



XVI ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO

Desafios e Perspectivas da Internacionalização da Construção
São Paulo, 21 a 23 de Setembro de 2016

AVALIAÇÃO DO GRAU DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO POR PERDA AO FOGO¹

MASUELA, Fábio Blas (1); CAMARINI, Gladis (2)

(1) UNICAMP, e-mail: fabblas@gmail.com; (2) UNICAMP, e-mail:
gcamarini@gmail.com

RESUMO

Este trabalho estudou o grau de hidratação do cimento Portland, por meio da determinação dos valores de água não evaporável, empregando o ensaio de perda ao fogo a 600 °C e a 1000 °C. O estudo se deu em cimentos com adição de escória de alto-forno, (CP III 40 RS e CP II E 32), e sem adições de escória (CP II F 32 e CP V ARI). As pastas foram submetidas a diferentes temperaturas de cura: 20 °C, 40 °C e 60 °C. Os resultados confirmaram o efeito da temperatura de cura na hidratação dos cimentos, principalmente para o cimento com escória de alto-forno. Para a determinação do grau de hidratação, observou-se que o valor teórico do percentual de água não evaporável de 0,23 (23%) foi adequado para os cimentos avaliados. A determinação da perda ao fogo a 600 °C permitiu uma avaliação adequada do grau de hidratação dos cimentos Portland, cujos valores também são confirmados na literatura.

Palavras-chave: Grau de Hidratação. Cimento Portland. Temperatura de cura. Perda ao Fogo.

ABSTRACT

This study examines the degree of hydration of Portland cement, by the determination of non-evaporable water content, by the loss on ignition test at 600 °C and at 1000 °C. Two cements had blast furnace slag addition, (CP III 40 RS and CP II E 32), and two cements without slag addition (CP II F 32 and CP V ARI). The pastes were subjected to different curing temperatures: 20°C, 40°C and 60°C. The results confirmed the effect of curing temperature on the cements hydration, in particular to blast furnace slag cements. The degree of hydration was determined with the theoretical value of 23% of non-evaporable water. It was observed that this value was suitable for the studied cements. Determination of loss on ignition at 600 °C allowed a proper assessment of the degree of hydration of Portland cement, whose values are confirmed on the literature.

Keywords: Degree of hydration. Portland Cement. Curing temperature. Loss on ignition.

1 INTRODUÇÃO

A qualidade do cimento Portland é um tema importante e está ligada à resistência e durabilidade das construções. O estudo da hidratação do cimento Portland é importante tanto para o meio acadêmico como para o mercado consumidor. No meio acadêmico há uma busca pela

¹ MASUELA, Fábio Blas; CAMARINI, Gladis. Avaliação do grau de hidratação do cimento por perda ao fogo. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 16., 2016, São Paulo.

Anais... Porto Alegre: ANTAC, 2016.

compreensão de fenômenos químicos e microestruturais que influenciam na hidratação do cimento, pois estas características são complexas e interdependentes (BULLARD et al., 2011) e que subsidiam o mercado com resultados de pesquisas e inovações. Para o mercado, a importância se dá pela crescente produção e consumo de cimentos com adições minerais em busca de materiais sustentáveis, econômicos e acima de tudo, com desempenho satisfatório (BULLARD et al., 2011).

A produção de clínquer ocasiona 5 a 8% da emissão de CO₂ produzida pelo homem, e a redução desta taxa é um dos aspectos relevantes e que se almeja no presente e para o futuro (SCHNEIDER et al., 2011). Desta forma, adições minerais são amplamente utilizadas nos concretos modernos (LOTHENBACH et al., 2011). O uso das adições, tais como escória de alto forno com propriedades hidráulicas latentes, cinzas volantes e sílica ativa, que possuem propriedades pozolânicas, bem como uma combinação de materiais inertes de elevada finura, podem melhorar as propriedades do concreto, amenizar o impacto ambiental, e trazer benefícios econômicos (HAN et al., 2015).

