



HIDRATAÇÃO DO CIMENTO CP V ARI - RS: INFLUÊNCIA DA ÁGUA NAS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO

L. Senff⁽¹⁾; M. V. Folgueras⁽²⁾; D. Hotza⁽³⁾

Campus Universitário - Bom Retiro - CEP: 89223100 - Joinville/SC, Brasil

dem2mvf@joinville.udesc.br

(1) Engenharia de Materiais, Luciano Senff (UFSC)

(2) Engenharia Mecânica, Marilena V. Folgueras (UDESC)

(3) Engenharia Química, Dachamir Hotza (UFSC)

RESUMO

O cimento Portland é o principal aglomerante hidráulico utilizado na construção civil. Quando misturado com a água dá origem a uma série de reações químicas, denominada de hidratação. Essas reações possuem velocidades distintas, onde a gipsita é a primeira fase a ser consumida e os silicatos em idades posteriores. A quantidade de água na mistura é um importante fator a ser considerado, pois este pode interferir no aparecimento das fases hidratadas, alterando o tempo de pega e o início do endurecimento. Através da utilização de métodos convencionais, ou seja, difração de raios X, este trabalho tem por objetivo, identificar as principais fases presentes em diferentes idades na hidratação do cimento. Foram formuladas composições diversas de cimento CP V ARI-RS e água. Por meio de um projeto experimental, observou-se que a velocidade da decomposição do gesso do cimento Portland hidratado foi influenciada pela composição da mistura.

Palavras-chave: cimento, hidratação, difração de raios X

INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o material mais amplamente empregado na construção civil, sendo constituído de clínquer e adições. O clínquer é composto por matérias-primas, ricas em Al, Si, Ca e Mg, tais como o calcário e argila. As adições



determinam propriedades específicas para cada tipo de cimento Portland. Quando o cimento Portland é misturado com a água é possível obter um material com características aglutinantes que envolvem os materiais que estão misturados. A diversidade de cimentos existentes no mercado é determinada pelo tipo da adição misturada com o clínquer. O que possibilita as mais variadas aplicações, tornado assim, um dos mais importantes materiais utilizados nas obras da construção civil.

Dentre as adições empregadas para a fabricação do cimento Portland, a que está presente em todos os cimentos Portland é a gipsita. A gipsita tem como função básica, o controle do tempo de pega, isto é, a perda da plasticidade do clínquer quando em contato com a água⁽¹⁾. Sem a adição da gipsita o clínquer endureceria quase instantaneamente logo após o contato com a água, o que inviabilizaria o seu manuseio nas obras.

A composição química, com base em óxidos, para o clínquer do cimento Portland tem como principais constituintes o óxido de cal (CaO), o óxido de silício (SiO₂), o óxido de alumínio (Al₂O₃), e óxido de ferro (Fe₂O₃). As combinações destes óxidos são responsáveis pela formação das fases: silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), silicato dicálcico (Ca₂SiO₄), aluminato de cálcio (Ca₃Al₂O₆) e ferrita (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀)⁽²⁾. Porém, há outros componentes, tais como: óxido de magnésio (MgO), óxido de sódio (Na₂O), óxido de potássio (K₂O) e uma pequena porcentagem de Anidrido Sulfúrico (SO₃), que é responsável pelo atraso no tempo de pega do cimento.

Quando o clínquer é colocado em contato com a água ocorrem diversas reações químicas, dando origem a numerosas fases hidratadas. Os principais produtos da hidratação do cimento Portland são: silicato de cálcio hidratado [Tobermorita: C-S-H], hidróxido de cálcio [Portlandita: Ca(OH)₂] e sulfoaluminatos de cálcio hidratados [Etringita]⁽³⁾. O surgimento de fases hidratadas possuem velocidades distintas. O que confere características importantes nas pastas de cimento Portland, como por exemplo enrijecimento e endurecimento com o conseqüente aumento da resistência.

