 5 mm de modo a aumentar o contato com as condições ambientais, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1 - Aluminato de Cálcio mantido a 20°C e 70%UR durante o processo de envelhecimento



Fonte: Elaborado pelo autor

A avaliação do SLU foi realizada a 23°C e 50% de UR. O SLU foi misturado por 2 minutos em um Rayneri Turbotest. Os tempos de pega foram avaliados com o protocolo padronizado Vicat (queda livre sem peso adicional). As variações dimensionais plásticas foram medidas utilizando um aparelho Walter&Baï nas primeiras 24 horas após a mistura.

Os SLU foram misturados à mão durante 1 minuto antes das medições de DRX e calorimetria de fluxo de calor (calorímetro de fluxo de calor TAM Air), por 24 horas. A DRX in situ foi realizada medindo 96 varreduras de raios X individuais num detector Bruker D8 com LynxEye, as amostras foram cobertas com filme de poliimida Kapton. De modo a estabelecer uma rotina Rietveld precisa, os modelos estruturais das fases presentes nos SLUs foram removidos da ICSD e previamente refinados por dados de XRPD dos componentes puros (CP, AC, CaSO4). O padrão de difração difusa do filme Kapton foi ajustado usando uma fase de pico composta por 5 picos do tipo parâmetro fundamental único. A base foi refinada com um polinômio de Chebychev de 5ª ordem e a orientação preferencial foi corrigida com uma abordagem restrita a March-Dollase. O padrão externo para o "Fator G" foi o quartzito. Uma descrição detalhada da quantificação com o método do fator G é apresentada por Jansen et al. [(4)] . O coeficiente de atenuação de massa foi calculado pelos resultados obtidos pelo FRX. Os coeficientes de atenuação de massa única para os óxidos utilizados foram retirados das Tabelas Internacionais de Cristalografia [(5)]. Para as fases etringita e AC, os dados foram normalizados a partir dos dados de DRX em pó seco, após o cálculo do conteúdo de fase. Mais informações sobre a análise de Rietveld, a análise da difração de raios X e a difração de raios-X in-situ usada neste estudo podem ser encontradas [(6), (7), (8), (9)].

A porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) exigiram amostras de 2x2x16 cm cuja hidratação foi interrompida após 24 horas (troca de solvente). A distribuição do tamanho dos poros foi medida utilizando PIM (Autopore III, Micromeritics Corp) sob pressão intrusiva de 200 MPa. As amostras do MEV foram cortados em fatias finas e secos. Elas foram impregnados sob vácuo com uma resina epóxi, lixadas e polidas com pasta de 9 μ-diamante e revestidas com uma fina camada de carbono. O microscópio foi operado a uma voltagem de aceleração de 15 kV.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A Tabela 1 exibe o efeito do tratamento antienvelhecimento no tempo de pega. Antes do envelhecimento do AC, os F-SLUs exibem valores semelhantes, indicando que o tratamento não tem efeito sobre a reatividade do AC. Depois do envelhecimento, o tempo de pega aumentou 2 e 10 vezes, respectivamente, para o E-SLU-Ternal®RG-S e o E-SLU-Ternal®RG.

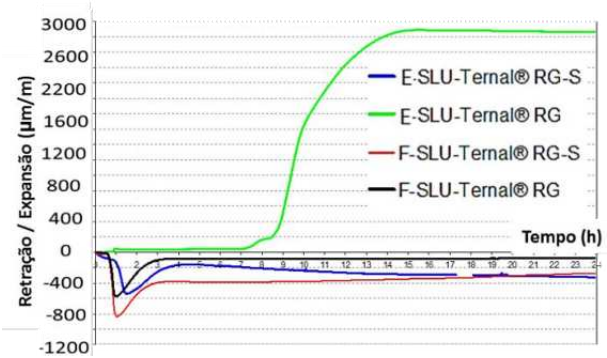
Tabela 1 - Tempo de pega final dos SLUs frescos e envelhecidos (16 dias @ 20°C/70%UR)

