Efeito da temperatura de cura na hidratação de cimentos LC^3

Curing temperature effect on LC^3 cement hydration

Lucas Goldenberg Py
Universidade Federal do Rio Grande do Sul | Porto Alegre, RS | lucasgpy@gmail.com

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

RESUMO

Este estudo investigou a influência da temperatura na hidratação do cimento LC^3 por meio de calorimetria isotérmica e análise termogravimétrica. Foram preparadas formulações contendo clínquer Portland, argila calcinada, fíler carbonático e sulfato de cálcio, com uma relação água/cimento de 0,50. A hidratação foi monitorada em temperaturas de 22°C, 30°C e 40°C. Os resultados indicaram que o aumento da temperatura acelerou significativamente a cinética de hidratação, reduzindo o tempo para a depleção de sulfatos em até 40 minutos por grau Celsius. A análise termogravimétrica revelou maior consumo de portlandita e intensificação da reação pozolânica nas primeiras horas, embora aos 28 dias a água quimicamente combinada tenha sido menor em temperaturas elevadas devido à conversão de etringita em carboaluminatos e alteração de algumas fases hidratadas menos estáveis a estas temperaturas. Tais conclusões destacam a importância do controle térmico na hidratação e desempenho dos cimentos LC^3.

Palavras-chave: Cimento LC^3, hidratação de cimento, calorimetria, temperatura de cura, análise térmica.

ABSTRACT

This study investigated the influence of temperature on LC^3 cement hydration using isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis. Formulations containing Portland clinker, calcined clay, limestone filler, and calcium sulfate were prepared with a water-to-cement ratio of 0.50. Hydration was monitored at curing temperatures of 22°C, 30°C, and 40°C. The results indicated that increasing temperature significantly accelerated hydration kinetics, reducing the time for sulfate depletion by up to 40 minutes per degree Celsius. Thermogravimetric analysis revealed higher portlandite consumption and intensified pozzolanic reaction in the early hours. However, after 28 days, chemically bound water was lower at higher temperatures due to the conversion of ettringite into carboaluminatos and changes on less stable aluminate phases. These findings highlight the importance of thermal control in the hydration and performance of LC^3 cements.

Keywords: LC^3, cement hydration, calorimetry, curing temperature, thermal analysis.

1 INTRODUÇÃO

O cimento ternário à base de calcário e argila calcinada (LC^3) representa um avanço revolucionário no campo dos materiais de construção sustentáveis. Ao substituir parcialmente o clínquer por argila calcinada e calcário, o LC^3 reduz significativamente as emissões de carbono, mantendo um desempenho mecânico comparável ao do Cimento Portland Comum (OPC) através da redução do fator clínquer em até 50% ou maior (Bernal et al. 2023; Py et al. 2024). O processo de hidratação do LC^3 é complexo e envolve a formação dos silicoaluminatos de cálcio hidratado (C-A-S-H), fases carboaluminatos, etringita, que contribuem para ganho positivo de resistência mecânica e durabilidade. A formação dos produtos de hidratação, bem como a taxa em que se formam são influenciados por vários fatores, incluindo a temperatura de cura e o tipo de fonte de sulfato de cálcio utilizado. O tipo de sulfato de cálcio desempenha papel fundamental no controle de hidratação do cimento através do controle da reatividade das fases aluminatos (Andrade Neto, De la Torre, e Kirchheim 2021).

O gesso di-hidratado ($CaSO_4.2H_2O$), comumente utilizado como fonte de sulfato de cálcio, retarda a hidratação do C_3A e promove a formação de etringita, melhorando a trabalhabilidade e prevenindo a pega instantânea. Por outro lado, em consequência da moagem do clínquer Portland com gesso e demais materiais cimentícios suplementares, e possível aumento de temperatura dentro do moinho, poderá ocorrer

a desidratação dessa fase resultando na formação do sulfato de cálcio hemi-hidratado ($CaSO_4.1/2H_2O$) (Scrivener, Snellings, e Lothenbach 2018).

A temperatura de cura é outro fator chave que afeta a hidratação dos cimentos. Temperaturas elevadas aceleram as taxas de reação das fases do clínquer e influenciam a estabilidade de produtos de hidratação, como etringita e portlandita. Compreender como as variações de temperatura interagem com diferentes fontes de sulfato de cálcio pode fornecer insights sobre a otimização das formulações do LC^3 para diversas condições ambientais.