Diversos fatores podem alterar a velocidade da hidratação do cimento Portland, incluindo a finura do clínquer, composição química e quantidade de água envolvida na mistura⁽⁴⁾.



O sulfato de cálcio na forma de gipsita é adicionado ao clínquer para controlar as reações iniciais da água com os aluminatos e prevenir a pega imediata⁽⁵⁾. Sendo que, grande quantidade de SO_3 reage durante os primeiros minutos após a mistura do cimento Portland com a água⁽⁶⁾. A gipsita inibe a pega imediata porque reage com os aluminatos formando um mineral denominado de etringita. Assim, a etringita é o produto dos primeiros estágios da hidratação dos cimentos. Esta fase cristaliza na forma de pequenas agulhas prismáticas na superfície do aluminato tricálcico formando uma barreira que contribui para a redução da velocidade de hidratação dos aluminatos⁽⁶⁾.

A presença do hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 na pasta de cimento Portland é devido a cal livre e reações de hidratação dos silicatos. É considerado o principal responsável pela elevada alcalinidade na matriz cimentícia. Contribui pouco para a resistência da pasta de cimento endurecida, e por ser solúvel em água contribui para a elevação da permeabilidade do compósito.

Após o término do período de pega inicia o endurecimento da pasta de cimento Portland. O endurecimento a temperatura ambiente da pasta é causado quase que exclusivamente pela formação dos silicatos de cálcio hidratado.

Além da composição do clínquer e dos aditivos utilizados na preparação do cimento Portland deve-se considerar a relação água/cimento (a/c) como parâmetro fundamental para o processo de hidratação da pasta de cimento Portland. Em relação ao estudo cinético das reações, normalmente a natureza das reações de hidratação não são afetadas pela variação da relação a/c dentro do intervalo de 0,3 a 0,8⁽⁷⁾. Nas pastas com baixa relação a/c a princípio para um determinado cimento Portland, a hidratação ocorre com maior rapidez que as pastas com relação a/c maiores. Entretanto, em outros cimentos podem apresentar efeito oposto. Assim, estes efeitos provavelmente se devem a diferença nas composições química dos cimentos⁽⁷⁾.

De um modo geral a quantidade de água empregada para amassar uma argamassa com consistência conveniente ou normal é geralmente superior à necessária para as reações de hidratação⁽³⁾. Esta água em excesso fica retida no interior e forma soluções de continuidade que diminuem as superfícies de contato. Se tais vazios não existissem, os cristais se tocariam em toda a sua superfície e, a



aderência seria máxima. Portanto, a medida que o volume da água de amassadura aumenta, a extensão das superfícies de contato diminui até ao momento em que os cristais não se podem já tocar; nesse momento não há pega, obtendo-se uma massa lamacenta formada pela suspensão mais ou menos completa de um precipitado no seio da água em excesso⁽³⁾.

O teor de água na mistura possui também uma relação direta com as propriedades, devido a sua influência na durabilidade da pasta. Isso ocorre pela estreita ligação entre a relação a/c e a porosidade capilar da pasta de cimento. Uma porosidade capilar elevada, resulta em permeabilidade a agentes agressivos, tais como líquidos nocivos e gases. Portanto, a determinação da relação a/c é relevante para um diagnóstico da deterioração, assim como para assegurar a qualidade da argamassa ou concreto em geral.

MATERIAIS E MÉTODOS

No estudo da hidratação da pasta de cimento Portland, várias técnicas vem sendo utilizadas e aprimoradas constantemente, como a difração de raios X, a análise termogravimétrica, calor desenvolvido na hidratação e microscopia, cada qual com suas dificuldades e limitações.

O procedimento experimental neste trabalho consistiu na produção de três amostras com teores distintos de água misturados ao cimento Portland CP V ARI - RS. O objetivo é a identificação das fases por difração de raios X, avaliando a influência de quantidades distintas de água misturada ao cimento para diversas idades.

