

Acompanhamento das alterações viscoelásticas nas composições com diferentes cimentos a partir da análise combinada de calorimetria, reometria oscilatória e DRX in situ

Monitoring of viscoelastic changes in compositions with different cements based on combined analysis of calorimetry, oscillatory rheometry and in situ XRD

José Augusto Ferreira Sales de Mesquita

Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | jose.mesquita@lme.pcc.usp.br

Marcel Hark Maciel

Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | marcel.maciel@lme.pcc.usp.br

Thiago Ricardo Santos Nobre;

Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | Thiago.nobre@lme.pcc.usp.br

Roberto Cesar de Oliveira Romano;

Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | cesar.romano@lme.pcc.usp.br

Rafael Giuliano Pileggi

Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | Rafael.pileggi@lme.pcc.usp.br

RESUMO

A potencialização do efeito do cimento nos materiais cimentícios é uma estratégia que possibilita a diminuição do impacto ambiental no setor de construção civil. Esse estudo propõe a combinação de dois tipos de cimento Portland visando melhorar o seu desempenho em relação aos cimentos puros. Nesta primeira etapa da pesquisa o objetivo foi monitorar o impacto da combinação dos cimentos no processo de endurecimento das pastas, utilizando uma abordagem físico-química. A contribuição química do processo foi determinada através da calorimetria de condução isotérmica e difração de raios X in situ, enquanto a contribuição física da transição do estado fluido para o sólido foi monitorada por reometria oscilatória, com foco na evolução do módulo de armazenamento elástico (G'). Os resultados mostraram que as diferenças entre as características dos cimentos afetaram de forma significativa o processo de endurecimento, seja pela formação de mais hidratos ou pelo aumento das forças de aglomeração.

Palavras-chave: Microcimento, CPV, reação química, DRX in situ, viscoelasticidade.

ABSTRACT

Enhancing the effectiveness of cement in compositions is a strategy that can help reduce the environmental impact in the construction sector. This study proposes combining two types of Portland cement to enhance the performance of the cement composition when compared to pure cements. In this initial stage of the research, our objective was to observe the impact of this cement combination on the paste hardening stage, employing a physical-chemical approach. The chemical contribution of the process was determined through isothermal conduction calorimetry and in situ X-ray diffraction, while the physical contribution related to the transition from the fluid state to an elastic solid state was monitored using oscillatory rheometry. We specifically focused on the evolution of the storage modulus elasticity (G'). The results revealed that the variations in cement characteristics affected the hardening process differently, either through the formation of hydrates or by the influence of agglomeration forces.

Keywords: Micro-cement, CPV, chemical reaction, in situ X-ray diffraction, viscoelasticity.

1 INTRODUÇÃO

A demanda ambiental da indústria do cimento Portland exige que sejam desenvolvidos cimentos com menores emissões de CO₂ por tonelada produzido, através da utilização de adições minerais e/ou composição de diferentes cimentos. A mistura de cimentos com diferentes características físico-químicas e mineralógicas pode potencializar o efeito do ligante composto em relação aos materiais puros. O ganho em potencial pode

ser obtido através de mecanismos físicos entre as partículas, por efeito do aumento da reatividade, ou por uma combinação entre eles. De modo geral, a combinação de adições de diferentes granulometrias possibilita um melhor empacotamento, contribuindo para a densificação da microestrutura, promovendo o efeito filler que, em certos casos, favorece o surgimento de pontos de nucleação e acelera a formação de novos hidratos (ARORA et al., 2018).

Essa abordagem permite a obtenção de composições mais ecoeficientes a partir da produção de materiais cimentícios com menor consumo de ligante para alcançar a mesma faixa de resistência. Para tanto, as propriedades físico-químicas e mineralógicas dos materiais puros e das composições resultantes devem ser consideradas. Desta forma, a primeira etapa de relevante importância na compreensão do potencial de utilização dessa estratégia é a avaliação dos efeitos dos ligantes ao longo do processo de endurecimento das composições.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o endurecimento das composições cimentícias tanto em termos físicos quanto químicos. A reação química será analisada por meio de calorimetria de condução isotérmica, enquanto a formação dos produtos hidratados será avaliada por difração de raios X *in situ*. Ao longo do processo de hidratação, a transição de um estado fluido viscoso para um estado sólido elástico será monitorada por reometria oscilatória, com foco na evolução do módulo de armazenamento elástico (G').

