

## **O Efeito do Teor de Pentóxido de Fósforo ( $P_2O_5$ ) no Clínquer Portland na Liberação de Calor Durante a Hidratação de Pastas de Cimento.** **The Effect of Phosphorus Pentoxide ( $P_2O_5$ ) Content of the Portland Clinker on the Heat Released During Cement Pastes Hydration**

**José Andrade Neto**

Universidade Estadual de Santa Catarina | Laguna, Santa Catarina | jose.neto@udesc.br

**Rayara Pinto Costa**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | rayarapintocosta@gmail.com

**Paulo Ricardo de Matos**

Universidade Estadual de Santa Catarina | Joinville, Santa Catarina | paulo.matos@udesc.br

**Ana Paula Kirchheim**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

### **RESUMO**

*O objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito do  $P_2O_5$  na hidratação de pastas de cimento. Foram analisadas pastas de cimento de dois clínqueres diferentes, com baixo e alto teor de  $P_2O_5$  (0,17 e 0,81%), e com diferentes teores de  $P_2O_5$  (0,3 – 1,2%) adicionados a partir de soluções de fosfato dissódico. A cinética de hidratação dos cimentos foi acompanhada por calorimetria isotérmica durante 72h. Observou-se que maiores quantidades de  $P_2O_5$  resultaram em retardo na hidratação, evidenciado por períodos de indução prolongados e menor liberação de calor nas primeiras 24 horas. O retardo foi linear com o aumento do  $P_2O_5$  para os dois clínqueres avaliados. O calor total liberado também diminuiu linearmente com a adição de  $P_2O_5$ , indicando seu impacto na hidratação. Após 48 horas, o calor liberado pelas pastas com  $P_2O_5$  ultrapassou ou igualou os cimentos de referência, sugerindo que o retardo é mais proeminente nas primeiras horas ou dias. O  $P_2O_5$  proveniente do fosfato dissódico teve um efeito muito mais significativo do que o presente no clínquer. Conclui-se que o  $P_2O_5$ , especialmente em solução, retarda a hidratação do cimento.*

**Palavras-chave:** Hidratação; Cimento; Clínquer Portland;  $P_2O_5$ ; Calorimetria.

### **ABSTRACT**

*The aim of this study was to assess the effect of  $P_2O_5$  on cement paste hydration. Cement pastes from two different clinkers with low and high  $P_2O_5$  content (0.17% and 0.81%) were analyzed, along with varying levels of added  $P_2O_5$  (0.3% – 1.2%) through solutions of disodium phosphate. Hydration kinetics of the cements were monitored through isothermal calorimetry for 72h. It was observed that higher  $P_2O_5$  amounts led to hydration delay, as evidenced by prolonged induction periods and reduced heat release within the initial 24 hours. The delay exhibited a linear correlation with increased  $P_2O_5$  content for both evaluated clinkers. The total heat release also decreased linearly with added  $P_2O_5$ , highlighting its impact on hydration. After 48 hours, the heat released by  $P_2O_5$ -added pastes surpassed or equaled reference cements, suggesting that the delay is more pronounced in the initial hours or days.  $P_2O_5$  originating from disodium phosphate had a significantly greater effect than that present in the clinker. In conclusion,  $P_2O_5$ , especially when in solution, plays a crucial role in the initial delay of cement hydration.*

