AVALIAÇÃO CALORIMÉTRICA DE PASTAS CIMENTÍCIAS COM GIPSITA DESIDRATADA E ADITIVO ESTABILIZADOR DE HIDRATAÇÃO

Isothermal calorimetric evaluation of cementitious pastes with calcium hemihydrate and hydration stabilizing admixture

Leonardo Marquezan
UFRGS | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | leomarquezan@outlook.com

Aldo Leonel Temp
UNIPAMPA | Alegrete, Rio Grande do Sul | aldotemp@unipampa.edu.br

Ana Paula Kirchheim
UFRGS | Porto Alegre, Rio Grande do Sul | anapaula.k@gmail.com

RESUMO

A presença do hemidrato de cálcio no cimento Portland modifica as propriedades reológicas dos compostos cimentícios, influencia as reações de hidratação das fases do clínquer e pode afetar as propriedades mecânicas dos compósitos. Por sua vez, a crescente utilização de aditivos químicos para controlar as reações de hidratação de argamassas e de concretos também afeta as propriedades reológicas e a cinética das reações de hidratação do cimento, em especial das fases dos aluminatos. Entretanto, nota-se na literatura que ainda não foram desenvolvidos estudos que investiguem a atuação conjunta desses fatores em matrizes de cimento Portland, sendo assim, esta pesquisa tem como objetivo avaliar o comportamento térmico de pastas de cimento, produzidas com gipsita desidratada e/ou diferentes teores de aditivo estabilizador de hidratação (AEH), a fim de identificar os impactos que cada variável pode causar ao fluxo de calor da matriz cimentícia. Ao final, notou-se que o hemidrato promove uma maior liberação de calor nas primeiras horas de hidratação, contudo, tanto a presença deste quanto a do AEH, retarda e amplia a o período de indução dos compósitos. Além disso, constatou-se também que sistemas produzidos com hemidrato e AEH apresentam menos calor acumulado que os com gipsita.

Palavras-chave: Hemidrato; Gipsita; Aditivo estabilizador de hidratação; Calorimetria isotérmica.

ABSTRACT

The presence of calcium sulfate hemihydrate in Portland cement modifies the rheological properties of the cementitious materials, influences the hydration reactions of the clinker phases, and affects the mechanical properties of the composites. Also, the increasing use of chemical admixtures to control the hydration reactions in mortars and concretes affects the rheological properties and the kinetics of hydration reactions in cement, especially in the aluminate phases. However, it hasn't been finding in the literature studies that developed investigations about the action of these factors combined in Portland cement matrices. Therefore, this research aims to evaluate the thermal behavior of cement pastes produced with dehydrated gypsum and different contents of hydration stabilizing admixture (HS) to identify the impacts that the variables can cause on the heat flux of the cementitious matrix. The results show that hemihydrate promotes a greater heat release in the first hours of hydration than gypsum. However, both the presence of hemihydrate and the HS delay and extend the induction period of the composites. Furthermore, results also presented that systems produced with hemihydrate and HS show less accumulated heat than those with gypsum.

Keywords: Hemihydrate; gypsum; Hydration stabilizing admixture; Isothermal calorimetry.

1 INTRODUÇÃO

Sob condições de elevado ritmo de produção de cimento Portland (CP), o processo de moagem dos componentes do cimento provoca um aumento da temperatura interna do moinho que pode resultar na desidratação, total ou parcial, da gipsita (Mardani-Aghabaglou et al., 2021). A desidratação do sulfato de cálcio di-hidratado, e consequente transformação deste componente em hemidrato, ocorre quando esse composto é exposto a temperaturas na faixa de 100 °C à 140 ºC, ocasionando a retirada de 75% da água quimicamente ligada à estrutura molecular do sulfato de cálcio, conforme a Equação 1 (Barbosa *et al*., 2014). Essa desidratação influencia a solubilidade e a taxa de dissolução do sulfato de cálcio em materiais

cimentícios, ocasionando o fenômeno da falsa pega e modificando a cinética das reações de hidratação do CP, em especial das fases aluminatos (Bensted, 1982; Mota *et al.*, 2020).

$$CaSO_4.2H_2O \xrightarrow{\sim 130\,^{\circ}C} CaSO_4.0{,}5H_2O \quad (1)$$

Por sua vez, avaliando a produção e o consumo de materiais cimentícios, nota-se, cada vez mais, a inclusão de aditivos químicos a fim de modificar as propriedades em estado fresco e endurecido desses compósitos. Nesse contexto, os aditivos estabilizadores de hidratação (AEH), os quais têm finalidade de aumentar o tempo de trabalhabilidade da mistura cimentícia e são amplamente utilizados em concretos e, especialmente, em argamassas a fim de prolongar o tempo de utilização desses compósitos, são substâncias aquosas, compostas principalmente por sais ácidos hidrocarboxilados e carboidratos, que, assim como o hemidrato de cálcio, influenciam a cinética das reações de hidratação dos aluminatos tricálcicos do clínquer (Isaia, 2011; Berodier *et al.*, 2019).