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Estudo propõe a utilização de dois tipos de cimento para otimizar o desempenho do ligante: um CPV, de acordo com a NBR – 16697, e um microcimento (MC) doado pela empresa Holcim, com maior quantidade de partículas mais finas, porém não comercializado no mercado.

A distribuição granulométrica das partículas foi determinada utilizando um granulômetro a laser Helos (Sympatec) com faixa de detecção de 0,1 a 350 μm . A área de superfície específica foi obtida por adsorção de N_2 a 77K, seguindo o método BET, utilizando um equipamento Belsorp Max da BEL Japan. Os cimentos foram pré-tratados sob vácuo a 10^{-2} kPa e 40°C durante 16h no equipamento BELPREP-vac II, também da BEL Japan. A densidade real foi determinada por picnometria utilizando gás He em um equipamento MVP 5DC Quantachrome, enquanto a composição química foi analisada por fluorescência de raios X (FRX) no equipamento PANalytical, modelo Minipal Cement, conforme as diretrizes da ISO/FDIS 29581-2:2009 "Cimento - Métodos de Teste - Parte 2: Análise química por fluorescência de raios X".

2.1. PROCEDIMENTO DE MISTURA

As pastas foram preparadas com uma relação água/sólidos de 0,40 em massa e, utilizando CPV como referência com substituição parcial de 20% e 50%, em volume por MC. Não foram utilizados aditivos nas composições para avaliar exclusivamente a interação xCPV-yMC (onde x e y são as proporções entre os ligantes). A água foi adicionada ao pó e aguardou-se 30 segundos para a molhagem das partículas. Em seguida, a mistura foi realizada em um equipamento de alta energia de cisalhamento, SpeedMixer – Hauschild, a 2.000 rpm por 3 minutos.

2.2. ANÁLISE COMBINADA DO PROCESSO DE ENDURECIMENTO

A avaliação do processo de endurecimento foi monitorada pelos ensaios de calorimetria de condução isotérmica, durante 48 horas (23°C), utilizando um calorímetro isotérmico modelo TAM Air da TA Instruments. A formação dos produtos hidratados foi determinada por difratometria de raios X *in situ* em um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean. As condições de operação foram: radiação $\text{CuK}\alpha$, passo $0,02^\circ$ (2θ), tempo do passo 100 s, escaneamento contínuo, fenda fixa 1° , tensão 40 kV e corrente 40 mA e um filme polimérico de *kapton*. A identificação dos compostos foi realizada com o auxílio computacional através do *software Panalytical X-Pert HighScore Plus* (versão 4.9), com base nos dados das fichas padrão fornecidas pelo COD (*Crystallography Open Database*). Por fim, o ensaio de reometria oscilatória foi realizado, aplicando o protocolo de varredura de tempo, mantendo a deformação constante em 10^{-4} e a frequência em 1 Hz durante 5 horas (utilizando um solventrap), em um reômetro HAAKE MARS 60, Haake e geometria do tipo placa-placa, à 23°C. A avaliação do endurecimento, utilizando os métodos descritos acima, foi realizada até 5 horas de hidratação.

3 RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

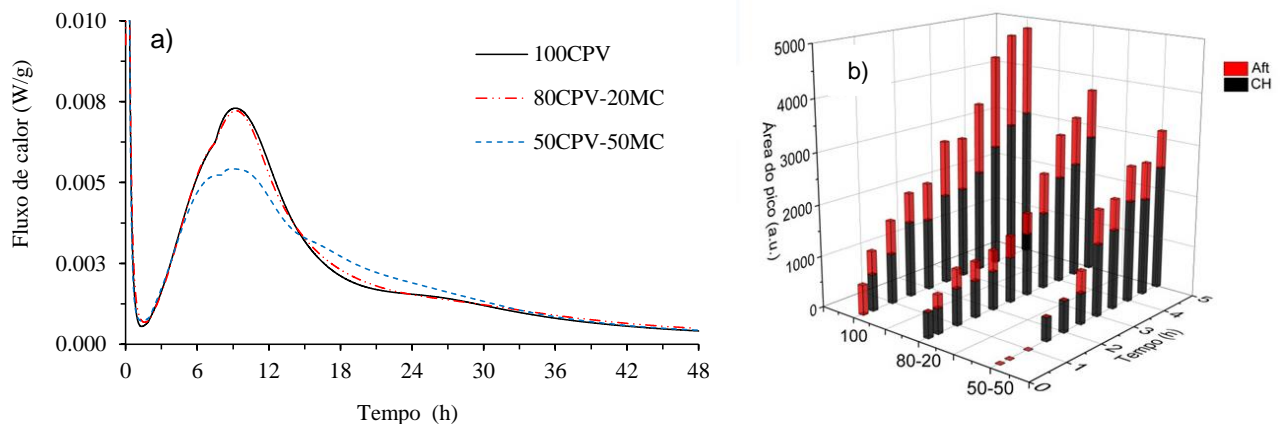
A amostra de microcimento (MC) apresenta um diâmetro médio de partículas de 1,41 μm , cerca de 6 vezes menor em comparação com o CPV que possui um diâmetro médio de 9,46 μm . Apesar disso, a densidade do MC, 2,95 g/cm^3 , ficou próxima do CPV (3,09 g/cm^3). A área superficial específica (ASE) do MC (4,06 m^2/g) é aproximadamente 3 vezes maior do que a do CPV (1,26 m^2/g). A elevada ASE tem um impacto direto na

