Polimorfismo e Reatividade do C_3S

Polymorphism and Reactivity of C_3S

Luciana Carvalho Queiroz
UFPA | Belém, PA | lucianaqueiroz@ufpa.br

Ana Paula Kirchheim
UFRGS | Porto Alegre, RS | anapaula.k@gmail.com

Carlos Pérez Bergmann
UFRGS | Porto Alegre, RS | bergmann@ufrgs.br

Resumo

O silicato tricálcico (C_3S) corresponde a principal fase do cimento Portland, sendo responsável pelas propriedades mecânicas nas primeiras idades e possui um total de sete polimorfos divididos em três sistemas cristalinos, sendo estes: triclínico (T1, T2 e T3), monoclínico (M1, M2 e M3) e romboédrico (R). Estudos sobre o polimorfismo do C_3S vem se desenvolvendo desde a década de 60 com uso de dopantes no processo de estabilização a temperatura ambiente. No entanto, ainda há divergências entre a reatividade dos polimorfos que são influenciados desde o processo de síntese (procedimento de mistura, temperatura e resfriamento) até o uso da técnica de dopagem. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a reatividade dos polimorfos do C_3S e sua influência nas propriedades finais. Foi realizado um estudo experimental com produção e estabilização de quatro dos sete polimorfos dopados com ZnO, MgO e TiO_2 nos teores de 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 8.0 e 10.0%, valores esses adotados devido ao crescente uso de adições, mineralizadores e coprocessamento do cimento. Os resultados indicam que a técnica de dopagem promoveu a estabilização dos polimorfos, estabilizando um ou dois na mesma fase e gerou uma transição nos sistemas cristalinos com o aumento do teor de dopante. Os polimorfos estabilizados foram T3, M1, M3 e R que apresentaram áreas superficiais diferentes variando entre 4.585 a 3.263 m²/g, para essa propriedade se observou que com o aumento do teor dopante houve um aumento na resistência superficial o que impactou no processo de moagem, bem como um aumento no tamanho médio do cristalito. Já na hidratação foi observado que o processo é afetado diretamente pelo tipo de dopante, para teores menores (0,5 e 1,0%) as fases dopadas com MgO (polimorfo estabilizado T3) apresentaram os melhores resultados quando comparadas a amostra de referência (T3) e as fases dopadas com ZnO (M1) e TiO_2 (T3). Para o C_3S dopado com MgO, apresentaram um desempenho melhor quando analisados os períodos de indução e aceleração no processo de hidratação, isso ocorre devido aos defeitos cristalinos gerados e as características da rede cristalina do MgO com alta simetria o que facilitaria a mobilidade iônica durante a formação do C-S-H. O efeito do ZnO, já conhecido pela literatura como um efeito retardador, possui uma estrutura cristalina hexagonal complexa e um processo de difusão anisotrópico, ou seja, a depender do direção cristalográfica que o C_3S apresenta o mecanismo de reação será mais rápido do que em outras direções. E o C_3S dopado com TiO_2, apresentou desempenho inferior, devido ao travamento do crescimento dos cristais de C_3S gerando menores espaços para o processo de difusão. Com o aumento do teor de dopante há uma redução de calor liberado nos períodos de indução e aceleração e um aumento no tempo de reação para todas as fases, sendo que a fase dopada com MgO continuou apresentando comportamento de hidratação e nas pastas dopadas com ZnO e TiO_2 há um comprometimento na reação de hidratação a partir do teor de 4.0%, sendo que para os teores de 8.0 e 10.0% não há indícios de hidratação, independente do polimorfo estabilizado, como justificava para esse comportamento, este trabalho apresenta como hipótese o efeito catalise promovido pelos dopantes com uma redução da energia de ativação no processo de hidratação e a formação da barreira física criada nas fases com teores excedentes, ou seja, aqueles que não entraram na estrutura cristalina do C_3S, reduzindo ou bloqueando a mobilidade iônica da reação de hidratação. Logo, dopante excedente que fica depositado na superfície do grão interage com a água formando uma camada protetora que impede a reação de hidratação, atuando como um veneno na superfície. Dessa forma, para cada fase há um limite de solubilidade sendo este de 4.0% para o ZnO e TiO_2 e 8.0% para o MgO. Por fim, a reatividade do C_3S sofre uma influência maior pela presença do íon dopante do que pelo polimorfo estabilizado.

Palavras-chave: C_3S; Polimorfismo; Reatividade; Dopante; Efeito Catalise.

ABSTRACT

Tricalcium silicate (C_3S) is the main phase in Portland cement and is responsible for the mechanical properties at the earliest ages. It has a total of seven polymorphs divided into three crystalline systems: triclinic (T1, T2, and T3), monoclinic (M1, M2, and M3), and rhombohedral (R). Studies into the polymorphism of C_3S have been underway since the 1960s, using dopants in the stabilization process at room temperature. However, there are still differences between the reactivity of polymorphs, which is influenced by the synthesis process (mixing procedure, temperature, and cooling) and the use of the doping technique. Therefore, the main aim of this thesis is to evaluate the reactivity of C_3S polymorphs and their influence on the final properties. An experimental study was carried out with the production and stabilization of four of the seven polymorphs doped with ZnO, MgO and, TiO_2 at contentes of 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 8.0 and, 10.0%. The results indicate that all the dopants influence the reactivity of C_3S in the anhydrous and hydrated state. Moreover, the reactivity of C_3S is directly influenced by the type and content of the dopant and not by the stabilized polymorph due to the catalytic effect of the dopant.

Keywords: C_3S; Polymorphism; Reactivity; Dopant; Catalytic effect.