Regeneração do silicato de cálcio des(re)idratado: acompanhamento da cinética por FTIR *in situ*, calorimetria isotérmica, DRX e TG

Thiago Ricardo Santos Nobre
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | thiago.nobre@usp.br

Monique Palavro Lunardi
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | monique.lunardi@lme.pcc.usp.br

Antonio Carlos Vieira Coelho
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | acvcoelh@usp.br

Sérgio Cirelli Ângulo
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | sergio.angulo@lme.pcc.usp.br

RESUMO

A reciclagem de compostos hidratados de cimento, como os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), fases majoritárias em resíduos cimentícios, apresentam potencial para desenvolvimento de novas adições cimentícias ou cimentos reciclados, no entanto, o fenômeno de desidratação e reidratação do C-S-H não é completamente entendido. Este estudo preliminar investigou a síntese, desidratação e reidratação do C-S-H, sintetizado via mecanoquímica com relação Ca/Si=0,83, procurando favorecer a formação de tobermorita (estrutura cristalina encontrada na natureza que apresenta semelhanças estruturais com o C-S-H). A desidratação foi realizada a 400 °C, e a reidratação, com água ultrapura, foi monitorada por FT-IR in situ, calorimetria, TG e DRX. Os resultados indicam que a desidratação elimina a água interlamelar, reduzindo seu ordenamento estrutural. Durante a reidratação, observou-se incremento de intensidade de vibração das ligações Si-O, aumento da água quimicamente recombinada e o reordenamento da estrutura lamelar. A reação de reidratação do C-S-H é altamente exotérmica com a presença de apenas um pico de reidratação nos primeiros 30 minutos. Não são observados períodos de indução e aceleração indicando que a reformação do C-S-H é direta.

Palavras chaves: síntese, desidratação, reidratação, C-S-H, regeneração.

1 INTRODUÇÃO

Compostos hidratados do cimento (como o silicato de cálcio hidratado [C-S-H], sulfoaluminatos, portlandita) podem ser reciclados (ALONSO; FERNANDEZ, 2004; GUILGE, 2011; SHUI *et al*., 2008), através de tratamento térmico a 500 ºC, sem gerar (ou gerando pouca) descarbonatação da matéria-prima durante a produção. Esses materiais, ao serem expostos novamente à água, apresentam a capacidade de se reidratar, conferindo novamente resistência. Assim, a reciclagem da fração fina dos resíduos cimentícios tem potencial para se tornar um novo tipo de adição cimentícia suplementar, ou um novo tipo de cimento. No estágio atual do conhecimento sobre desidratação e reidratação de cimentos, não se consegue prever o comportamento desse tipo de material cimentício, seja porque não se controla efetivamente a quantidade de cimento presente na fração fina do resíduo, ou porque não se sabe como cada fase hidratada do cimento irá se comportar durante a reidratação. Cimentos desidratados, por apresentarem área superficial elevada (ZHANG; YE; KOENDERS, 2013), apresentam reidratação rápida, podendo se reformar e consolidar (endurecer) em menos de 1 hora (SHUI *et al*., 2009; SILVA, 2018). Esse material também adquire grande parte de sua resistência já nos primeiros dias (GUILGE, 2011; SHUI *et al*., 2008, 2009). Há lacunas importantes nesse tipo de material, que podem ser entendidas através da pesquisa do comportamento básico de desidratação e reidratação das fases constituintes do cimento hidratado.