**Keywords:** Hydration; Cement; Portland Clinker;  $P_2O_5$ ; Calorimetry.

# 1 INTRODUÇÃO

O processo de hidratação do cimento Portland é uma reação química complexa que envolve uma série de mudanças físicas e químicas, e é influenciado por vários fatores, incluindo a composição química do clínquer. O pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) é tipicamente encontrado em pequenas quantidades no clínquer Portland, variando de 0,1 a 1,5%, normalmente incorporado aos silicatos, alita e belita (TAYLOR, 1997; KURDOWSKI, 2014). Apesar de sua baixa concentração, estudos anteriores demonstraram que o teor de  $P_2O_5$  no clínquer pode afetar significativamente as propriedades da pasta de cimento (KURDOWSKI, 2014). Também, diversos estudos com a utilização de resíduos contendo  $P_2O_5$ , como fosfogesso (ANDRADE NETO *et al.*, 2021; COSTA *et al.*, 2022) e escórias (ZHANG *et al.*, 2023), em cimentos também demonstraram o efeito retardador do  $P_2O_5$  na hidratação. O mecanismo responsável por este retardo ainda não está claro, existindo algumas hipóteses: (1) O  $P_2O_5$ , mesmo em pequena quantidade, é capaz de reagir com íons  $Ca^{2+}$  e formar  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , resultando na deficiência de íons  $Ca^{2+}$  na solução dos poros e dificultando a nucleação e o crescimento da fase gel C-S-H e da portlandita; (2)  $PO_4^{3-}$  na solução tende a formar ácido fosfórico, o que reduziria o pH da solução dos poros, afetando negativamente a hidratação do clínquer de cimento em idades precoces; (3) A adsorção de íons fosfatos no locais preferenciais de dissolução das partículas de cimento suprimem a sua dissolução (ANDRADE NETO *et al.*, 2021; BÉNARD, P. *et al.*, ZHANG *et al.*, 2023). Contudo, ainda não existe consenso da equivalência entre os efeitos do  $P_2O_5$  incorporado nas fases do clínquer e do  $P_2O_5$  solúvel que é introduzido juntamente com resíduos, como o fosfogesso e a escória, no sistema cimentício. Assim, este estudo avaliou a cinética da hidratação de pastas de cimento contendo um dos tipos de clínqueres (com baixo e alto teor de  $P_2O_5$ ) e diferentes teores de  $P_2O_5$  solúvel (obtidas pela adição de fosfato dissódico P.A.) a partir da calorimetria isotérmica. A importância deste estudo reside em compreender como a hidratação de clínqueres fabricados com diferentes teores de  $P_2O_5$  é afetada em presença de  $P_2O_5$  solúvel originado de resíduos, como escórias e fosfogesso, comuns na produção do cimento Portland. Essa interação pode resultar em atrasos nas reações, afetando as propriedades iniciais e os tempos de pega do cimento, tornando essencial a compreensão desse fenômeno para a melhoria da produção de cimentos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Neste estudo foram utilizados dois diferentes clínqueres de Portland provenientes de distintas fábricas de cimento brasileiras. Os clínqueres foram inicialmente recebidos em forma de pelotas (1 - 20 mm). Posteriormente, eles foram moídos em laboratório usando um moinho pulverizador de panela até alcançarem uma distribuição de tamanho de partícula (PSD) compatível com cimento Portland comercial (com  $Dv_{50}$  dentro da faixa de 10-15  $\mu m$ ), conforme confirmado por granulometria a laser. Como detalhado na Tabela 1, os dois cimentos Portland exibiam níveis variados de teor de  $P_2O_5$  (0,17% em peso para CP-A e 0,81% em peso para CP-B). Ao longo desta pesquisa, daqui em diante nos referiremos a esses cimentos Portland como CA-A e CP-B, respectivamente. É importante destacar que ambos os CP apresentaram composições mineralógicas razoavelmente semelhantes, considerando as variações inerentes normalmente observadas em clínqueres de diferentes fábricas de cimento, como delineado na Tabela 1 (conforme determinado por análise Rietveld de dados de difração de raios-X de Síncrotron, conduzidas na Linha EMA do Sirius do LNLS).