demanda de água durante o processo de mistura, uma vez que maior área superficial implica em maior necessidade de água para recobrir as partículas e afastá-las durante mistura. Quanto à composição química, a análise por fluorescência de raios X revelou um alto teor de SiO_2 e um baixo teor de CaO ¹ no MC, correspondendo a 30,7% e 42,2%, respectivamente. Isso resulta em uma relação Si/Ca quase duas vezes maior em comparação com o CPV convencional, que, em muitos casos, pode influenciar na formação do C-S-H. Porém, não é a única variável de impacto no processo de endurecimento, pois depende da cristalinidade dos materiais para afetar na reação química.”

3.2 CALOR LIBERADO DURANTE A REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO E PROPRIEDADES REOLÓGICAS

No processo de consolidação de produtos cimentícios existem dois fatores distintos, porém complementares: interação física das forças de aglomeração e reação química. Em um primeiro momento, para avaliar tanto a cinética de reação quanto os produtos hidratados formados, são apresentados os resultados do ensaio de calorimetria de condução isotérmica, Figura 1a, juntamente com a DRX in situ, Figura 1b.

Figura 1 a) Fluxo do calor liberado durante a reação química. b) Monitoramento da evolução da formação de etringita (Aft) e portlandita (CH) desde o início da hidratação até 5 horas de idade, por DRX in situ.



A utilização de até 20% de microcimento não afetou o fluxo de calor da reação nem a intensidade dos picos. No entanto, aumentando o teor de MC para 50% da composição, apesar de não afetar os períodos de dissolução e indução, resultou na diminuição da intensidade do pico relacionado à aceleração da reação de formação de CH e C-S-H (período de aceleração).

No MC a intensificação da formação dos produtos hidratados tende a ocorrer de maneira mais lenta nas primeiras horas de hidratação. No entanto, como esperado para esse tipo de material, é possível observar um aumento no calor durante o período de desaceleração, indicando a intensificação da reação dos aluminatos (WANG; SCRIVENER, 1995).

É importante destacar que, apesar de não ser possível detectar alteração no fluxo de calor, a natureza dos produtos hidratados nas primeiras 5 horas de hidratação, avaliada por difratometria de raios X, é significativamente afetada (MATOS et al., 2022). À medida que é adicionado o MC, a formação de etringita (Aft) e de CH tende a acontecer de maneira mais lenta, indicando um retardo de cerca de 1,5 horas para a detecção de CH (no caso da detecção da Aft, esse retardo foi ainda maior, 2,5 horas).

Essa é uma informação relevante e importante para uma análise combinada e complementar: apesar de não ser possível detectar alterações no calor de hidratação nas 5 primeiras horas, período de avaliação reológica, a formação dos hidratos foi alterada de maneira significativa. É importante destacar que a transição da pasta cimentícia de fluido-viscoso para sólido-elástico é governada pelas características físico-químicas dos materiais empregados. Desta forma, para avaliar a componente física do processo de consolidação, foi realizado ensaio de reometria oscilatória.