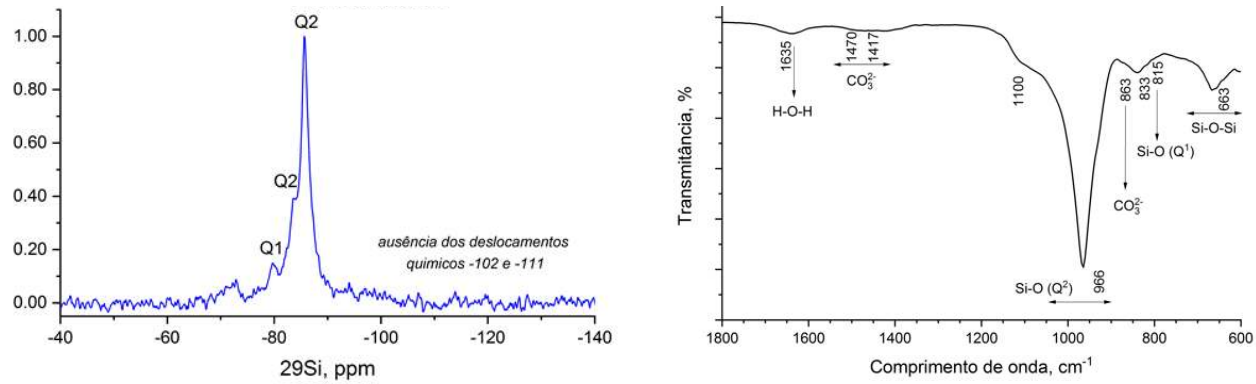
Os C-S-H constituem as fases majoritárias presentes nos cimentos Portland hidratados e, por isso, estudá-los de forma isolada, pode ajudar a elucidar o comportamento destas fases após a reidratação possibilitando a modelagem e a previsão do comportamento durante a reidratação do cimento reciclado. Como a estequiometria do C-S-H é variável e contém cadeias com diferentes tamanhos, quantidades e tipos de água dentro da sua estrutura, essa fase apresenta reações de desidratação em múltiplas etapas (ZHANG; YE, 2012). Até 600 ºC, a maior parte da água combinada do C-S-H foi removida. Em geral, quanto menor o espaço interlamelar, maior será a quantidade de energia para desidratar o composto. A decomposição da maior parte do C-S-H a 600 ºC é também confirmada por outros autores (SHAW; HENDERSON; KOMANSCHEK, 2000; YU; KIRKPATRICK, 1999). O objetivo desta pesquisa é avaliar a desidratação do C-S-H e a reformação/regeneração após a reidratação em água ultrapura por meio da DRX, espectroscopia de FT-IR, calorimetria isotérmica e TG para entender o comportamento do cimento reciclado e assim prever e modelar o mecanismo de reidratação deste tipo de cimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O C-S-H foi sintetizado via mecanoquímica (SAITO, 1997; LUNARDI, NOBRE, JOHN, 2023) em moinho planetário (Fritsch, Pulverisette 6 mono Mill), utilizando jarro de 250 ml e esferas de carbeto de tungstênio. A relação Ca/Si escolhida foi de 0,83, sendo mais próxima à tobermorita. A moagem foi realizada por um tempo total de 360 min (a cada 20 min de moagem foi realizada uma pausa de 10 min para resfriamento do moinho e do sistema). A relação molar entre os reagentes foi de 5 mol CaO : 6 mol de sílica amorfa e relação água/sólidos (mássica) = 4,0. Após a síntese a amostra foi seca em estufa a vácuo à 40ºC/48 h e desidratada por meio de calcinação em mufla elétrica, na temperatura de 400°C/2 h com o intuito de preservar as lamelas da estrutura e evitar a formação de C_2S. O resfriamento foi realizado em dessecador mantido à vácuo. A reidratação foi feita com água ultrapura, sendo empregada relação a/s = 2,5. As amostras reidratadas para DRX e TG tiveram sua reação paralisada com tempos de hidratação variando de 0,5 a 4 h pelo método descrito por Maciel *et al*. (2018) (substituição de solventes). Foi utilizado o difratômetro *Panalytical Empyrean*, operando em 40 kV e 40 mA, com velocidade de varredura 0,02º (2Θ) / min. O difratograma foi obtido na faixa de 5º - 75º (2Θ). Para as análises termogravimétricas foi utilizado o equipamento Netzsch TG 209 F1, com 50 mg de amostra, cadinhos de alumina, sem tampa; aquecimento da temperatura ambiente até 1000°C, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N_2, com fluxo de 20 ml/min. Os espectros por FT-IR foram obtidos no espectrômetro de infravermelho FT-IR Shimadzu, IRTracer-100, com acessório de refletância total atenuada empregando um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com recobrimento em diamante. Os espectros foram analisados na faixa de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 45 varreduras no modo ATR. Para os ensaios *in situ,* foi medido o espectro da água antes e subtraído dos espectros para melhor resolução final dos espectros obtidos. A cinética de reidratação foi realizada no calorímetro de condução isotérmica TAM Air, TA Instruments. Os ensaios foram realizados por 72 h à 23 ºC, mas serão apresentadas apenas as primeiras 24 h neste trabalho. Os experimentos de ^{29}Si-RMN foram realizados em um espectrômetro Bruker modelo Avance NEO operando no campo magnético de 9,4 Tesla, utilizando uma sonda Varian-Jakobsen MAS com rotores porta-amostras de zircônia de 7 mm de diâmetro rotando a 5 kHz.