**Tabela 1:** Composição química, determinada por FRX, e mineralógica, determinada por DRX-Rietveld, dos clínqueres.

Propriedade	CP-A	CP-B	Propriedade	CP-A	CP-B
<b>Composição química (%)</b>			<b>Composição mineralógica (%)</b>		
SiO <sub>2</sub>	20.78	19.42	C <sub>3</sub> S M1	44.2	27.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.92	4.20	C <sub>3</sub> S M3	16.1	25.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.13	3.74	<b>C<sub>3</sub>S Total</b>	60.3	52.8
CaO	63.99	60.24	$\beta$ -C <sub>2</sub> S	22.6	19.8
MgO	0.51	6.59	$\alpha'_H$ C <sub>2</sub> S	0.3	3.0
SO <sub>3</sub>	1.38	1.58	<b>C<sub>2</sub>S Total</b>	22.9	22.8
K <sub>2</sub> O	0.68	0.24	C <sub>3</sub> A cúbico	3.0	1.0
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.09	C <sub>3</sub> A ortorrômbico	0.6	0.8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17	0.81	<b>C<sub>3</sub>A Total</b>	3.7	1.8
TiO <sub>2</sub>	0.27	0.52	C <sub>4</sub> AF	10.1	14.8
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.20	Cal livre	0.7	0.1
SrO	0.25	0.79	Periclásio	-	6.4
ZrO <sub>2</sub>	0.10	0.25	Outros <sup>(a)</sup>	2.8	1.2
Perda ao Fogo (1000°C)	2.46	1.26	<b>Rwp (%)</b>	11.5	9.2

<sup>(a)</sup> Portlandita, Aphitalita, Goergeyita e Syngenita

Os clínqueres foram misturados com sulfato de cálcio dihidratado P.A. ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , marca Dinâmica, pureza de 98%) para resultar nos cimentos Portland. A quantidade de sulfato do cálcio adicionado em cada clínquer foi a quantidade correspondente para resultar em cimentos Portland com 4,0% de  $\text{SO}_3$  total. A seleção desse teor foi fundamentada em testes anteriores que comprovaram a obtenção de cimentos devidamente sulfatados para ambos os clínqueres, seguindo a norma ASTM C563 (ASTM, 2018). Para ajustar os teores de fósforo nas pastas de cimento, foi utilizado o fosfato dissódico P.A. ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , marca NEON, pureza de 99%). Foram avaliadas pastas sem adição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (contendo apenas o  $\text{P}_2\text{O}_5$  do clínquer) e pastas contendo 0,30%, 0,60%, 0,9% e 1,20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  adicionais.

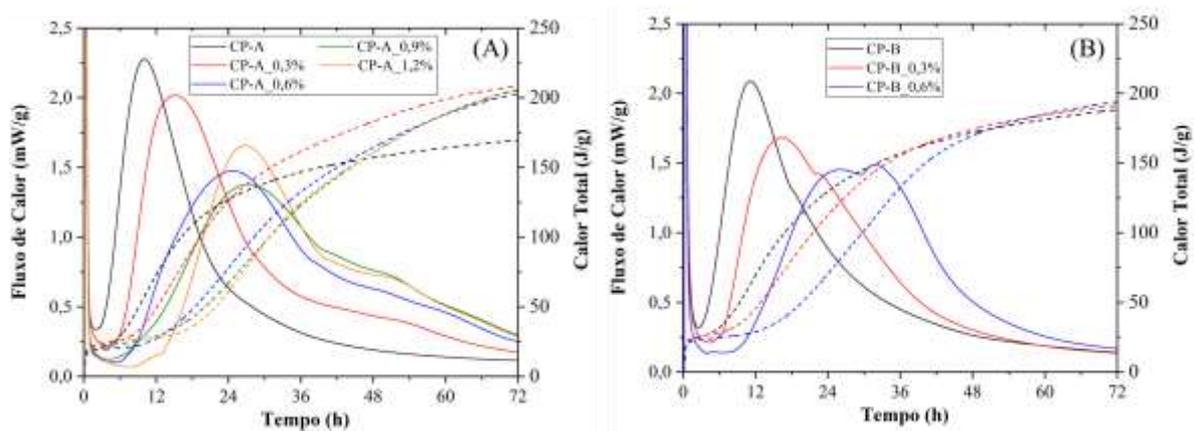
## 2.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Pastas de cimento com uma relação água/cimento de 0,5 foram preparadas misturando o cimento pré-homogeneizado com água deionizada por 2 minutos usando um misturador rotativo (350 rpm). Para as pastas de cimento com teores adicionais de fósforo, soluções de fosfato dissódico em água foram utilizadas em substituição a água. As soluções foram preparadas com 24 horas de antecedência. Após a mistura das pastas, aproximadamente 6 g da pasta de cimento foram inseridos na ampola do calorímetro. O teste de calorimetria isotérmica foi usado para monitorar a hidratação do cimento durante as primeiras 72 horas. Para isso, foi utilizado um calorímetro TAM Air (TA Instruments) operando a 22°C. Água deionizada foi usada como material de referência. A partir das curvas de fluxo de calor, determinou-se o tempo de indução das pastas.