Inicialmente, foi determinada o teor de água da pasta de consistência normal com o auxílio do aparelho de Vicat, segundo a norma⁽⁸⁾. O resultado obtido correspondeu a uma relação a/c = 0,33, e foi adotado neste trabalho como sendo a pasta padrão.

A partir daí, foram produzidas outras duas amostras. Sendo que em uma delas continham uma redução de água equivalente a 20% em relação ao padrão. Para a outra amostra, foi adicionada 15% de água em relação a pasta padrão. Para teores abaixo de 20% em relação ao padrão, observou-se que a mistura não era adequada na argamassadeira devido a baixa relação a/c. Por conta dessa baixa relação a/c, a homogeneização da mistura entre a água e o cimento tornou-se impraticável. Para



teores acima de 15%, a pasta de cimento apresentou um aspecto de elevada fuides. O que dificultou a preparação da amostra no suporte do difratômetro de raios X.

Todas as amostras foram submetidas a análise por difração de raios X. os ensaios foram realizados com tempo de hidratação do cimento de 0, 1, 2, 3, 5 e 6 horas após a mistura da água com o cimento. O equipamento utilizado foi o difratômetro SHMADZU (*XRD 6000*), com alvo de cobre, que possui emissão predominante no comprimento de onda $K_{\alpha} = 1,5406\text{Å}$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a apresentação dos resultados todos os difratogramas de uma determinada amostra foram agrupados em uma única figura. Desta forma, as figuras 1, 2 e 3 correspondem, respectivamente, as amostras padrão, +15% e -20% de água misturada em relação ao padrão. Cada uma das figuras está constituída do difratograma do cimento Portland anidro, e dos difratogramas nas idades correspondente a 0, 1, 2, 3, 5 e 6 horas após a mistura com a água.

A figura 1, apresenta a hidratação da pasta de cimento de consistência normal; neste trabalho também denominado de padrão. O difratograma com 0h corresponde a difração de raios X logo após a mistura da água com o cimento Portland. Apresentou resultados semelhantes ao difratograma do cimento Portland na forma anidro. As principais fases identificadas no cimento Portland com 0h foram: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, C_3S , C_2S , CaCO_3 , não sendo identificadas novas fases, provenientes da hidratação do cimento Portland CP V ARI - RS. No difratograma seguinte, com 1h de hidratação, é possível a identificação dos produtos da hidratação do cimento Portland com a água, ou seja, a portlandita Ca(OH)_2 . Entretanto, não foi constatado a presença de silicato hidratado. Para o difratograma com 2h de hidratação já foram identificados as presenças de Ca(OH)_2 e C-S-H que são produtos da reação de hidratação. O aumento na intensidade do pico referente a fase Ca(OH)_2 com o tempo, mostra a evolução do processo de hidratação do cimento Portland. Os difratogramas subseqüentes com 3h e 5h é possível ainda a identificação da gipsita, fases não hidratadas e produtos da hidratação. Por último, o difratograma com 6h não se observa a presença da gipsita.