O grau de hidratação do cimento Portland é uma característica importante para o desempenho das estruturas. Assim, métodos que possam determinar essa propriedade tornam-se cada vez mais relevantes, considerando ainda a complexidade de reações existentes entre os cimentos Portland com adições minerais em diferentes temperaturas de cura. Temperaturas variando entre 20 °C e 60 °C podem ser alcançadas em diferentes etapas de construção nas diversas regiões brasileiras. O conhecimento das propriedades do concreto nas primeiras idades é fundamental para as obras, principalmente pela necessidade de desforma rápida.

2 GRAU DE HIDRATAÇÃO

O cimento Portland é um aglomerante que ao hidratar apresenta características físicas e mecânicas que atendem as necessidades da engenharia. Os produtos principais da hidratação do cimento Portland são os silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Os aluminatos são responsáveis pela pega e pelo enrijecimento da matriz, e os silicatos pela resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A pega refere-se a uma perda de plasticidade com liberação de calor (reações exotérmicas), enquanto que no endurecimento há o desenvolvimento da resistência mecânica do material em um processo mais lento (TAYLOR, 1990).

O progresso da hidratação é denominado grau de hidratação que está relacionado com a idade do cimento Portland e a cinética de hidratação (TAYLOR, 1990). É possível determinar o grau de hidratação do cimento medindo-se a quantidade de Ca(OH)₂ na pasta, pelo calor desenvolvido durante a hidratação, pela quantidade de água quimicamente combinada (ou água não evaporável) e pela quantidade de cimento não hidratado (NEVILLE e BROOKS, 2013).

O grau de hidratação da pasta de cimento pode ser determinado

conhecendo-se a porcentagem da massa da água não evaporável (W_n) (TAYLOR, 1990). Monteagudo e colaboradores (2014) estudaram a água não evaporável por meio de ensaio de termogravimetria (TG). Esses autores discutiram a metodologia de Pane e Hanses (2005) e Bhatti (1986) que classificaram faixas de temperatura do ensaio de TG em região de desidratação (LDH), desidroxilação (LDX) e descarbonatação (LDC). Onde LDH e LDX são regiões que contemplam a perda de toda a água quimicamente combinada, ocorrendo até a temperatura de 580 °C, e a região LDC devido à perda do CO₂ do calcário presente no cimento em temperaturas de até 1100 °C.

Há na literatura trabalhos que determinam a água não evaporável pelo ensaio de perda ao fogo avaliando a perda de massa em temperatura de 900 °C a 1000 °C, todos eles com o objetivo de avaliar o grau de hidratação do cimento (AMEN, 2011; HUANHAI, 1993; LAM, WONG e POON, 2000; NARMLUK e NAWA, 2011). Em todos esses casos o grau de hidratação foi determinado por meio da relação entre a água não evaporável (W_n), definida em ensaio, pelo valor teórico da água não evaporável (" x ") (Equação 1).

$$\alpha = (W_n/x) \cdot 100 \quad (1)$$

O valor teórico do teor de água não evaporável " x " para um cimento Portland comum completamente hidratado, em condições ideais, é de 32% (TAYLOR, 1990); entretanto, em condições usuais, com relação água/cimento elevada, e para cimentos Portland com adições, o valor teórico " x " encontrado na literatura apresenta uma grande variação. Segundo Neville (1997), este valor pode estar entre 18% e 23% (em massa, em relação ao material anidro). Há trabalhos que utilizaram 23% (AMEN, 2011; HUANHAI, 1993; LAM, WONG e POON, 2000; NARMLUK e NAWA, 2011). Monteagudo e colaboradores (2014) utilizaram 24%, afirmando que esse valor teórico " x " varia entre 23% e 25%. Escalante-Garcia (2003), trabalhando com cimentos puros, encontrou resultado de 23% para o valor de " x ", afirmando que em cimentos com adições há diferenças nesses valores, pois dependendo das características das adições é necessária água adicional para manter a trabalhabilidade da pasta.