Desse modo, é possível supor que, quando o AEH é adicionado a uma mistura onde o CP possui hemidrato de cálcio, ocorram mudanças no comportamento das reações de hidratação das fases do cimento, em especial dos aluminatos. Visto que estas interações ainda foram pouco exploradas por pesquisas anteriores, o presente estudo tem o objetivo de avaliar o comportamento de pastas cimentícias, compostas por CP desidratado e diferentes teores de AEH, por meio de calorimetria isotérmica, a fim de identificar os efeitos dessas combinações na curva de hidratação dos compósitos ao longo do tempo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção das pastas, foi utilizado um CP II-F 40 (ABNT, 2018) disponibilizado a granel por uma empresa da região Sul. O ligante foi caracterizado em laboratório e as propriedades físicas são apresentadas na Tabela 1. O AEH, isento de cloretos e destinado ao controle das reações de hidratação do cimento, foi fornecido por uma empresa da região Sudeste e manipulado de acordo com as orientações do fabricante.

Tabela 1: Caracterização física do ligante

Propriedade	Valor característico
Massa específica (g/cm³)	3,07 ± 0,02
Massa unitária (g/cm³)	0,81 ± 0,02
Área superficial (m²/g)	3683,00
$D_{médio}$ (µm)	13,51 ± 0,20
D_{10} (µm)	2,02 ± 0,05
D_{50} (µm)	10,63 ± 0,15
D_{90} (µm)	27,70 ± 0,69

A fim de desidratar a gipsita presente no CP II-F 40, formando hemidrato de cálcio, o cimento foi aquecido, em laboratório, por meio do uso de uma mufla. Dentro de formas metálicas, amostras com 3 kg de CP II-F 40 foram submetidas à temperatura de 130 °C por um período de 120 minutos, conforme indicado na literatura (Bensted, 1983; Mota e*t al.*, 2020; Strydom e Potgieter, 2022).

As pastas de cimentícias foram moldadas com relação água/cimento fixa de 0,33, determinada através de uma análise prévia de exsudação. O AEH foi adicionado aos compósitos em relação à massa de ligante em três teores: 0%, 0,6% e 1,2%. Ao todo, foram propostos 6 sistemas de análise apresentados na (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

Tabela 2: Sistemas propostos

Sistema	Aglomerante	Ativadores
SG0	CP II-F 40	Água
SG1	CP II-F 40	Água + 0,6% AEH
SG2	CP II-F 40	Água + 1,2% AEH
SH0	CP II-F 40 desidratado	Água
SH1	CP II-F 40 desidratado	Água + 0,6% AEH
SH2	CP II-F 40 desidratado	Água + 1,2% AEH