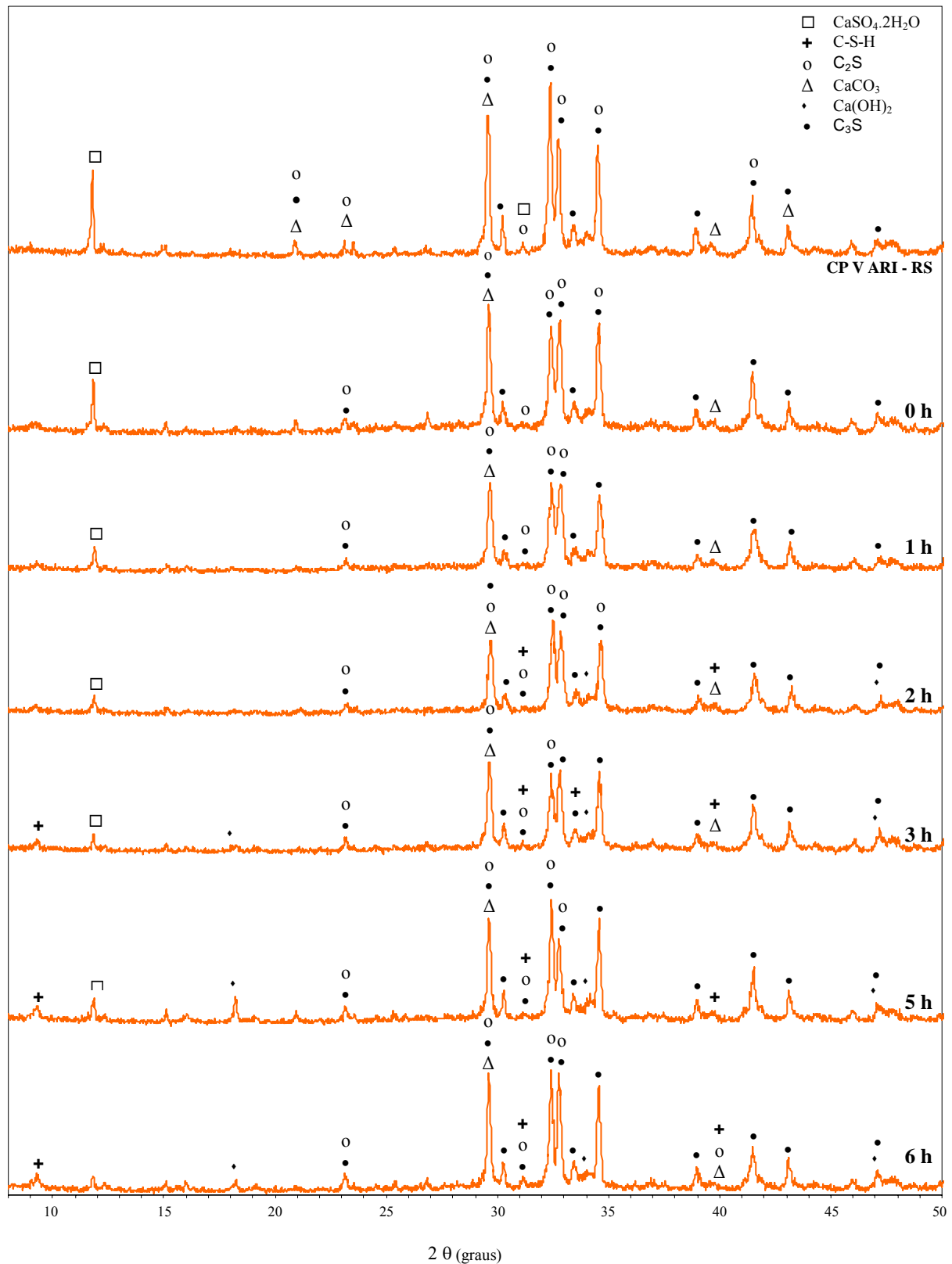


Figura 2 - Difractogramas da hidratação do cimento Portland CP V ARI - RS, com fator $a/c = 0,38$ (+15% padrão) para diversas idades: 0, 1, 2, 3, 5 e 6 horas.