O objetivo deste trabalho experimental é determinar o grau de hidratação de cimentos Portland encontrados no mercado brasileiro, particularmente na região metropolitana de Campinas, por meio de ensaios de perda ao fogo, submetidos a diferentes temperaturas de cura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho experimental foram utilizados os seguintes cimentos:

- a) Cimento Portland Composto com Filler, CP II F 32, que contém um valor máximo de 10% de material carbonático em sua composição (ABNT, 1991).
- b) Cimento Portland de alta resistência inicial, CP V ARI, que apresenta um valor máximo de 5% de adições (escória granulada de alto-forno, ou pozolana, ou material carbonático) (ABNT, 1991).
- c) Cimento Portland Composto com Escória, CP II E 32, que contém um valor máximo de 34% de escória granulada de alto-forno em sua composição (ABNT, 1991).
- d) Cimento Portland de alto-forno, CP III 40 RS, que contém um valor máximo de 70% de escória granulada de alto-forno em sua composição (ABNT, 1991).

A Tabela 1 apresenta as características químicas e físicas desses cimentos, empregados no trabalho experimental.

Tabela 1 – Características dos cimentos Portland

Óxidos	CP II F	CP V	CP II E	CP III
CaO	60,84%	64,03%	55,30%	54,40%
SiO ₂	19,03%	19,04%	23,10%	24,61%
Al ₂ O ₃	4,60%	5,01%	6,74%	7,32%
Fe ₂ O ₃	3,22%	3,23%	2,43%	1,90%
MgO	3,20%	1,74%	3,77%	0%
SO ₃	3,23%	3,11%	1,89%	2,78%
Finura Blaine (m ² /kg)	3810	5330	3890	4500
Início de pega (min)	180	160	185	200
Fim de pega (min)	285	265	290	295

Fonte: Fabricantes dos cimentos

3.2 Mistura experimental e Cura

Os ensaios foram realizados em pastas de cimento, todas com relação a/c 0,45. Foram moldados três corpos de prova para cada tipo de cimento em moldes hermeticamente fechados, totalizando doze corpos de prova. Após o início da pega do cimento, três corpos de prova foram curados por 24 horas em diferentes temperaturas de cura, a saber, 20 °C, 40 °C e 60 °C. Adotou-se esse procedimento em função da logística e da disponibilidade dos equipamentos para os ensaios. Além disso, a cura térmica pode ser um elemento importante em cimentos com adições, acelerando o processo de hidratação desde início da pega até períodos mais prolongados de cura. Assim garante-se que este tempo possa auxiliar as reações mesmo após a formação da carapaça hidratada em torno dos grãos anidros de cimento. Em seguida, ainda nos moldes, as pastas permaneceram em repouso em ambiente de laboratório até a data do ensaio de 14 dias. Esse procedimento também foi adotado por ser um período médio de desforma das estruturas de concreto. Logo, seria possível avaliar se o cimento teria uma hidratação

adequada para desforma.

3.3 Métodos

Nas pastas foram determinadas as perdas ao fogo a 600 °C e a 1000 °C na idade de 14 dias. Na véspera do ensaio as amostras permaneceram na estufa a 100 °C por 24 horas para perda de água livre. Em seguida foram colocadas em um dessecador por 30 minutos para esfriar. Esse material foi fragmentado e colocado em três cadinhos de porcelana de 4mL onde foram pesados (m_1) e levados à mufla. Esse procedimento foi adotado para todos os tipos de cimento avaliados.

As amostras permaneceram na mufla por um período de 6h: três horas para estabilizar a temperatura do conjunto mufla+cadinho+amostra, e três horas para finalizar o procedimento de perda ao fogo. Ao término do ensaio as amostras foram pesadas (m_2). Este procedimento foi realizado para ambas as temperaturas: 600 °C e 1000 °C.

Assim, com os valores das massas das amostras antes do ensaio (m_1) e após o ensaio (m_2) foi calculada a perda ao fogo (PF) que corresponde à água não evaporável (W_n) (Equação 2). O grau de hidratação (α) foi calculado com base na Equação 1, utilizando o valor de 0,23 (23%) para o valor teórico da água não evaporável ("x").