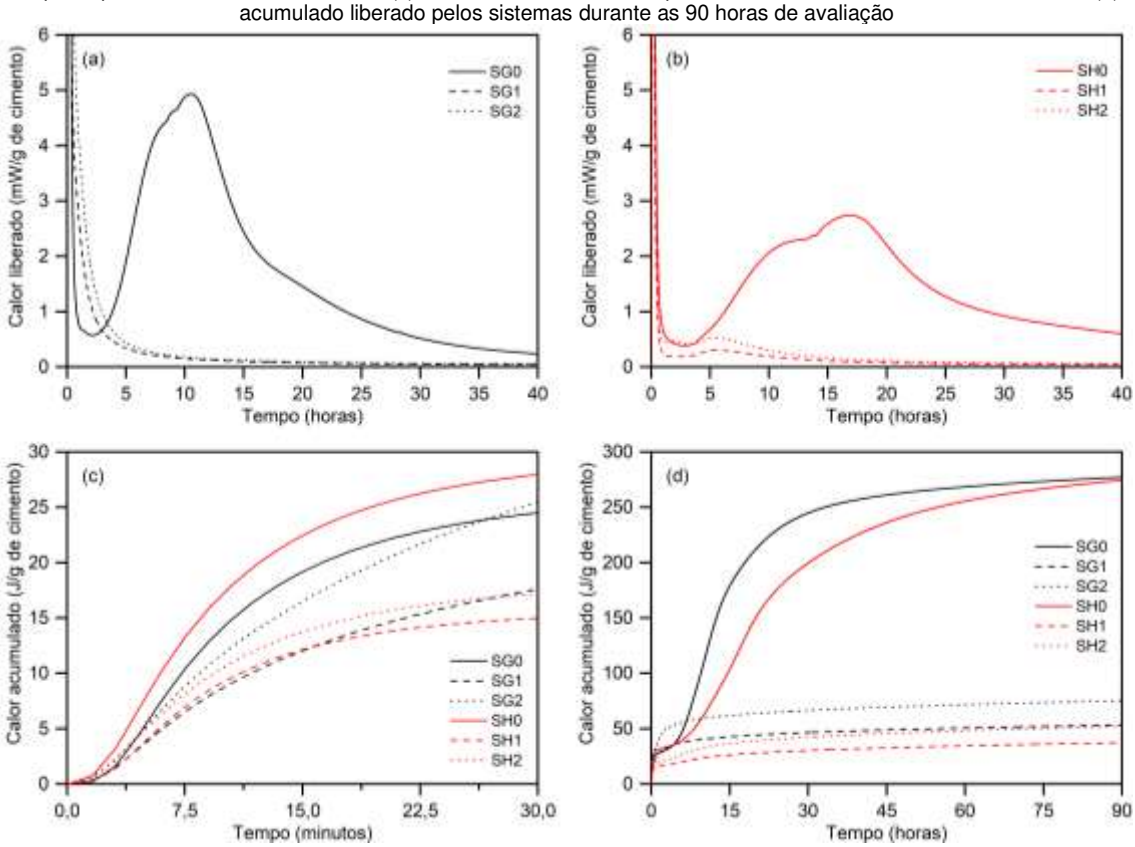
Para monitorar o calor liberado pelos compósitos ao longo do processo de hidratação, utilizou-se um calorímetro isotérmico da marca TA Instrumets, modelo TAM AIR 8-channel. Produzidas a partir da mistura de 50g do material ligante, o preparo das amostras, descrito a seguir, adotou os parâmetros sugeridos por Scrivener (2016) e utilizados por Andrade Neto *et al.* (2022). Primeiramente, a mistura das pastas sucedeu-se de maneira manual por 30 s. Após 20 s de repouso, a pasta foi então misturada com o emprego de um misturador mecânico de alta rotação (1600 rpm) por um período de 60 s. Ao final do processo,

aproximadamente 6 g de pasta foram colocadas em ampolas de 20 mL e monitoras por um período de 90h. A temperatura de 22 °C foi adotada como parâmetro de estabilização para a análise.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as curvas do fluxo de calor liberado e de acumulado das pastas cimentícias, ao longo do tempo de avaliação. Os sistemas formados por gipsita e AEH (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**a) resultaram curvas distintas devido a incorporação do aditivo. Enquanto o sistema SG0 apresentou fases e picos bem definidos, os sistemas SG1 e SG2, com exceção do pico de dissolução inicial, não evidenciaram picos de hidratação, e demonstraram um comportamento, possivelmente de indução, que se manteve ao longo de todo o período de avaliação. Esse padrão também fora observado por Antoniazzi *et al*. (2020) e sugere que o tempo de avaliação tenha sido curto.

Figura 1: Fluxo de calor das pastas cimentícias ao longo do tempo: (a) calor liberado pelas pastas com gipsita e AEH; (b) calor liberado pelas pastas com hemidrato e AEH; (c) calor acumulado liberado pelos sistemas no intervalo de 0-30 minutos; (d) calor acumulado liberado pelos sistemas durante as 90 horas de avaliação



Segundo Lothenbach *et al*. (2011), as adições de materiais suplementares aos cimentos provocam efeitos na cinética das reações de hidratação. No caso do CP II-F, a adição de fíler calcário (de 10% a 25%) promove o chamado efeito "fíler", que estimula a nucleação do C-S-H, aumentando a taxa de reação da alita e a quantidade de sulfato adsorvido, e aumenta a taxa de precipitação de C-S-H e, consequentemente, acelera a ocorrência do pico de hidratação do C_3S e a formação de etringita (Zunino e Scrivener, 2019). Nesse contexto, nota-se que a hidratação das fases dos aluminatos tem sensibilidade aos efeitos da nucleação e a celeridade da formação de etringita pode justificar o aumento do fluxo de calor, no segundo pico do sistema SG0, ocorrido no tempo de 11 horas. Esse fenômeno também fora observado por Agostinho *et al*. (2020).

