NOVAS PERSPECTIVAS SOBRE O PERÍODO DE ACELERAÇÃO DA HIDRATAÇÃO EM CIMENTOS PORTLAND MODELO

Pyetra Maas, Paulo Matos

INTRODUÇÃO

Diante da crescente demanda por cimentos de baixo carbono, os mecanismos que governam a cinética de hidratação do cimento devem ser analisados de forma mais criteriosa (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2015). Tradicionalmente, o período de aceleração observado em calorimetrias isotérmicas é atribuído quase exclusivamente à hidratação do silicato tricálcico (C_3S) (BULLARD et al., 2011). No entanto, a dissolução do aluminato tricálcico (C_3A) e a precipitação de etringita (AFt) também liberam quantidades substanciais de calor nas primeiras horas de hidratação, sobrepondo-se ao sinal atribuído ao C_3S. Em matrizes contendo adições minerais, a presença de partículas de fíler acelera a nucleação do C-S-H (efeito fíler), alterando a reatividade do sistema (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Assim, atribuir esse calor exclusivamente à hidratação do C_3S pode, portanto, levar a interpretações equivocadas da cinética de hidratação. Neste estudo, avaliou-se uma nova abordagem para o período de aceleração, empregando sistemas modelo compostos por C_3S, C_3A, gipsita e fíler, e combinando difração de raios X (DRX) *in situ* (quantificada pelo método de Rietveld) e calorimetria isotérmica. .

DESENVOLVIMENTO

A metodologia experimental baseou-se na síntese de dois clínqueres modelo, formulados em laboratório a partir de C_3S e C_3A, combinados com gipsita e fíler de quartzo para compor dois sistemas: (a) sistema Cb: composto por C_3S, C_3A cúbico, 3,5% de gipsita e 5,0% de fíler de quartzo; (b) sistema CbOt: composto por C_3S, C_3A cúbico e ortorrômbico, 5,0% de gipsita e 15% de fíler de quartzo.

As quantidades foram dosadas de modo que as pastas produzissem inclinações iguais no período de aceleração, medidos na calorimetria isotérmica. As pastas foram produzidas com relação água/ligante fixa de 0,5. A homogeneização ocorreu por mistura mecânica durante 3 minutos. O intervalo entre o contato com a água e o início efetivo das medições foi padronizado em 8 minutos e corrigido em todas as análises.

A calorimetria isotérmica foi realizada a 25 °C durante 24 horas, registrando-se o fluxo de calor e o calor acumulado. A inclinação do período de aceleração foi calculada a partir da primeira derivada do fluxo de calor ao longo do tempo, identificando-se o instante de máxima taxa de aceleração. Em torno desse ponto de inflexão, estabeleceu-se uma janela de ± 1 h (neste caso, aproximadamente entre 4,5 h e 6,5 h de hidratação), na qual a inclinação foi calculada pela razão entre a variação do fluxo de calor e o tempo decorrido. A dissolução e a precipitação das fases foram acompanhadas por DRX *in situ* a 26 °C, com leitura a cada 15 minutos.

A quantificação das fases cristalinas foi realizada pelo método de Rietveld combinado ao método do padrão externo (*G-factor approach*), conforme a Equação 1 (SNELLINGS 2015):

$$W_i = \frac{S_i \cdot \rho_i \cdot {V_i}^2 \cdot \mu_i}{S_s \cdot \rho_s \cdot {V_s}^2 \cdot \mu_s} \cdot \omega_s$$

O teor de C-S-H amorfo foi determinado por balanço de massa estequiométrico a partir do consumo de C_3S e da precipitação de portlandita (CH).

