

Efeito da pré-hidratação na hidratação de pastas de cimento Portland

Marcel Hark Maciel

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | marcel_hark_maciel@hotmail.com

Roberto Cesar de Oliveira Romano

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | rcorjau@gmail.com

Rafael Giuliano Pileggi

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | rafael.pileggi@usp.br

Resumo

É relativamente comum a utilização de ligante pré-hidratado em diversos ramos da indústria de materiais cimentícios, embora seja pouca explorada na literatura. Neste trabalho foi analisado o efeito da pré-hidratação em suspensão, mais comum em processos industriais, na cinética de hidratação de pastas de cimento Portland. Para tanto, foi analisada a hidratação das pastas por calorimetria isotérmica com mesmo teor, em massa, de pré-hidratado (50%) mas variando-se o tempo de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas). Os resultados mostraram que a duração da pré-hidratação impacta diretamente na antecipação das reações, uma vez que este processo intensifica a cinética de dissolução/precipitação do cimento anidro adicionado previamente, com a geração de pontos de C-S-H seeds em suspensão, intensificando assim o efeito da nucleação na reação global, além de alterar a área se superfície específica.

Palavras-chave: Calorimetria isotérmica; Pré-hidratação; Cinética de reação.

ABSTRACT

The use of pre-hydrated binder is relatively common in various sectors of the cementitious materials industry, although it is not extensively explored in the literature. In this study, we analyzed the effect of suspension pre-hydration, which is more common in industrial processes, on the hydration kinetics of Portland cement pastes. To do this, we examined the hydration of the pastes using isothermal calorimetry with the same mass fraction of pre-hydrated material (50%), but changing the pre-hydration time (2, 4, and 6 hours). The results showed that the duration of pre-hydration directly impacts the acceleration of reactions. This is because the pre-hydration process intensifies the dissolution/precipitation kinetics of the previously added anhydrous cement, leading to the generation of C-S-H seed points in suspension. This intensifies the nucleation effect on the overall reaction and alters the specific surface area.

Keywords: Isothermal calorimetry; Pre-hydration; Kinetics of reaction.

1 INTRODUÇÃO

O uso de material pré-hidratado na indústria cimentícia, embora pouco explorado na literatura, possui implicações práticas, como na indústria de fibrocimento (OLIVEIRA, 2010), eventuais atrasos na concretagem (SILVA et al., 2020), etc. Outros exemplos de pré-hidratação ocorrem na etapa de moagem, onde o uso de água para resfriar o moinho prejudica a reatividade posterior do cimento (THEISEN; JOHANSEN, 1975). O desempenho do cimento anidro também é prejudicado ao longo do período de armazenamento devido a processos de pré-hidratação causados pela umidade do ar (VEKTARIS; KAZILIŪNAS; STRIŪGIENĖ, 2013), o que resulta na perda de fluidez das argamassas (SCHMIDT et al., 2007), embora também possa ocorrer um ganho de resistência nas primeiras idades (TOPÇU; ŞENGELE, 2010).

Avançando em relação aos estudos anteriores, que consideravam a pré-hidratação apenas como resultado da exposição do cimento a ambientes com presença de vapor d'água, vários trabalhos já destacam como a pré-hidratação em suspensão influencia a liberação de calor durante a reação inicial (DUBINA, 2013; STOIAN et al., 2015). Em específico, o estudo de Stoian et al. (2015) simulou a pré-hidratação do cimento causada pela água em forma líquida, avaliando assim os seus efeitos sobre a reatividade e a resistência mecânica das pastas. Em comparação com o cimento pré-hidratado pela umidade do ar, há maior formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no cimento pré-hidratado por água líquida, indicando reação entre a água e as fases mais reativas do cimento, notadamente o C_3A e o C_3S . A diferença entre os produtos formados durante a pré-hidratação tem

considerável influência sobre o calor acumulado e o fluxo de calor no pico de formação da portlandita e do C-S-H, sendo menores nas composições pré-hidratadas com água líquida. Neste trabalho foi proposto que a formação dos hidratos sobre a superfície das partículas anidras dificulta sua dissolução, prejudicando assim a hidratação da pasta.