Portanto, este estudo avaliou a influência de diferentes temperaturas de curas e o impacto na hidratação de cimento LC^3 com a utilização de uma fonte de argila calcinada de baixo teor de amorfo e uma fonte de sulfato de cálcio hemi-hidratado através de análises térmicas por calorimetria isotérmica e termogravimetria. Além disso, água combinada e conteúdo de portlandita foram quantificados para avaliar a hidratação e formação de fases hidratadas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo incluíram um clínquer Portland, um fíler carbonático, uma argila calcinada contendo, aproximadamente, 30% de caulinita e um sulfato de cálcio hemi-hidratado. As formulações de LC^3 foram preparadas misturando esses componentes em proporções fixas (55% de clínquer+sulfato de cálcio, 30% de argila calcinada e 15% de fíler calcário), mantendo uma relação constante água/cimento de 0,50. O teor total de SO_3, obtido pelo FRX dos materiais manteve-se fixo em 3%. O processo de hidratação foi avaliado sob temperaturas de cura de 22°C, 30°C e 40°C em 6, 24 horas e 28 dias, mantendo-os em estufa até a parada de hidratação por troca de solventes (Scrivener, Snellings, e Lothenbach 2018). A calorimetria isotérmica foi empregada para monitorar a evolução do calor durante a hidratação ao longo de 48 horas, enquanto a análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para quantificar a água quimicamente combinada e o conteúdo de portlandita. Além do sistema LC^3, no ensaio de calorimetria isotérmica foram analisados outros dois cimentos denominados LC^3_PQ, onde a argila calcinada foi substituída por pó de quartzo e outro OPC, o qual contemplou apenas o uso de clínquer e sulfato de cálcio

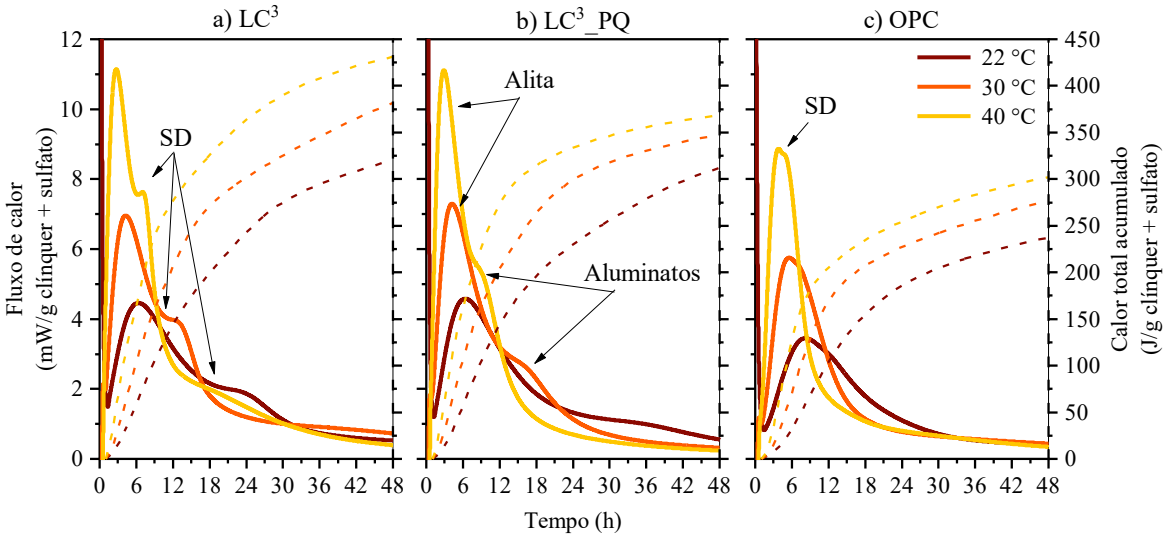
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta os resultados de calorimetria isotérmica das pastas LC^3, um sistema LC^3 com substituição de argila calcinada por pó de quartzo e um sistema puro contendo apenas clínquer e gipsita. É possível observar o elevado impacto da temperatura em relação a cinética de hidratação dos cimentos através do considerável aumento na taxa de fluxo de calor entre as diferentes temperaturas analisadas – na Fig. 1 (a) aos 22 °C teve sua taxa máxima de liberação de calor de 4,46 mW/g no ponto de hidratação da alita, enquanto aos 30 °C foi de 6,95 mW/g e aos 40 °C de 11,14 mW/g. Além disso, tais pontos sugerem aceleração da hidratação das fases anidras pelo deslocamento dos picos relacionados a hidratação dos silicatos, depleção de sulfatos (SD) e hidratação dos aluminatos. Por exemplo, o ponto máximo relacionado a hidratação da alita ocorreu, aproximadamente, às 2h42min, 4h18min e 6h24min para 40, 30 e 22 °C, respectivamente.