Após a síntese foram feitas as caracterizações do C-S-H obtido. As Figuras 1a e 1b apresentam o espectro do ^{29}Si-RMN e o espectro de FT-IR da síntese do C-S-H, respectivamente.

Figura 1: a) Espectro do ^{29}Si-RMN da síntese do C-S-H 0,83 e b) Espectro de FTIR da síntese do C-S-H 0,83.



O espectro do C-S-H sintético de ^{29}Si RMN apresentou um pequeno pico em -80 ppm referente ao grupo de silicatos Q_1. Picos de alta intensidade em torno de -85 ppm correspondem aos silicatos tetraédricos Q_2, sendo possível a existência de tetraedros de ponte Q_2^b. Não foram encontrados picos referentes à sílica residual utilizada nas sínteses entre deslocamentos químicos a -102 ppm e -111 ppm, portanto, pode-se afirmar que a síntese do C-S-H foi bem-sucedida. O espectro por FT-IR da síntese (Figura 1b) mostra banda principal estreita em torno de 966 cm^{-1}, típica do alongamento assimétrico de vibrações Si–O geradas pelas unidades Q_2, bem como um sinal em 815 cm^{-1} típico de unidades Q_1.

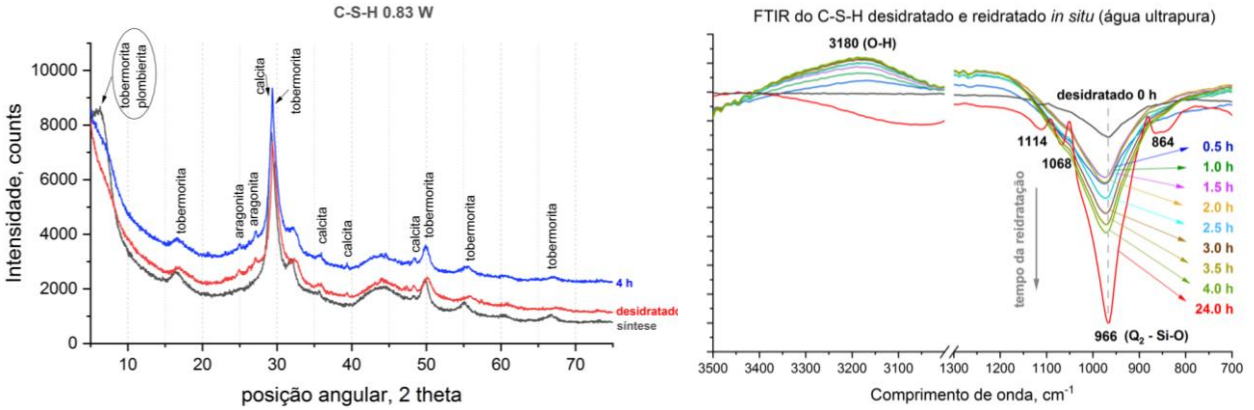
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2a apresenta os difratogramas do C-S-H: síntese, desidratado e reidratados e a Figura 2b os espectros de FTIR *in situ* do C-S-H 0,83 desidratado e reidratado nas primeiras 4 h e coletado após 24 h de reidratação. Na Figura 2a verifica-se que a tobermorita (COD 96 900 5448) foi a única fase cristalina encontrada no difratograma, no entanto, as fichas da fase tobermorita encontradas apresentaram picos relativos a espaçamentos interplanares de 9 Å e 11 Å, sendo que o material sintetizado apresenta pico a 6,31° (2Θ), que corresponde a 14 Å (pois a radiação usada na análise foi a Kα do Cu) – por essa razão, também foi empregada no tratamento de dados a ficha da plombierita (COD 96 901 3975) a qual apresenta reflexão (020) referente à distância interplanar 14 Å com intensidade relativa 100%. Após desidratação, o espaçamento interplanar de 14 Å desaparece (Figura 2a), evidenciando a saída da água entre as lamelas do C-S-H, e é possível visualizar que as demais reflexões observadas em 16,9°, 29,4°, 32,1°, 49,9°, 55,5° e 66,3° (2Θ) permanecem.