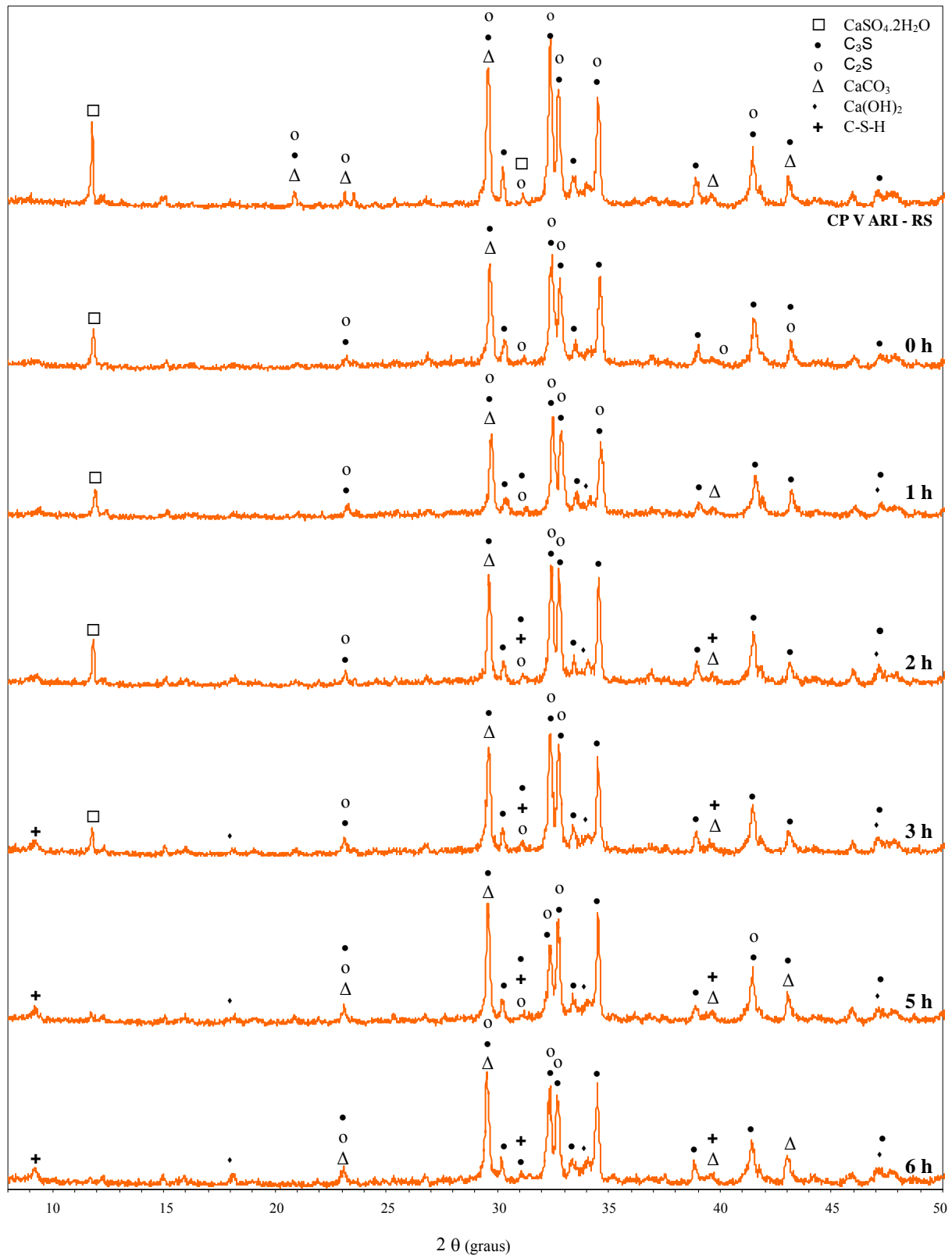


Figura 3 - Difratoformas da hidratação do cimento Portland CP V ARI - RS, com fator $a/c = 0,26$ (-20% padrão) para diversas idades: 0, 1, 2, 3, 5 e 6 horas.