No entanto, sabe-se que a pré-hidratação altera as propriedades das partículas de cimento. Como o mecanismo de hidratação é o da dissolução-precipitação, quando um material de alta área específica está presente, mais espaço fica disponível para a precipitação de hidratos (GARRAULT-GAUFFINET; NONAT, 1999). Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo mais abrangente sobre a influência da pré-hidratação em suspensão e das partículas pré-hidratadas na cinética de hidratação de pastas de cimento Portland.

2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 PRÉ-HIDRATAÇÃO

Foi utilizado um cimento CPV, de acordo com a norma técnica ABNT NBR 5733, que ao longo do estudo será chamado de cimento anidro. Já o processo de pré-hidratação do cimento foi empregado para obter um ligante com partículas possuindo distintas características físicas e mineralógicas, mas com a mesma composição química. Inicialmente, 50% do cimento, em massa, e a totalidade da água deionizada – em comparação com quantidade de cimento e água utilizadas para a preparação da pasta com cimento anidro, que serão explicadas posteriormente – foram adicionados a um béquer e agitados por 1 minuto usando um misturador IKA Labortechnik RW 20 a uma velocidade constante de 1.000 rpm sob temperatura ambiente (25°C). Durante o período de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas), a suspensão foi periodicamente agitada, a cada 30 minutos, para minimizar o impacto da sedimentação das partículas. Um filme plástico foi colocado sobre o recipiente para evitar a evaporação da água.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

A caracterização física do cimento foi realizada por meio de distribuição de tamanho de partículas (Sympatec, modelo Helos KR), picnometria de gás He (Multipycnometer da Quantachrome Instruments) e área superficial específica - BET (Belsorp Max, Bel Japan). Importante ressaltar que neste último teste é necessário que a superfície do material seja pré-hidratada para eliminar a umidade e partículas adsorvidas de outros gases. Em específico para o cimento, para evitar a desidratação da etringita (MANTELLATO; PALACIOS; FLATT, 2015), as amostras foram pré-tratadas a 40°C durante 16 horas sob vácuo com pressão de 10^{-2} µmHg.

Já com relação à caracterização química e mineralógica, foi realizada a análise da composição química por fluorescência de raios X – FRX (Minipal Cement, PANalytical), termogravimetria – TG (termobalança STA 409 PG, Netzsch) e a análise mineralógica por difração de raios X – DRX (X'Pert da Philips).

2.3 COMPOSIÇÕES E MISTURA

Após os períodos de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas), o cimento anidro foi adicionado ao sistema até que a relação água/cimento fosse de 0,5 para todas as composições, com teor de pré-hidratado de 10, 25 e 50% do cimento anidro total. A suspensão foi posteriormente dispersa por 2 minutos usando uma fonte de alta energia de cisalhamento adaptada (Makita RT0700C) e, em seguida, foi usada para avaliação da reação química (calorimetria isotérmica).

2.4 MONITORAMENTO DA HIDRATAÇÃO

A reação química do cimento após a mistura foi avaliada em um calorímetro TAMAir, da TA Instruments. Todos os testes foram realizados a $25^{\circ}\text{C} \pm 2$. A pasta foi adicionada a uma ampola, que foi selada em seguida, junto a uma ampola de referência vazia. Previamente foram realizados teste em nosso laboratório, demonstrando que a utilização de ampolas vazias, com água ou com uma combinação de água com areia não afeta os resultados obtidos. Deste modo, a aquisição de dados começou 5 minutos após a adição de água ao pó, sendo os dados então coletados por 48 horas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO

A composição química do cimento está de acordo com as normas brasileiras, além de serem adequadamente sulfatadas, com um teor de SO_3 aproximadamente de 3%. Nos padrões de difração de raios-X dos cimentos, foram encontradas as fases mais comuns do cimento Portland - alita, belita, C_3A , C_4AF , sulfatos (basanita e gipsita), além da calcita como carbonato.