O difratograma do C-S-H desidratado preservou sua estrutura não sendo observado a formação da fase C_2S, devido à relação cálcio/sílica de 0,83 possuir deficiência de cálcio disponível para recristalização desta fase. Carbonatação foi observada após a desidratação, com formação de calcita (COD 96 210 0993) e aragonita (COD 96 500 0086), que permaneceram após a reidratação, porém com diferenças nas intensidades das reflexões referentes a essas duas fases, provavelmente devido à eventual orientação preferencial destas fases que pode ter ocorrido no preparo das amostras para DRX ou até mesmo na diferença da representatividade relativa de cada uma das fases ao longo do tempo (cada paralisação é feita em alíquotas diferentes da mesma amostra). Após a reidratação, foi observada redução nas

intensidades tanto da reflexão referente à distância interplanar 14 Å, quanto das outras reflexões características do C-S-H, também são observados maiores alargamentos destes picos. É possível que a estrutura da fase nanocristalina tobermorita sofra deformações no processo de desidratação, não recuperando totalmente sua ordem estrutural no processo de reidratação.

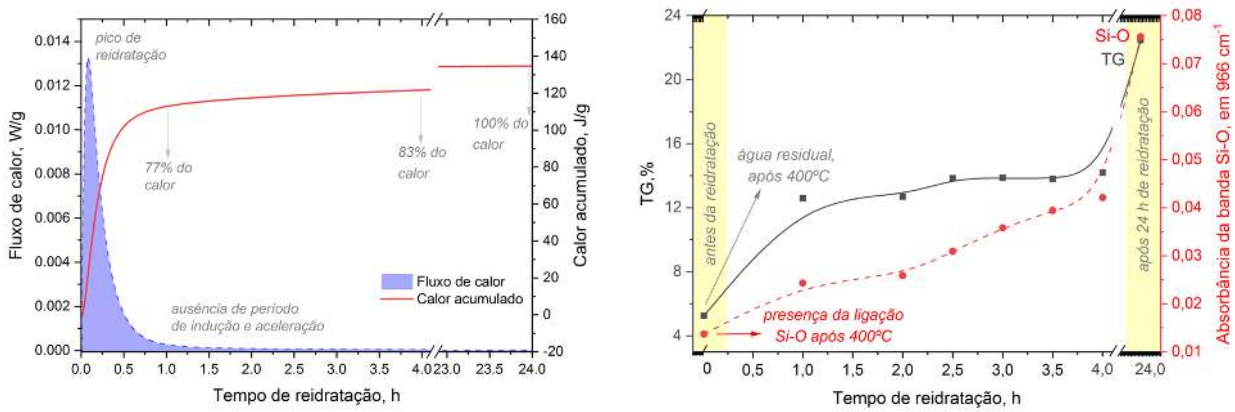
Figura 2: a) Difratogramas do C-S-H: síntese, desidratado e reidratados e b) Espectros de FT-IR *in situ* do C-S-H 0,83 desidratado e reidratado. Tempos indicados.