RESULTADOS

A análise calorimétrica evidenciou que os sistemas Cb e CbOt são praticamente idênticos durante o período de aceleração (Figura 1a) em termos de taxa de liberação de calor. No intervalo delimitado, as taxas de aceleração térmica calculadas resultaram em 1,275 ± 0,002 mW/(g·h) para ambos os sistemas. Sob uma interpretação puramente calorimétrica, esse valor induziria à conclusão de que a taxa de hidratação do silicato e a evolução da nucleação de C-S-H são equivalentes em ambas as misturas. Entretanto, a análise quantitativa de fases por DRX *in situ* (Figura 1b) desmistificou essa suposta equivalência cinética. Para fins de interpretação, assumem-se as seguintes entalpias específicas de reação (LOTHENBACH et al., 2016): reação de silicatos ($C_3S \rightarrow$ C-S-H + CH) = -561 J/g; dissolução do C_3A (cúbico e ortorrômbico) = -868 J/g; dissolução da gipsita: +57 J/g; precipitação de etringita (AFt): -214 J/g; precipitação de monossulfoaluminato (AFm): -14,05 J/g.

No sistema Cb, a gipsita foi integralmente consumida antes de 2,4 h de hidratação. A etringita alcançou sua precipitação máxima já nas primeiras 3 horas, passando em seguida a converter-se em monossulfato. Assim, ao adentrar a inclinação do período de aceleração, as reações dos aluminatos já se encontravam em estágio final, e o teor de etringita permaneceu estável (Figura 1d). O consumo de C_3S foi de 1,54 g/100 g. Em contrapartida, no sistema CbOt, o período de aceleração foi regido tanto pela dissolução dos sulfatos quanto pela dos aluminatos: consumiram-se 0,61 g/100 g de C_3A e precipitaram-se 1,68 g/100 g de etringita (Figura 1d). Além disso, o elevado teor de fíler de quartzo atuou como sítio de nucleação para o C-S-H, promovendo um consumo de 7,39 g/100 g de C_3S – quase cinco vezes superior ao observado no sistema Cb para o mesmo período (Figura 1e). O estudo evidencia que o calor liberado pela hidratação do C_3S no sistema CbOt foi parcialmente mascarado pelo consumo endotérmico da gipsita remanescente e pela cinética concorrente de dissolução dos aluminatos. Por outro lado, no sistema Cb, o sinal térmico decorreu predominantemente de uma hidratação de silicatos mais lenta, porém sem interferência de reações secundárias concorrentes (Figura 1c).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A combinação entre difração de raios X *in situ* e calorimetria isotérmica demonstrou que a inclinação da curva de fluxo de calor no período de aceleração não reflete exclusivamente a cinética de hidratação do silicato. Constatou-se que sistemas com composições mineralógicas heterogêneas e teores distintos de fíler podem apresentar inclinações e picos de aceleração praticamente idênticos no calorímetro, mesmo sob taxas de consumo de silicato distintas. Este comportamento decorre da sobreposição entre as reações de dissolução dos aluminatos e de precipitação da etringita, associada ao efeito acelerador do fíler. A metodologia aqui apresentada estabelece uma abordagem mais rigorosa para a caracterização de ligantes cimentícios e para o teor ótimo de sulfatos em sistemas com substituições minerais.

Palavras-chave: *Cinética de hidratação; cimento; calorimetria isotérmica; DRX in situ; efeito fíler.*