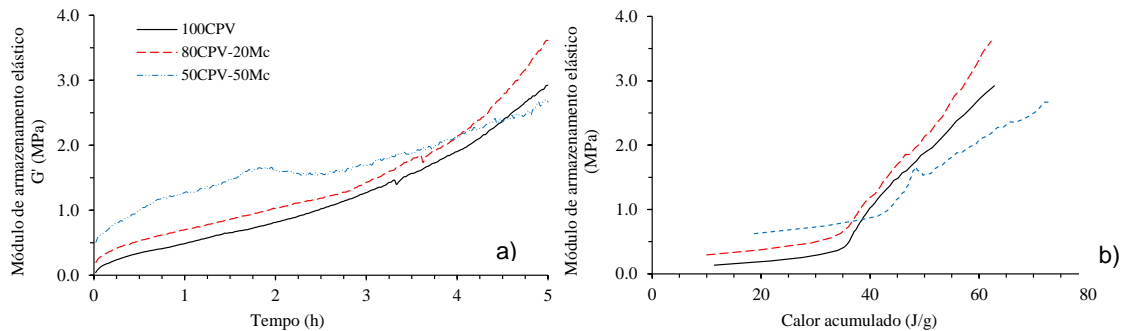
A metodologia aplicada permite avaliar o módulo de armazenamento elástico da composição cimentícia (G') de forma contínua, sem que ocorra o rompimento da microestrutura em formação. O aumento do G' é um indicativo da intensidade de aglomeração e, posteriormente, das pontes de ligação durante o endurecimento da composição cimentícia. Quanto maior, ou mais intensa a componente G' , mais rápido é, na suspensão a transição viscoelástica do líquido para o sólido, ou seja, maior a rigidez microestrutural da pasta. Na Figura

¹ Considerando o valor obtido para ligantes comercializados no Brasil

2a, é apresentado o aumento do G' para as composições propostas, enquanto na Figura 2b é apresentada a correlação entre o calor acumulado e o G' .

À medida que ocorre o acréscimo no teor de MC há um aumento da intensidade do G' ao longo do processo de hidratação: a maior quantidade de partículas mais finas e maior ASE do MC diminui a distância de separação entre as partículas (ROMANO et al., 2013), intensificando as forças de atração entre elas e o aumento mais acentuado endurecimento.

Figura 2 a) Relação entre G' e o tempo de avaliação e b) correlação entre G' e calor acumulado durante as primeiras 5 horas de avaliação



Ao correlacionar o G' com o calor acumulado no mesmo período é possível observar que para atingir o mesmo grau de rigidez microestrutural (aglomeração + ligação), houve necessidade de maior intensidade de reação do cimento, indicando que o uso do MC potencializa a contribuição física do processo de endurecimento.

4 CONCLUSÃO

A avaliação do processo de endurecimento aplicando uma análise combinada entre calorimetria, reometria oscilatória e DRX in situ permitiu compreender as principais alterações nas pastas formuladas com misturas de cimentos de diferentes características físico-químicas e mineralógicas.

A correta caracterização dos materiais puros auxiliou na compreensão do impacto do uso dos diferentes ligantes no ganho de consistência das pastas.

A utilização de maior quantidade de microcimento em substituição ao CPV, resultou em retardo na formação de portlandita e etringita, diminuindo a intensidade da contribuição química do processo de endurecimento. Essa avaliação foi possível pela utilização de DRX in situ para o monitoramento dos compostos hidratados, visto que o fluxo de calor quantificado por calorimetria isotérmica não indicou alterações consideráveis até 5 horas de avaliação.

Por outro lado, a maior quantidade de partículas mais finas e a maior área superficial específica do MC impactou de forma decisiva no ganho de consistência das pastas, indicando que apesar de menor contribuição da reação, o endurecimento ocorreu mais rápido por fenômenos físicos, acentuando as forças de aglomeração das partículas.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) e ao Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência (LME-POLI-USP) pelo apoio no desenvolvimento dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

- ARORA, A. et al. Microstructural packing- and rheology-based binder selection and characterization for Ultra-high Performance Concrete (UHPC). **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 179–190, 1 jan. 2018.
- MATOS, P. R. et al. In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 162, p. 106988, 1 dez. 2022.
- ROMANO, R. C. DE O. et al. Evaluation of Transition from Fluid to Elastic Solid of Cementitious Pastes with Bauxite Residue Using Oscillation Rheometry and Isothermal Calorimetry. **Applied Rheology**, v. 23, n. 2, 1 abr. 2013.
- WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 3, p. 561–571, 1 abr. 1995.