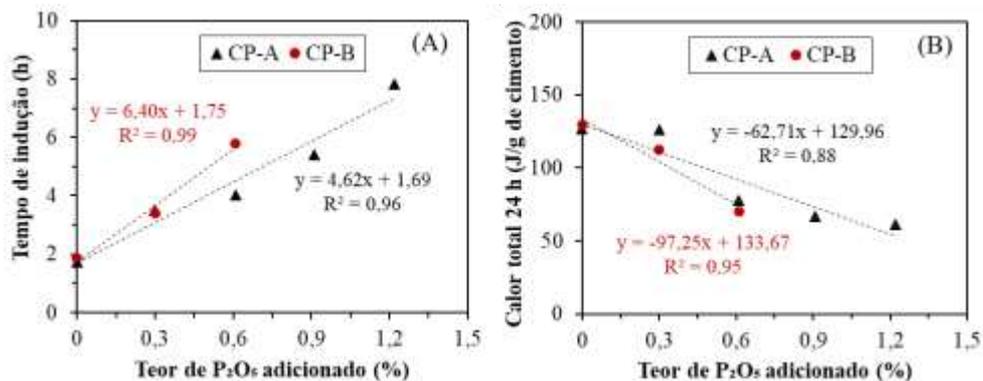
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado das pastas de cimento CP-A e CP-B com diferentes teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Na Figura 2 são apresentados os tempos do período de indução (A) e calor liberado a 24 horas (B).

**Figura 1:** Fluxo de calor (linhas cheias) e calor total (linhas pontilhadas) dos cimentos com clínquer CP-A (A) e CP-B (B) com diferentes teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .



**Figura 2:** (A) Tempo de indução e (B) calor total liberado após 24 horas das pastas com diferentes teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$



Observa-se que, para os dois clínqueres, quanto maior o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  adicionado, maior o retardo na hidratação, resultando em maiores períodos de indução e em menores liberações de calor nas primeiras 24 horas. O incremento no período de indução em função do teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  é praticamente linear, com um

prolongamento de 0,46 horas a cada 0,1% de  $P_2O_5$  para o CP-A ( $R^2 = 0,96$ ) e um prolongamento de 0,64 horas a cada 0,1% de  $P_2O_5$  para o CP-B ( $R^2 = 0,99$ ). O decréscimo no calor total liberado também segue uma tendência linear com a adição de  $P_2O_5$ , com reduções de 6,27 J/g de cimento a cada 0,1% de  $P_2O_5$  para o CP-A ( $R^2 = 0,95$ ) e de 9,72 J/g de cimento a cada 0,1% de  $P_2O_5$  para o CP-B ( $R^2 = 0,88$ ).