$$PF (\%) = W_n (\%) = [(m_1 - m_2) / m_1] \cdot 100 \quad (2)$$

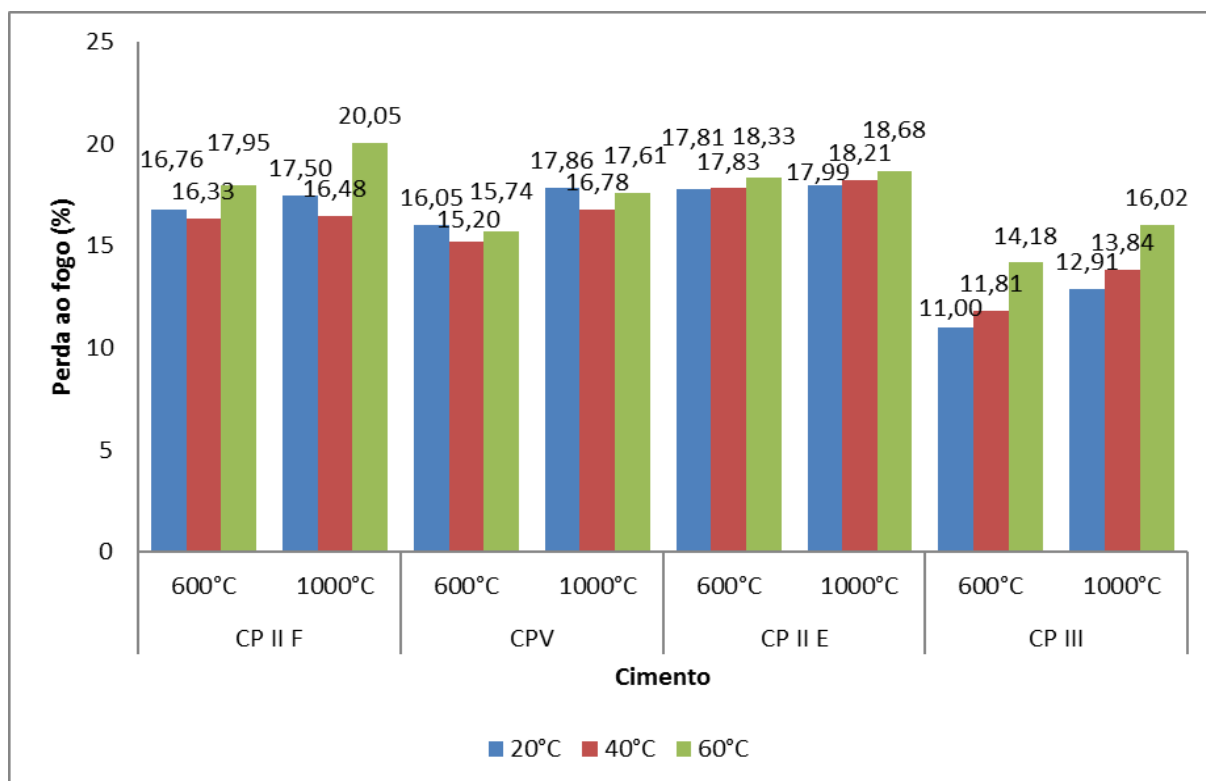
Os resultados de perda ao fogo a 600 °C e a 1000 °C foram analisados estatisticamente pelo método de t-student para teste de hipóteses para as médias com duas populações pareadas (dependentes) para determinar, entre os resultados dos ensaios, se houve (S) ou não houve diferença significativa (NS). Também foram analisados estatisticamente os resultados de PF entre as temperaturas de cura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados dos ensaios de PF a 600 °C e a 1000 °C (Equação 2) dos cimentos Portland curados em diferentes temperaturas de cura. Estes valores foram analisados estatisticamente pela hipótese de os resultados dos ensaios a 600 °C e 1000 °C apresentarem ou não diferenças significativas.

Com base nesses resultados, obteve-se a Tabela 2, que apresenta os resultados da comparação entre os ensaios de PF para cada cimento. Esses resultados indicam se há ou não diferenças estatisticamente significativas entre a perda ao fogo a 600 °C e a perda ao fogo a 1000 °C.