Tipo de AC	Fresco	Envelhecido	Tipo de AC	Fresco	Envelhecido
Ternal RG	67 minutos	775 minutos	Ternal RG-S	52 minutos	113 minutos

Na Figura 2 é observada a variação dimensional das amostras de SLU nas primeiras 24 horas. A E-SLU-Ternal®RG-S e a F-SLU-Ternal®RG-S apresentam perfis de variação dimensional com 4 etapas similares: estabilidade dimensional antes do desenvolvimento estrutural, retração até o tempo de pega final, expansão e plateau. Diferenças claras são observadas para F- e E-SLU-Ternal®RG. Enquanto a variação dimensional do F-SLU-Ternal®RG é equivalente ao dos F- e E-SLU-Ternal®RG-S, demonstrando que o CA otimizado não deve afetar a hidratação e o desenvolvimento da microestrutura no material, o E-SLU-Ternal®RG exibe um período estático inicial mais longo (7h). Evidentemente, este resultado tem relação com o extenso tempo de pega observado na Tabela 1. Em relação ao perfil de variação dimensional, o produto envelhecido exibe duas diferenças significativas: a retração antes do tempo de pega final, seu desaparecimento e uma expansão severa. Consequentemente, os valores após 24h são: -100 µm/m para E-SLU-Ternal®RG-S e +2850 µm/m para E-SLU-Ternal®RG.

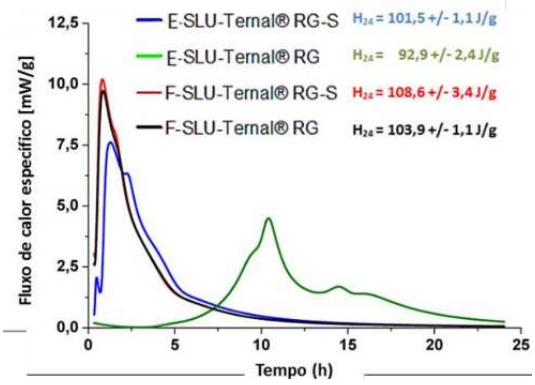
A Figura 3 mostra o fluxo de calor dos SLUs frescos e envelhecidos. F-SLU-Ternal®RG e F-Ternal®RG-S apresentam cinética de hidratação similares, além de comparável calor total liberado após 24h, já o E-SLU-Ternal®RG apresenta um atraso considerável na hidratação, e como consequência o evento de fluxo máximo de calor é deslocado de 0,75h para 10,5h.

Figura 2 – Variação dimensional plástica durante as primeiras 24 horas de hidratação



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 3 - Curvas de fluxo de calor durante as primeiras 24 horas de hidratação