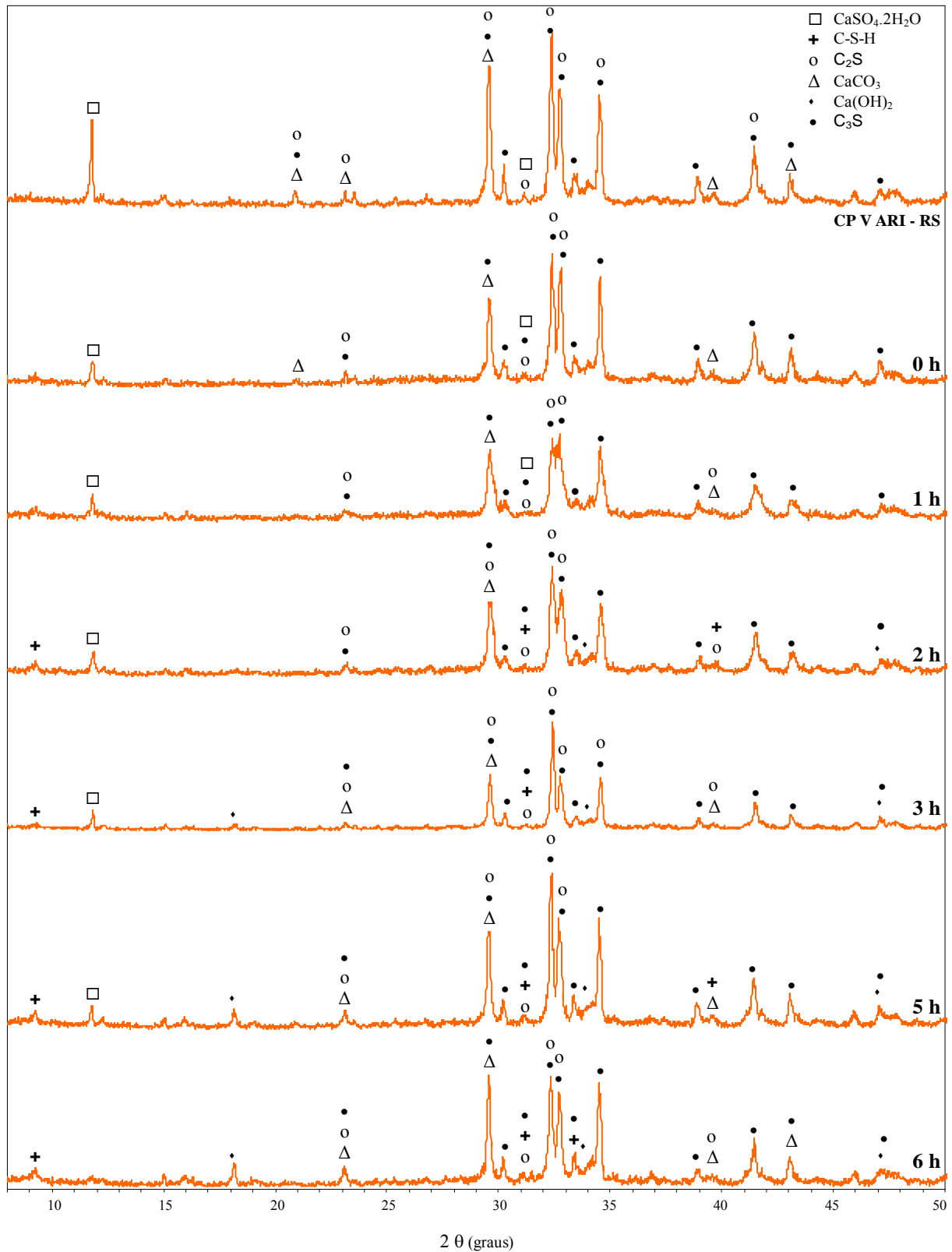


Figura 1 - Difratogramas da hidratação do cimento Portland CP V ARI – RS com fator $a/c = 0,33$ (padrão) para diversas idades: 0, 1, 2, 3, 5 e 6 horas.



Para idades subseqüentes, provavelmente não será mais possível a identificação da presença da gipsita devido a sua decomposição na solução. Dentre os silicatos C_3S e C_2S , o primeiro a ser consumido será a fase C_3S , por possuir maior reatividade com a água quando hidratado com o C_2S . Onde a hidratação normalmente ocorre em idades posteriores a 28 dias de cura, dependendo do tamanho da partícula. A identificação das principais fases nas amostras conforme é apresentado nas figuras 1, 2, e 3 permitiram a construção da tabela I.