Os sistemas formados por hemidrato e AEH (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**b) também apresentaram comportamentos diferentes devido a presença de AEH. Apesar de bem definida, a curva calorimétrica do sistema SH0 demonstra, através dos picos de hidratação, que as reações foram retardadas, comparado as do sistema SG0. Esse comportamento deve estar ligado a atuação do hemidrato e também fora observado por Andrade Neto *el al*. (2022). De forma geral, o calor liberado nos estágios posteriores ao período inicial foi menor nesses sistemas.

Diferente dos sistemas SG1 e SG2, os sistemas compostos por hemidrato e AEH apresentaram um pequeno pico de calor após o período inicial, antes de entrar no aparente estado de latência que se estendeu até as

90 h. Ensaios complementares estão sendo realizados para a identificação dos compostos formados nos picos ocorridos entre 4 h e 7 h, nos sistemas SH1 e SH2, respectivamente.

Analisando a Figura 1c**Erro! Fonte de referência não encontrada.**, no intervalo de 0 a 30 minutos, fica evidente que o sistema SH0 liberou mais energia acumulada que os outros, possivelmente devido a reação exotérmica de solubilização do hemidrato. Contudo, ao final das 90 horas de avaliação (Figura 1d), nota-se que a liberação acumulada de calor dos sistemas com gipsita e com hemidrato (sem AEH) foi bem próxima, assim como relatado no estudo de Andrade Neto *et al*. (2022).

Ainda, avaliando a liberação de calor acumulada dos demais sistemas, com adição de AEH, ao longo de 90h, observa-se que logo após o período inicial de hidratação, aproximadamente no intervalo próximo a 5 h, ocorreu uma estabilização da curva de liberação de calor acumulado que se estendeu até o final da avaliação. Por fim, ressalta-se que a presença do AEH reduziu muito o calor total liberado pelos sistemas e, de forma geral, os sistemas formados por hemidrato e AEH apresentaram muito menos calor acumulado que os demais.

4 CONCLUSÃO

As análises calorimétricas demonstram que pastas de CP, com sulfato de cálcio na forma de hemidrato, liberam mais calor nas primeiras horas de hidratação, contudo apresentam um fluxo de calor inferior aos sistemas com gipsita. Tanto o hemidrato quanto o AEH retardaram a ocorrência e ampliaram o tempo de indução das misturas. A adição de AEH reduziu o fluxo e o calor liberado e acumulado ao longo do processo de hidratação das pastas e, mesmo com avaliação de 90 horas, não foi possível observar picos de hidratação nas curvas de calorimetria dos sistemas com gipsita.

De modo geral, destaca-se que os sistemas formados por hemidrato e AEH liberam menos calor que os formados por gipsita. Além disso, esses também apresentam um pequeno pico de liberação de calor, após o pico de dissolução inicial, que não fora observado nos sistemas com gipsita. Análises complementares estão sendo realizadas para complementar o entendimento.

5 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro, 2018.

AGOSTINHO, L. B. et al. Análise calorimétrica de pastas de cimento Portland contendo polímero superabsorvente (SAP) e nanopartículas de sílica (NS). **Matéria**, v. 25, 2020.

ANDRADE NETO, J. S. et al. The role of sodium and sulfate sources on the rheology and hydration of C3A polymorphs. **Cement and Concrete Research**, v. 151, 2022.

ANTONIAZZI, J. P.; MOHAMAD, G.; CASALI, J. M. Influence of cement type, air-entrained admixture and hydration stabilizing admixture on mortars setting time. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 14, 2020.

BARBOSA, A. A.; FERRAZ, A. V.; SANTOS, G. A. Caracterização química, mecânica e morfológica do gesso β obtido do pólo do Araripe. **Cerâmica**, v. 60, 2014.

BENSTED, J. Effects of the clinker-gypsum grinding temperature upon early hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 3, 1982.

BERODIER, E. et al. Robust production of sustainable concrete through the use of admixtures and in-transit concrete management systems. **Cement and Concrete Composites**, v. 101, 2019.

ISAIA, G. C. et al. (Ed.). **Concreto: ciência e tecnologia**. 1st ed. São Paulo: IBRACON, 2011.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R.D. Supplementary Cementitious Materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, 2011.

MARDANI-AGHABAGLOU, A.; FELEKOGLU, B.; RAMYAR, K. Effect of false set related anomalies on rheological properties of cement paste mixtures in the presence of high range water reducing admixture. **Structural Concrete**, v. 22, n. 1, 2021.

MOTA, R. M. et al. Effects of storage temperature and time on false setting behavior of CPI-S Portland cement. **Cerâmica**, v. 66, 2020.

SCRIVENER, K. et al. (Ed.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton, FL, USA: Crc Press, 2016.

STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling. **Thermochimica Acta**, v. 332, n. 1999, 2022.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 126, 2019.