É importante ressaltar que em cimentos desidratados são observadas fases belita (larnita) e cal livre (ALONSO e FERNANDEZ, 2004; SERPELL e LOPEZ, 2015; NOBRE *et al*. 2023). Pode-se afirmar que para a formação destas fases é necessário ter cálcio disponível no sistema e maior temperatura de calcinação. De fato, Baldusco *et al.* 2019 em seus estudos de cimentos desidratados de escória, não observaram portlandita na hidratação do cimento nem cal livre após a desidratação. Angulo *et al*. 2015 sugere que nestes cimentos podem ainda conter fases anidras remanescentes. A Figura 2b apresenta os espectros de FT-IR do C-S-H após a desidratação e posterior reidratação. É observada a redução e desaparecimento de praticamente todas as bandas do C-S-H após a calcinação, no entanto, a banda em torno de 966 cm^{-1} é ainda visualizada, mas com menor intensidade de sinal. Após reidratação do C-S-H em água ultrapura as bandas inicialmente presentes na síntese foram novamente identificadas. É possível visualizar as vibrações das bandas em 966 cm^{-1} (Q_2) e 815 cm^{-1} (Q_1). Vibrações referentes aos íons carbonatos também foram detectadas com baixa intensidade no sinal. A reformação das cadeias silicáticas (Si-O) ao longo do tempo foi determinada pela intensidade máxima do sinal de transmitância na banda 966 cm^{-1}, que indicou uma rápida reformação já nos primeiros minutos.

A Figura 3a apresenta apenas um pico de fluxo de calor máximo nos primeiros 30 minutos de reidratação. Não foram obervados períodos de indução e aceleração. Infere-se que a reidratação ocorra pelo simples mecanismo de molhagem-reidratação direta; ou seja, adsorção física e química de moléculas de água nas fases desidratadas e consequente reformação de fases reidratadas.

Figura 3: a) Calor acumulado e fluxo de calor das pastas de C-S-H reidratados; b) Água combinada (TG) e absorbância da banda Si-O em 966 cm^{-1} (FT-IR) ao longo do tempo de reidratação, tempos indicados. Foi utilizado o *software* Origin, para o *fit* das curvas e ajustadas no modo *B-Spline*. Para melhor visualização os gráficos foram cortados de 4 h à 23 h.



Na curva do calor acumulado é observado 77% do calor reidratado na primeira hora que indica reação espontânea altamente exotérmica. Alguns autores sugeriram que o alto calor liberado em cimentos reidratados eram provenientes da CaO (ANGULO *et al.* 2015, SERPELL e LOPEZ, 2015). No entanto, Baldusco *et al*. 2019 observaram elevado teor no calor de reidratação em cimentos de escória, sem período de indução e aceleração, mostrando que a reidratação é direta e sem presença de CaO. Angulo *et al*. 2022 provaram que o calor gerado durante a reidratação do cimento deveria ser também oriundo de fases amorfas de C-S-H. Estes autores calcularam fases anidras remanescentes (6%) e fases cristalinas após a desidratação do cimento pelo método de refinamento Rietveld e mostraram que os silicatos de cálcio ou CaO não são

as únicas fases responsáveis pela reatividade. De fato, neste trabalho (Figuras 3a) foi comprovado que o C-S-H libera altos valores de calor acumulado e também apresenta alta taxa de calor nos primeiros minutos e este calor tem correlação com a água recombinada e com a reconstruçao das cadeias de silicatos de cálcio. Na Figura 3b é possível visualizar que na primeira hora de reidratação ocorre significativo aumento da água quimicamente recombinada e aumento da intensidade da absorbância da banda Si-O referentes à reconstrução das lamelas e empilhamento (*stacking*) de sua estrutura. As análises por TG e a correlação com FT-IR são diretamente dependentes do calor gerado. Portanto é comprovada a regeneração da estrutura do C-S-H pela recombinação da água após a reidratação e o aumento do sinal dos grupos funcionais Si-O referentes aos tetraedros de Si das lamelas do C-S-H e da água quimicamente combinada, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