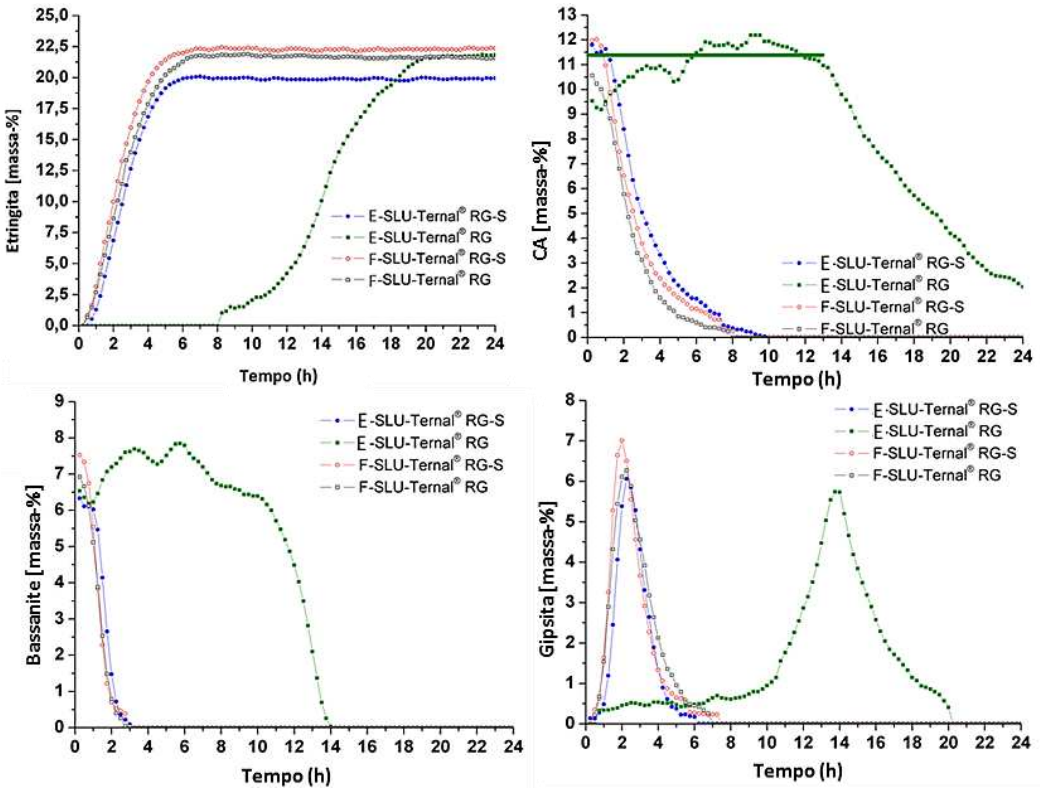


Fonte: Elaborado pelo autor

A concentração das fases reativas das argamassas (AC, Bassanite e gipsita) e os produtos hidratados (etringita, o principal hidrato cristalino) nas primeiras 24h após a mistura são mostrados na Figura 4. O início da reação e a cinética da formação de etringita são postergados em E-SLU- Ternal® RG. Apenas um ligeiro atraso é visível no E-SLU-Ternal®RG-S.

De acordo com os resultados da formação da etringita, um forte atraso da dissolução de AC e bassanite, que foi associado com uma formação tardia da gipsita, pôde ser observado em E-SLU-Ternal®RG. Esses fenômenos não foram detectados em amostras frescas e na amostra envelhecida com Ternal®RG-S como constituinte AC. Além disso, as medidas de DRX in-situ mostraram que a natureza e a quantidade dos principais hidratos cristalinos destes materiais são os mesmos.

Figura 4 - Evolução dependente do tempo da etringita, CA, Bassanite e Gipsita em SLU frescos (F) e envelhecidas (E) contendo Ternal®RG-S e Ternal®RG durante as primeiras 24h de hidratação, w/s=0,24, T=23°C