Entretanto, é notável que o efeito do  $P_2O_5$  adicionado na solução a partir da dissolução do fosfato dissódico é consideravelmente mais preponderante do que o  $P_2O_5$  presente no clínquer. Por exemplo, o clínquer CP-B possui 0,64% a mais de  $P_2O_5$  do que o CP-A e a pasta do CP-B resultou em um tempo de indução de 0,15 horas maior do que a pasta de CP-A, ambas sem adição extra de  $P_2O_5$ . Porém, ao se analisar as pastas com adição de  $P_2O_5$ , observa-se que a pasta de CP-A com 0,60% de  $P_2O_5$  adicional resultou em um prolongamento de 2,3 horas, ou seja, um retardo 15 vezes maior para um mesmo acréscimo de  $P_2O_5$  ao se comparar os dois clínqueres. Essa diferença possivelmente tem relação com a disponibilidade do  $P_2O_5$  na solução. Enquanto o  $P_2O_5$  adicionado em solução já está disponível desde o início para retardar a hidratação do cimento, o  $P_2O_5$  do clínquer está incorporado nas fases, sendo liberado para a solução apenas com a dissolução destas fases.

Interessante notar que após 48 horas o calor liberado das pastas com  $P_2O_5$  adicionado ultrapassa (para o CP-A) ou iguala (para o CP-B) os cimentos de referência. Esse resultado, que acompanha estudos prévios (KURDOWSKI, 2014; ANDRADE NETO *et al.*, 2021), indica que o retardo do  $P_2O_5$  na hidratação do cimento ocorre apenas nas primeiras horas/dias. Essa tendência é atribuída à interação entre os íons de fósforo solúvel e de cálcio do clínquer com a formação de  $Ca_3(PO_4)_2$  precipitados (BÉNARD *et al.*, 2005).

## 4 CONCLUSÕES

Em síntese, o estudo evidenciou o impacto considerável do  $P_2O_5$  no retardo da hidratação de pastas de cimento. Tanto clínqueres com teores intrínsecos variados de  $P_2O_5$  quanto adições de fosfato dissódico resultaram em tempos de indução prolongados e menor liberação de calor nas primeiras 24 horas. O retardo da hidratação a partir da adição de fosfato dissódico seguiu tendências lineares para os dois clínqueres avaliados. Ademais, o  $P_2O_5$  do fosfato dissódico teve um efeito mais significativo do que o presente no clínquer. O retardo foi mais notável nas primeiras horas/dias e, em alguns casos, a liberação de calor se equiparou ou ultrapassou a do cimento de referência após 48 horas. Em resumo, o  $P_2O_5$ , especialmente quando em solução, retarda a hidratação inicial do cimento.

## 5 AGRADECIMENTOS

JAN, RPC, PRM e APK reconhecem o apoio financeiro do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil). Os autores também agradecem à Intercement S.A. pelo apoio financeiro e fornecimento de materiais, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela infraestrutura laboratorial, e à equipe da linha EMA do Sirius/LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron), projeto 20221983.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-563: Approximation of Optimum  $SO_3$  in Hydraulic Cement**. Philadelphia, 1991
- ANDRADE NETO, José S.; BERSCH, Jéssica D.; SILVA, Thaís S. M.; RODRÍGUEZ, Erich D.; SUZUKI, Seiiti; KIRCHHEIM, Ana Paula. Influence of phosphogypsum purification with lime on the properties of cementitious matrices with and without plasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 299, artigo 123935, set. 2021. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.123935.
- BÉNARD, P. *et al.* Hydration process and rheological properties of cement pastes modified by orthophosphate addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 11, p. 1877–1883, jul. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.06.017>
- COSTA, R. P. *et al.* Effect of soluble phosphate, fluoride, and pH in Brazilian phosphogypsum used as setting retarder on Portland cement hydration. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, 1 dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01413>
- KURDOWSKI, W. **Cement and Concrete Chemistry**. 1ed. Londres: Springer, 2014, 700 p.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2ed. Londres: Thomas Telford, 1997, 459 p.
- ZHANG, Yu; CHEN, Yu; ÇOPUROĞLU, Oğuzhan. Effect of  $P_2O_5$  incorporated in slag on the hydration characteristics of cement-slag system. **Construction and Building Materials**, v. 377, artigo 131140, mai. 2023. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131140.