A síntese do C-S-H por processo mecanoquímico foi realizada com sucesso utilizando moinho de alta energia. Não foi observado resíduo de sílica (reagente) nos espectros de ^{29}Si-RMN após a síntese. Os difratogramas apresentaram os picos referentes à fase tobermorita após calcinação e reidratação, mas o pico associado ao espaçamento basal 14 Å não foi mais observado. Picos referentes às fases carbonáticas (calcita e aragonita) foram observados. A desidratação reduziu o sinal da banda Si-O no espectro de FT-IR referente às cadeias tetraédricas do C-S-H. Bandas de OH^- não foram detectadas após a desidratação. A reidratação do C-S-H ocorreu sem a presença das fases anidras do cimento Portland (alita e belita) o qual sugere que o fenômeno de reidratação ocorre pela reformação direta da própria estrutura dos silicatos. A reação de reidratação ocorre por mecanismos distintos da hidratação do cimento Portland convencional em que predominam fenômenos de dissolução de fases anidras e precipitação de fases hidratadas, mas ocorre similar às curvas de reidratações em cimentos reciclados. Não foram observados períodos de indução e aceleração, é possível sugerir a ocorrência de reidratação direta a partir das fases de C-S-H desidratadas pela reincorporação de água na sua microestrutura.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES-PROEX, FAPESP e CNPq pelas bolsas recebidas. Ao Lab. de Microestrutura e Ecoeficiência (LME-USP) pela infraestrutura e ao Lab. Multiusuário de RMN de Estado Sólido, auxílio FAPESP 2019/12885-3 do IFSC-USP.

BIBLIOGRAFIA

ALONSO, C.; FERNANDEZ, L. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 9, p. 3015–3024, maio 2004.

ANGULO, S. C. et al. The role of calcium silicates and quicklime on the reactivity of rehydrated cements, **Construction and Building Materials,** 2022,

ANGULO, S. C.; GUILGE, M. S.; QUARCIONI, V. A.; BALDUSCO, R.; CINCOTTO, M. A. **Rehydration of cement fine: a TG/calorimetry study**. In: Progress of Recycle in the Built Environment Conference, 3, São Paulo, 2015.

BALDUSCO R. et al. Dehydration and Rehydration of Blast Furnace Slag Cement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2019.

GUILGE, M. S. **Desenvolvimento de ligante hidráulico a partir de resíduos de Cimento Hidratado, Tijolo Cerâmico e Metacaulinita**. Dissertação (Mestrado)—São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2011.

LUNARDI, M. P., NOBRE, T. R. S., JOHN, V. M**. Kinetics on the carbonation of synthetic C-S-H by in situ XRD**. 1º Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento, São Paulo, 2023.

MACIEL, M. H. al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **J Therm Anal Calorim** 136, 1269–1284 (2019).

NOBRE, T. R. S. et al. **Reativação térmica de finos de resíduos cimentícios**. 64º Congresso Brasileiro do Concreto, Florianópolis, 2023.

SAITO, F. Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. **Solid State Ionics**, nov. 1997.

SERPELL, R.; LOPEZ, M. Properties of mortars produced with reactivated cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, 64, 16-26. 2015.

SHAW, S.; HENDERSON, C. M.; KOMANSCHEK, B. Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TGA/DSC and synchrotron radiation SAXS/WAXS study. **Chemical Geology**, jun. 2000.

SHUI, Z. et al. Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 531–537, jan. 2009.

SHUI, Z. et al. Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. **Construction and Building Materials**, 2008.

SILVA, R. B. **Reidratação de cimento de alto forno: análise e otimização por técnicas combinadas de caracterização**. Dissertação (Mestrado)—Escola Politécnica: Universidade de São Paulo, 2018.

YU, P.; KIRKPATRICK, R. J. Thermal dehydration of tobermorite and jennite**. Concrete Science and Engineering**, 1999.

ZHANG, Q.; YE, G. Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2012.

ZHANG, Q.; YE, G.; KOENDERS, E. Investigation of the structure of heated Portland cement paste by using various techniques. **Construction and Building Materials**, 25th Anniversary Session for ACI 228 – Building on the Past for the Future of NDT of Concrete. v. 38, p. 1040–1050, jan. 2013.