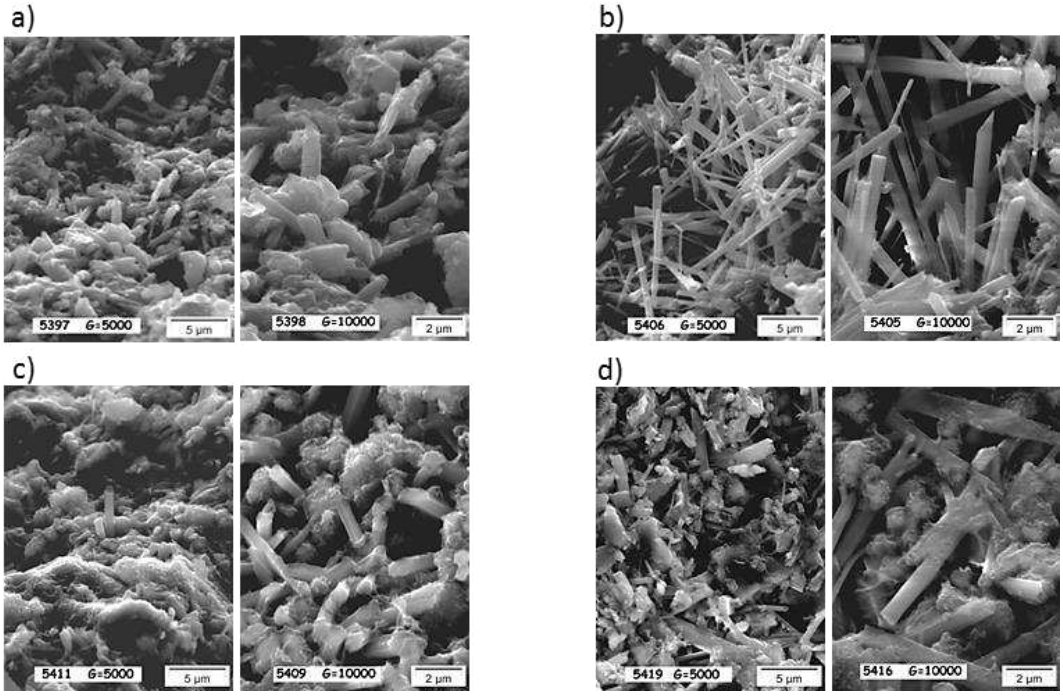


Fonte: Elaborado pelo autor

A análise de MEV (Figura 5) foi conduzida para investigar o efeito do envelhecimento na variação dimensional da argamassa (Figura 2). A forma cristalina da etringita evoluiu após o envelhecimento: é massiva nos materiais não envelhecidos e agulhas finas e alongadas no E-

SLU-Ternal®RG. Essa mudança na morfologia pode explicar a expansão observada na Figura 2. Nenhuma mudança importante na forma do cristal foi observada no E-SLU-Ternal®RG-S.

Figura 5 - Observações do MEV a uma ampliação de 5000 e 10000 para: a)F-SLU-Ternal®RG; b)E-SLU-Ternal®RG; c)F-SLU-Ternal®RG-S e d)E-SLU-Ternal®RG-S após um período de hidratação de 24h



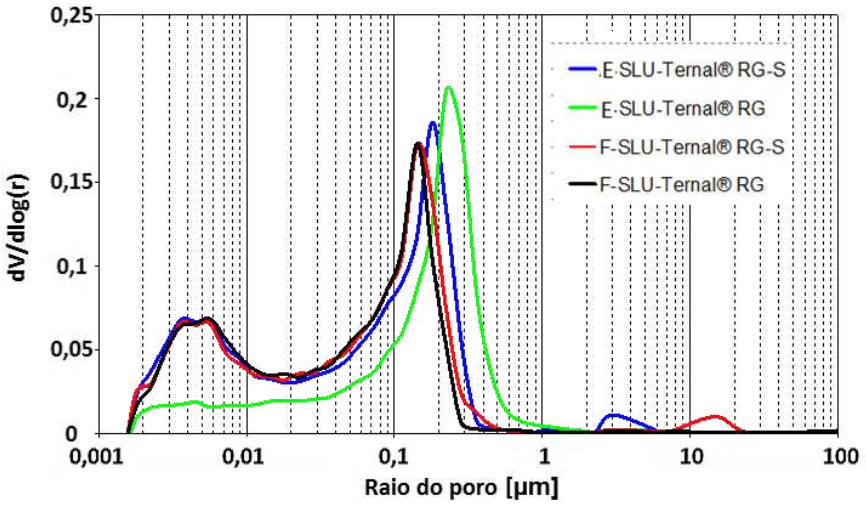
Fonte: Elaborado pelo autor

A porosidade do SLU foi medida para explicar o desaparecimento do primeiro pico de retração (Figura 2) do E-SLU-Ternal-RG e é apresentada na Tabela 2 e na Figura 6. E-SLU-Ternal®RG comporta-se de maneira diferente de todos os outros materiais, demonstrado pelo diâmetro médio do tamanho do poro (Tabela 2), ser três vezes maior em comparação com o mesmo produto fresco e todos os compostos contendo Ternal®RG-S. Além disso, os poros <0,01µm desaparecem (Figura 6) e a maior distribuição do tamanho dos poros causa menor pressão capilar, explicando a ausência da retração autógena inicial na curva de variação dimensional do E-SLU-Ternal®RG (Figura 2) .