Tabela I - Fases identificadas nas amostras com idades distintas de hidratação

Difratogramas	Relação a/c		
	0,26 (-20%)	0,33 (padrão)	0,38 (+15%)
0h	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃
1h	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , Ca(OH) ₂
2h	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂
3h	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂
5h	C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	CaSO ₄ .2H ₂ O, C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂
6h	C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂	C ₃ S, C ₂ S, CaCO ₃ , C-S-H, Ca(OH) ₂

De um modo geral, sob as mesmas condições de ensaios, todas as amostras com até 3 horas de hidratação, apresentaram entre si resultados semelhantes.

Para a idade de 5 horas a amostra cuja relação a/c era equivalente a 0,26 ocorreu a decomposição da gipsita com maior rapidez quando comparado as demais amostras.

Com 6 horas de hidratação todas as amostras apresentaram as mesmas fases.



CONCLUSÕES

Nos instantes iniciais da mistura do cimento Portland com a água, observou-se que a velocidade de hidratação do cimento Portland é praticamente independente da relação a/c da mistura.

Do ponto de vista da cinética das reações que envolvem a gipsita, para tempos inferiores a 3 horas, o teor de água não alterou a velocidade da decomposição da gipsita contida no cimento Portland. Entretanto, foi possível observar a alteração da decomposição da gipsita com tempo de hidratação com 5 horas. Assim, esta foi a única diferença observada quando alterou-se a relação a/c da mistura.

Não foi avaliada a possibilidade de uma possível influência da superfície específica ou da composição química do cimento Portland na velocidade de hidratação para o tempo estudado.

Até o intervalo de tempo estudado, não foi possível observar o desvio significativo da linha de base, o que indicaria a presença de regiões não cristalinas no cimento Portland hidratado.

Não foi possível a identificação da etringita através da difração de raios X devido ao volume pouco expressivo ocupado por esta fase na pasta endurecida.

AGRADECIMENTOS

À FINEP e à UDESC que através do projeto Finep – MIFRAEL – Melhoria da Infraestrutura Laboratorial para o Ensino e Pesquisa permitiram as condições necessárias para a caracterização dos materiais produzidos.

REFERÊNCIAS

1. Associação Brasileira de Cimento Portland. Guia básico de utilização do cimento Portland. BT-106. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>> Acesso em: 20 de outubro 2004.
2. Singh, N.B.; Rai, S.; Chaturvedi, S. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**. p. 171-174, 2002.
3. COUTINHO A.S. **Fabrico e propriedades do betão**. Laboratório de engenharia civil, vol. I, Portugal, 1973. 610 p.



4. ESCALATE-GARCIA, J.I.; SHARP, J.H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cement: Part I, neat cements. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n 9, p. 1245-1257, 1998.
5. Christensen, A.N.; Jensen, T.R.; Hanson; J.C. Formation of ettringite, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, AFt, and monosulfate, $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide - calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. **Solid State Chemistry**, n 177, p. 1944-1951, 2004.
6. CODY, A.M., et al. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, *In Press*.
7. TAYLOR, H.F.W. La química de los cementos. Ediciones Urmo. Vol. I, Espanha, 1967. 512 p.
8. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11581: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, ABNT, 1991.

CP V ARI - RS CEMENT HYDRATION: INFLUENCE OF WATER ON HIDRATION REACTIONS

ABSTRACT

The Portland cement is the main hydraulic material used in civil engineering . When mixed with water it produces many chemical reactions, corresponding to the hydration. These reactions present different rates, where gypsum is the first phase to be consumed and the silicates are the following ones. The amount of water in the mixture is an important factor to be considered, since it can interfere in the formation of the hydration phases, modifying the initial time of reactions and the hardening. Using conventional methods, such as X-rays diffraction, the purpose of this paper is to identify the main present phases in different ages in the hydration of Portland cement. Different mixtures of water and CP V ARI-RS cement were



statistically planned and analyzed. In general, different amounts of water in the mixture influenced the decomposition of gypsum.

Key-words: cement, hydration, *X-rays diffraction*.