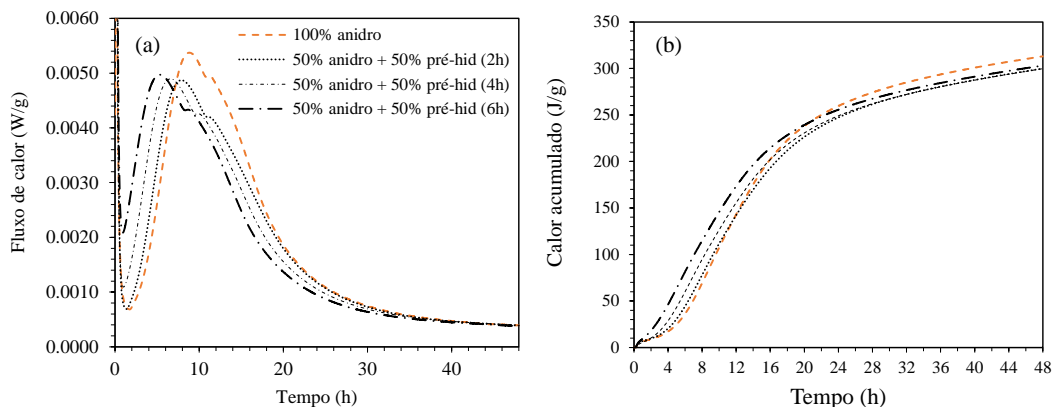
A quantificação dos principais componentes da pasta foi realizada por meio de termogravimetria e, de modo geral, os resultados da decomposição térmica, análise química e mineralógica são complementares e consistentes. Foi confirmado que o cimento anidro atende aos padrões de teor de carbonato de cálcio (~5%) e portlandita (~2%).

A curva obtida para a distribuição de tamanho de partículas cimento é semelhante àquelas comumente encontradas na literatura, com 90% das partículas tendo diâmetros menores que 30 μm , enquanto a área superficial obtida foi de 1,19 m^2/g e a densidade real foi de 3,01 g/cm^3 . O cimento pré-hidratado apresenta um consumo das fases anidras do cimento – sobretudo alita e C_3A – bem como maior formação das fases hidratadas, sobretudo portlandita e C-S-H. Quanto às características físicas das partículas, o pré-hidratado apresenta curva granulométrica e densidade real (2,99 g/cm^3) semelhante ao cimento anidro, enquanto a área superficial específica ao longo dos períodos de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas) é significativamente alterada (por volta de 2 m^2/g). Essa característica tem implicações práticas importantes, uma vez que influencia a cinética de hidratação ao fornecer mais espaço para a precipitação de novos hidratos após adição do cimento anidro restante.

3.2 CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

Na Figura 4 são apresentados, respectivamente, o fluxo de calor (a) e o calor acumulado (b) em função do tempo de pré-hidratação. Importante ressaltar que todos os resultados apresentados são apresentados pela quantidade total de cimento (pré-hidratado + anidro). O principal efeito da inclusão do pré-hidratado na cinética de hidratação das pastas foi a antecipação do período de aceleração. Este efeito é mais pronunciado à medida que a duração da pré-hidratação aumenta. Assim, com 2 horas de pré-hidratação, a cinética de hidratação muda muito pouco em relação à suspensão de referência, enquanto a antecipação das reações é muito mais evidente com um período de pré-hidratação de 6 horas.

Figura 1: Fluxo de calor (a) e calor acumulado (b) das suspensões com parcial presença de pré-hidratado em função do tempo de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas).



Sabe-se que a força iônica do meio após a pré-hidratação em suspensão impacta fortemente a cinética de hidratação do cimento Portland (GARRAULT; NONAT, 2001). O mecanismo envolvido nessa antecipação é a alteração da cinética de dissolução do cimento anidro adicionado devido à maior força iônica no meio, causada pela pré-hidratação. Em soluções altamente insaturadas, a energia de superfície entre a solução e as partículas é alta, o que permite a formação de *pits* na superfície das partículas, acelerando a taxa de dissolução. Com o tempo, a solução se torna menos insaturada, a energia de superfície é menor e o mecanismo de dissolução muda para o *step retreat* na rugosidade pré-existente da superfície da partícula. Essa transição ocorre próxima à concentração de saturação de hidróxido de cálcio (JUILLAND et al., 2010). A pré-hidratação acelera esse processo, de modo que a concentração de íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- e silicatos ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) é maior nas pastas com pré-hidrato do que naquelas com apenas cimento anidro. Após a sobressaturação de Ca^{2+} , inicia-se o período de aceleração. Nessa fase, a liberação de calor atinge seu

máximo, uma vez que ocorre a maior parte da precipitação de portlandita e C-S-H ao redor das partículas, cujo início e intensidade dependem da quantidade de calor previamente liberado (THOMAS, 2007).