Tabela 2 – Porosidade total e diâmetro médio do tamanho dos poros para formulação com amostras frescas e envelhecidas utilizando Ternal®RG ou Ternal®RG-S após 24 horas de hidratação

	MIP Porosidade			
	Porosidade total (%)		Diâmetro médio (µm)	
Materiais	**Fresco**	**Envelhecido**	**Fresco**	**Envelhecido**
SLU-Ternal®RG	24,7	23,1	0,1	0,34
SLU-Ternal®RG-S	25,9	26,5	0,12	0,13

Figura 6 - Distribuição do tamanho dos poros de SLU-Ternal®RG e SLU-Ternal®RG, F e E após 24h



Fonte: Elaborado pelo autor

4. CONCLUSÕES

Este estudo relatou o impacto do envelhecimento sob condições severas de umidade em uma formulação padrão de SLU rica em AC. Também visou demonstrar os benefícios trazidos pelo AC otimizado, Ternal®RG-S, que é capaz de manter as propriedades iniciais do SLU ao longo do tempo, mesmo sob condições severas.

Dados experimentais utilizando o Ternal®RG mostram que a reatividade do SLU diminuiu e sua variação dimensional sofreu expansão crítica quando o AC foi envelhecido em atmosfera úmida. A DRX in situ mostrou que a etringita foi o hidrato cristalino mais abundante de todas as amostras, independentemente da condição de envelhecimento. No entanto, cristais alongados de etringita produzidos pelo material envelhecido e o desaparecimento da microporosidade presente no estado inicial explicam a expansão crítica.

SLU formulado com Ternal®RG-S tem propriedades notavelmente estáveis após o envelhecimento, em particular por sua reatividade e seu controle linear da variação dimensional. A robustez de suas propriedades foi confirmada por análises in situ DRX, MEV e PIM. Nenhuma diferença significativa foi encontrada entre os SLUs formulados com Ternal RG-S, fresco ou exposto a condições ambientais severas. O Ternal®RG-S oferece a possibilidade de as empresas de argamassas produzirem compostos com propriedades estáveis ao longo do tempo, desde suas instalações na produção até seu uso no local de trabalho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WINNEFELD, F. **Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers.** ZKG International, N°11 , Vol.61, 2008.

2. SCHMIDT, G.; BIER, T. A.; WUTZ, K.; MAIER, M. **Characterization of the ageing behaviour of premixed dry mortars and its effect on their workability properties**. ZKG International, N°6, Vol.60, 2007.

3. GOTZ-NEUNHOEFFER, F.; ZURBRIGGEN, R. **Formation of hydrate spheres in ternary binder systems**. ZKG International, N°12, Vol.61, 2008.

4. JANSEN, D.; STABLER, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; DITTRICH, S.; NEUBAUER, J. **Does Ordinary Portland Cement (OPC) contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method, Powder Diffraction.** (in press)

5. INTERNATIONAL UNION FOR CRYSTALLOGRAPHY. **International Tables for Crystallography**. Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables, 3rd edition, edited by E. Prince, Kluwer Boston, 2004.

6. TAYLOR, J. C.; ALDRIDGE, L. P.; MATULIS, C. E.; HINCZAK, I. **X-ray powder diffraction analysis of cements, in J. Bensted, P. Barnes (Eds.), Structure and Performance of Cements**. 2nd edition, Taylor & Francis (Spon Press), pp. 420-441, 2002.

7. HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J.; BRAEU, M.; GAEBERLEIN, P. **Quantitative in-situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures**. Powder Diffr. 24, 112-115, 2009.

8. HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. **A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reaction.**, Cem. Conc. Res. 41, 123-128, 2011.

9. O'CONNOR, B. H.; RAVEN, M. D. **Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures**. Powder Diffr. 3, 2-6, 1988.