ANEXOS

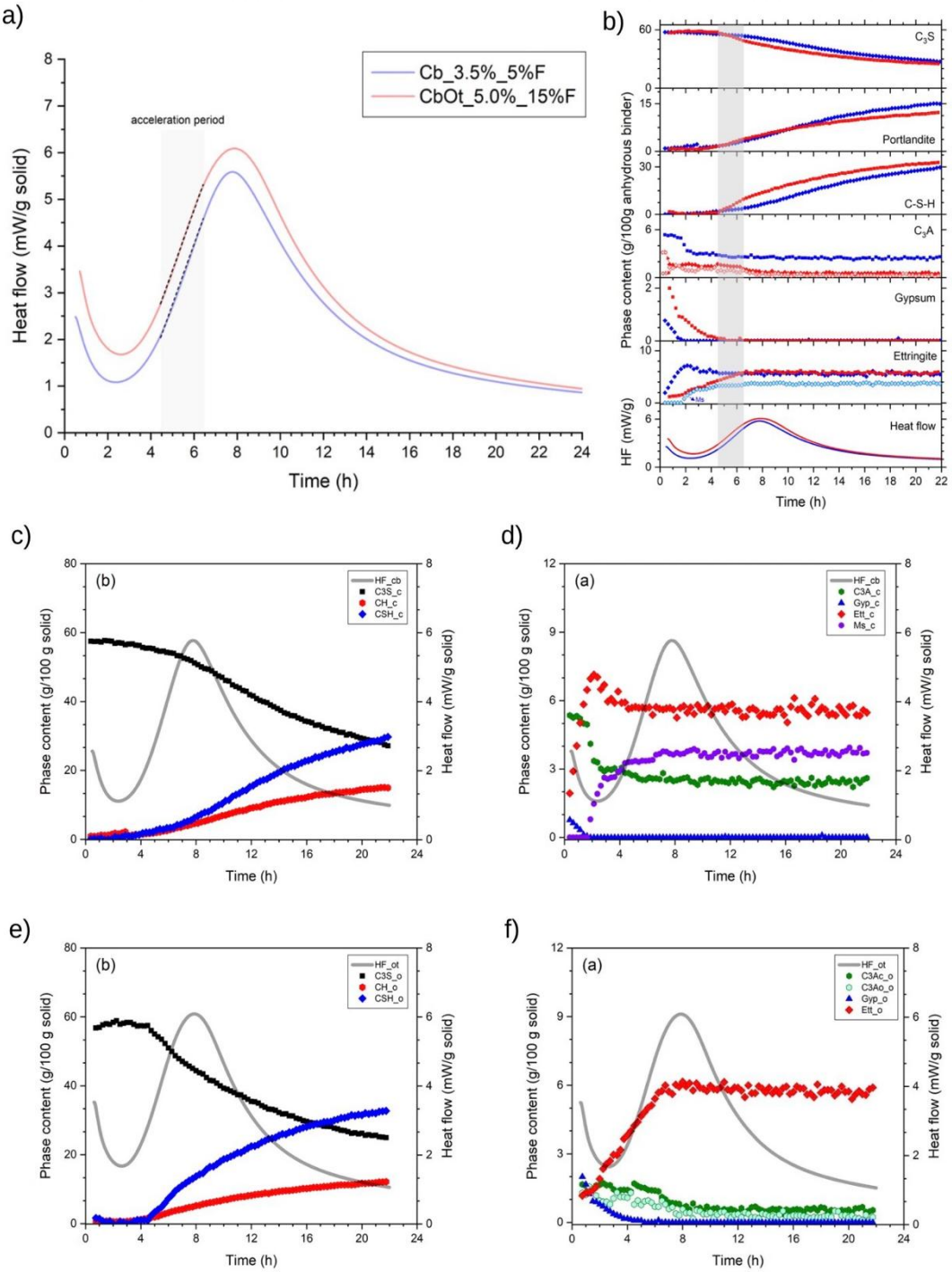


Figura 1. *Calorimetria isotérmica e evolução das fases por DRX in situ dos sistemas Cb e CbOt: (a) fluxo de calor; (b) quantificação de fases por DRX; (c) Consumo dos silicatos e precipitação de CH e CSH no sistema Cb; (d) Consumo dos aluminatos e gipsita e precipitação da etringita e monossulfato no sistema Cb (e) Consumo dos silicatos e precipitação de CH e CSH no sistema CbOt; (f) Consumo dos aluminatos e gipsita e precipitação da etringita no sistema CbOt.*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 97, n. 12, p. 3764-3773, 2014.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

LOTHENBACH, B. et al. Hydration of a low-carbon cement: isothermal calorimetry and thermodynamic modelling. *Materials and Structures*, v. 49, n. 10, p. 4349-4366, 2016.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. Boca Raton: CRC Press, 2015.