Considerando o calor acumulado, a diferença entre as pastas com anidro e com pré-hidratado apresenta duas fases: uma com maiores níveis de diferença em favor das composições com pré-hidratados (nas primeiras 16 horas de hidratação) e outra com uma diferença levemente negativa no período restante. Nessa primeira fase, no entanto, as diferenças são maiores com o aumento do período de pré-hidratação, o que demonstra que a pré-hidratação, e a modificação da área superficial das partículas influencia na cinética de reação pelo fenômeno da nucleação (GARRAULT-GAUFFINET; NONAT, 1999). Além disso, a pré-hidratação produz nano-partículas de C-S-H em suspensão que funcionam como pontos de nucleação (WANG et al., 2020). Por outro lado, o calor acumulado ao final da análise demonstra que não há impeditivo, quanto à reação química, para a inclusão de pré-hidratado nos diversos processos industriais.

4 CONCLUSÃO

Ao contrário do obtido por Stoian (2005), neste trabalho a adição de partículas pré-hidratadas obtidas em meio líquido antecipou as reações de hidratação de pastas contendo cimento Portland. Isso ocorreu porque neste caso a força iônica no meio líquido foi completamente alterada devido à metodologia adotada, com alto teor de pré-hidratado (50%) e utilizando-se da totalidade da água de mistura para o processo de hidratação, acelerando a dissolução do cimento anidro adicionado, bem como a posterior formação de hidratos. Além disso, esse processo também favorece a formação de C-S-H em suspensão, semelhantes aos produzidos C-S-H seeds, que aceleram a reação da pasta como um todo pelo fenômeno de nucleação. Essa dinâmica, somada à maior área superficial obtida ao longo do processo de pré-hidratação, também faz com que a aceleração da reação seja proporcional ao período de pré-hidratação.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho e ao IPT pela colaboração técnica no ensaio de FRX.

REFERÊNCIAS

- DUBINA, E. **The Phenomenon of Cement Ageing on Moist Air: Surface Chemistry, Mechanisms and Effects on Admixture Performance**. Universitätsbibliothek der TU München, , 2013.
- GARRAULT, S.; NONAT, A. Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8131–8138, 1 dez. 2001.
- GARRAULT-GAUFFINET, S.; NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3–4, p. 565–574, abr. 1999.
- JUILLAND, P. et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.
- MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 286–291, jan. 2015.
- OLIVEIRA, A. **Melhoria do processo Hatschek, por meio de tratamento de dados históricos, para fabricação de telhas onduladas**. Universidade de São Paulo (USP), , 2010.
- SCHMIDT, G. et al. Characterization of the ageing behaviour of premixed dry mortars and its effect on their workability properties. **ZKG International**, v. 60, n. 6, p. 94–103, 2007.
- SILVA, D. O. F. et al. Reuse of fines from ready-mix concrete washing slurries. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 155, p. 104653, 1 abr. 2020.
- STOIAN, J. et al. New insights into the prehydration of cement and its mitigation. **Cement and Concrete Research**, v. 70, p. 94–103, abr. 2015.
- THEISEN, K.; JOHANSEN, V. Prehydration and Strength Development of Portland Cement. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 54, n. 9, p. 787–789, 791, 1 set. 1975.
- THOMAS, J. J. A New Approach to Modeling the Nucleation and Growth Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 10, p. 3282–3288, 1 out. 2007.
- TOPÇU, İ. B.; ŞENGEL, H. S. Early strength gain of mortar with prehydration of the cements. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 37, n. 1, p. 125–130, 1 jan. 2010.
- VEKTARIS, B.; KAZILIŪNAS, A.; STRIŪGIENĖ, I. Ageing of Dry Cement Mixes for Finishing Purposes. **Materials Science**, v. 19, n. 3, 20 set. 2013.
- WANG, F. et al. The acceleration mechanism of nano-C-S-H particles on OPC hydration. **Construction and Building Materials**, v. 249, p. 118734, 20 jul. 2020.