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 demostraram 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 Dv50 dentro da faixa de 10-15 µm), 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**
Composição química (%)			***Composição mineralógica (%)***		
SiO_2	20.78	19.42	C_3S M1	44.2	27.7
Al_2O_3	4.92	4.20	C_3S M3	16.1	25.1
Fe_2O_3	4.13	3.74	**C_3S Total**	60.3	52.8
CaO	63.99	60.24	β-C_2S	22.6	19.8
MgO	0.51	6.59	α'$_H$ C_2S	0.3	3.0
SO_3	1.38	1.58	**C_2S Total**	22.9	22.8
K_2O	0.68	0.24	C_3A cúbico	3.0	1.0
Na_2O	0.13	0.09	C_3A ortorrômbico	0.6	0.8
P_2O_5	0.17	0.81	**C_3A Total**	3.7	1.8
TiO_2	0.27	0.52	C_4AF	10.1	14.8
Mn_2O_3	0.16	0.20	Cal livre	0.7	0.1
SrO	0.25	0.79	Periclásio	-	6.4
ZrO_2	0.10	0.25	Outros[(a)]	2.8	1.2
Perda ao Fogo (1000°C)	2.46	1.26	*Rwp (%)*	11.5	9.2

[(a)] Portlandita, Aphitalita, Goergeyita e Syngenita

Os clínqueres foram misturados com sulfato de cálcio dihidratado P.A. ($CaSO_4.2H_2O$, 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 $SO_{3\,total}$. 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. (Na_2HPO_4, marca NEON, pureza de 99%). Foram avaliadas pastas sem adição de P_2O_5 (contendo apenas o P_2O_5 do clínquer) e pastas contendo 0,30%, 0,60%, 0,9% e 1,20% de P_2O_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 P_2O_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 P_2O_5.

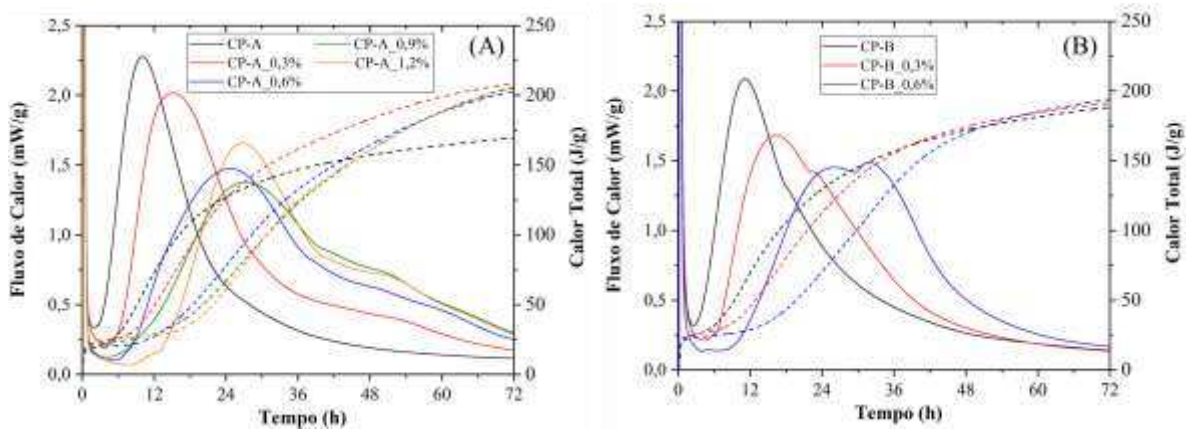
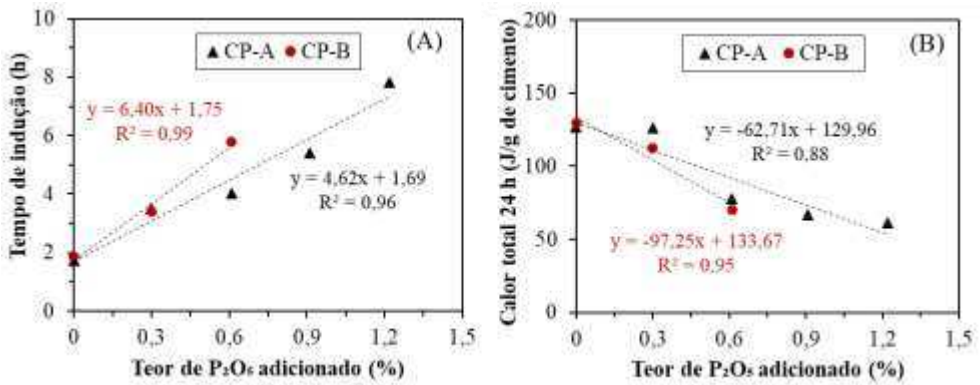


Figura 2: (A) Tempo de indução e (B) calor total liberado após 24 horas das pastas com diferentes teores de P_2O_5



Observa-se que, para os dois clínqueres, quanto maior o teor de P_2O_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 P_2O_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 acrescimento 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 tendencias 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 P2O5 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.