Ainda, quando analisados os pontos de depleção de sulfatos nos sistemas LC^3, a diferença de tempo em relação ao início da reação conforme ocorre o incremento da temperatura é ainda maior – enquanto aos 22 °C ela ocorre a, aproximadamente, 18 horas do início da reação, o acréscimo de 8 °C promove uma redução deste tempo em 8 horas, podendo chegar em até 12 horas caso a temperatura atinja os 40 °C. Em outras palavras, para cada aumento de 1 °C da temperatura neste ponto, acontece o deslocamento (aceleração da reação) do pico de depleção em, aproximadamente 40 minutos. Portanto, o impacto da temperatura em relação a cinética de hidratação é muito mais proeminente em relação ao esgotamento de sulfatos e hidratação dos aluminatos se comparado aos silicatos.

Este fenômeno de aceleração da hidratação das fases é evidenciado em todos os sistemas analisados, sendo o sistema mais puro (OPC) o que tem o maior impacto sobre o incremento da temperatura. A utilização da argila calcinada, visto a diferença das curvas nas Figuras 1 a e b, mostra de forma mais clara o impacto sobre a hidratação e o efeito da temperatura, principalmente quando na fase de reação dos aluminatos e o efeito da demanda de sulfatos através da visualização do ombro relacionado a sua exaustão.

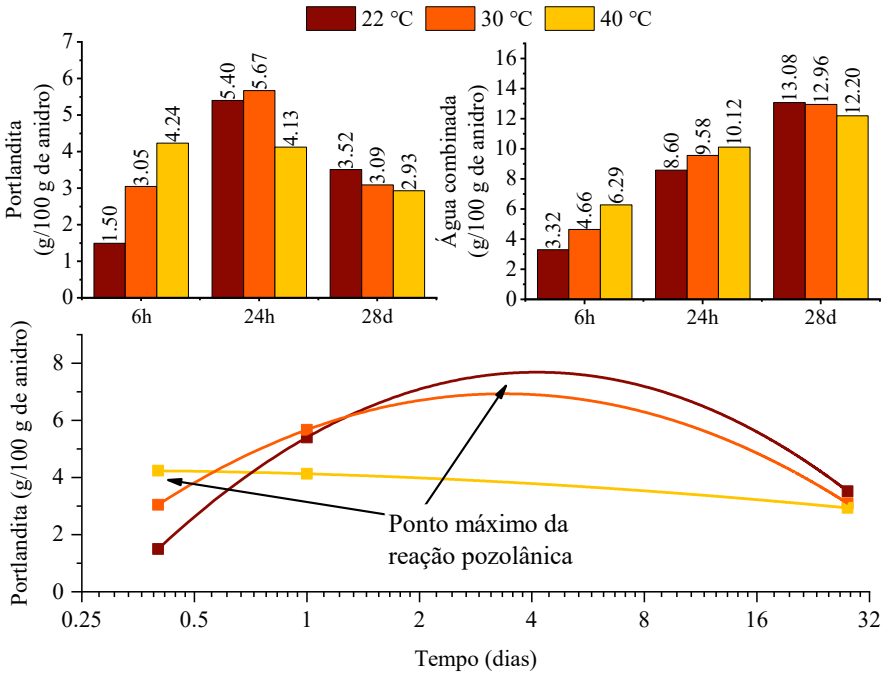
Figura 1: Calorimetria isotérmica das pastas (a) LC³ (b) LC³_PQ e (c) OPC.



Fonte: author, 2025.

O teor de portlandita e água combinada dos cimentos LC³ são apresentados na Figura 2. É interessante observar que conforme ocorreu o incremento de temperatura, já a partir das primeiras horas de hidratação a reação pozolânica acontece, bem como a reação sinérgica entre argila e fíler. Através dos pontos analisados pode-se traçar uma parábola em relação ao tempo e teor de hidróxido de cálcio. Isto evidencia que seu consumo está se intensificando, pela argila calcinada, com o aumento da temperatura. O desvio padrão usado para verificar as flutuações nos resultados das análises termogravimétricas foi determinado a partir da medição de duas amostras da mesma origem. Para o cálculo de água combinada, o desvio padrão obtido foi de 0,039 g/100g de anidro (3,9%), e para a determinação do teor de portlandita, foi de 0,003 g/100g de anidro (0,3%).

Figura 2: Teor de portlandita e água combinada das pastas LC³.

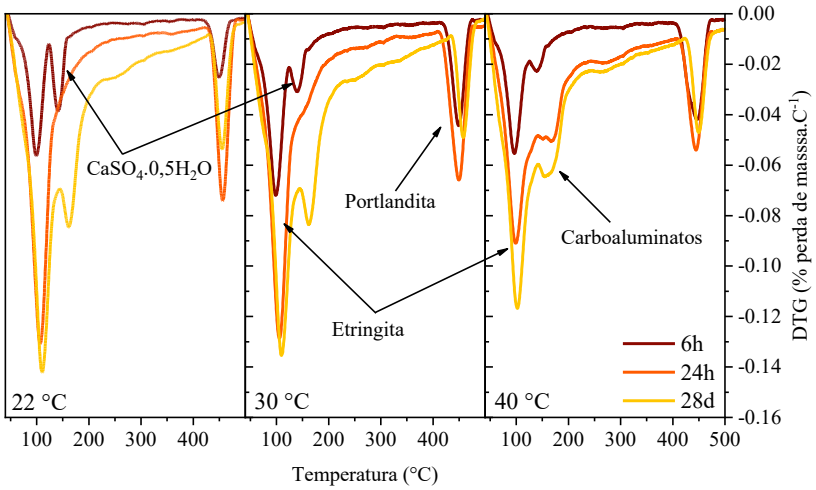


Fonte: author, 2025.

A água quimicamente combinada foi maior para as pastas que tiveram cura submetida a temperaturas mais elevadas até as 24 primeiras horas de análise. No entanto, aos 28 dias este comportamento se inverteu. Tal fenômeno está atrelado a desidratação da etringita em elevadas temperaturas e aumento de sua taxa de conversão para fases carboaluminatos (Lothenbach et al. 2008). Conforme a Figura 3, observa-se a mudança do perfil do pico entre 100-250 °C que está, possivelmente, associado a transformação do hidrato C_2AH_8 em

uma fase mais estável C_3AH_6 a temperaturas acima de 30 °C (Phrompet et al. 2018). No entanto, para que ocorra esta conversão a exaustão de sulfatos deve ter sido atingida. Portanto, a água quimicamente combinada em idades mais avançadas acabou sendo brevemente menor em temperaturas de 40 e 30 °C se comparadas a 22 °C.

Figura 3: Curvas da primeira derivada da perda de massa da termogravimetria de pastas LC³.



Fonte: author, 2025.

4 CONCLUSÕES

Os resultados demonstram que o aumento da temperatura acelera significativamente a hidratação dos cimentos LC³, impactando a cinética das reações de silicatos, aluminatos e sulfatos. A depleção de sulfatos, em particular, foi altamente sensível à temperatura, com uma redução média de 40 minutos por grau Celsius.

Além disso, a maior temperatura intensificou a reação pozolânica nas primeiras horas, mas, aos 28 dias, resultou em menor teor de água combinada devido à conversão de etringita em carboaluminatos. De forma geral, isto reforça o impacto da temperatura não apenas na cinética inicial de hidratação, mas também na evolução das fases hidratadas ao longo do tempo. Por outro lado, em temperaturas baixas o retardo compromete o desenvolvimento das fases hidratadas afetando, primordialmente, a resistência inicial. Tais fenômenos afetam tanto a microestrutura do cimento quanto o desempenho mecânico e durável. Portanto, o controle térmico é essencial para garantir que as fases hidratadas se desenvolvam de forma estável e equilibrada, resultando em uma microestrutura mais densa, com menor porosidade e maior durabilidade.

REFERÊNCIAS

Andrade Neto, José da Silva, Angeles G. De la Torre, e Ana Paula Kirchheim. 2021. “Effects of sulfates on the hydration of Portland cement – A review”. *Construction and Building Materials* 279 (abril):122428. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122428.

Bernal, Isabel M.R., Miguel A.G. Aranda, Isabel Santacruz, Angeles G. De la Torre, e Ana Cuesta. 2023. “Early-age reactivity of calcined kaolinitic clays in LC3 cements: a multitechnique investigation including pair distribution function analysis”. *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 12 (6): 721–35. https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2117248.

Lothenbach, Barbara, Gwenn Le Saout, Emmanuel Gallucci, e Karen Scrivener. 2008. “Influence of limestone on the hydration of Portland cements”. *Cement and Concrete Research* 38 (6): 848–60. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.002.

Phrompet, Chaiwat, Chaval Sriwong, Santi Maensiri, Prinya Chindaprasirt, e Chesta Ruttanapun. 2018. “Optical and Dielectric Properties of Nano-Sized Tricalcium Aluminate Hexahydrate (C3AH6) Cement”. *Construction and Building Materials* 179 (agosto):57–65. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.180.

Py, L. G., J. S.Andrade Neto, M. A. Longhi, e A. P. Kirchheim. 2024. “Evaluation of ultrafine calcined clays on LC3 cements on the sulfate requirement, water demand and strength development”. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions* 57 (1). https://doi.org/10.1617/s11527-023-02288-5.

Scrivener, Karen, Ruben Snellings, e Barbara Lothenbach, orgs. 2018. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b19074.