Figura 1 - Perda ao fogo a 600 °C e 1000 °C das pastas de cimento curadas em diferentes temperaturas de cura



Fonte: Os autores

Tabela 2 – Resultados da análise estatística dos ensaios de PF

PF: 600 °C = 1000 °C		Temperatura de cura		
ou				
PF: 600 °C ≠ 1000 °C		20 °C	40 °C	60 °C
Cimento	CP II F	NS	NS	S
	CP V	NS	NS	NS
	CP II E	NS	NS	NS
	CP III	NS	NS	NS

Legenda: S – há diferença significativa; NS – não há diferença significativa

Fonte: Os autores

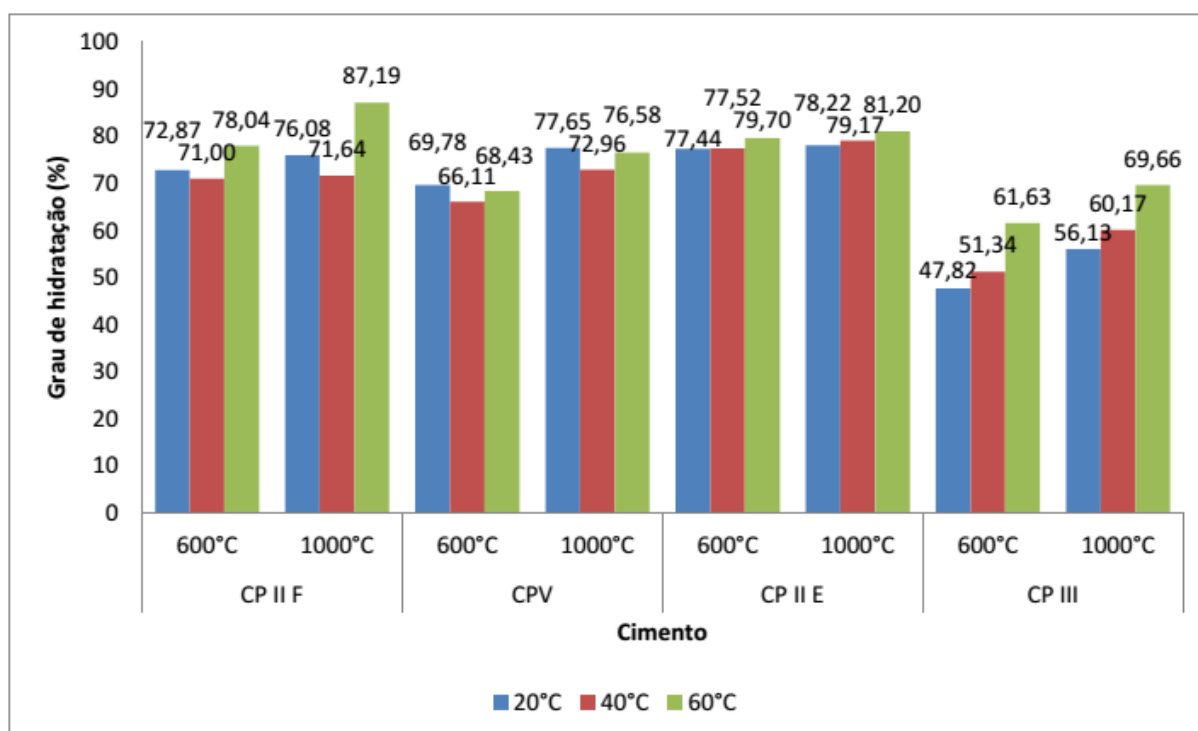
Os resultados da PF a 600 °C e 1000 °C apresentados na Tabela 2 indicam que não há diferenças significativas para todos os cimentos, nem para as três temperaturas de cura, considerando-se que o fim da liberação da água não evaporável ocorre até a temperatura de 580 °C (TAYLOR, 1990; MONTEAGUDO et al., 2014).

A única diferença significativa entre os ensaios de PF aconteceu com o cimento CP II F. Isto acontece, pois, a faixa de temperatura entre 600 °C a 1000 °C ocorre a liberação de CO₂ correspondente ao filer calcário, presente em maior quantidade no cimento CP II F (BHATTY, 1986; TAYLOR, 1990; PANE e HANSES, 2005; ALARCON-RUIZ et al., 2005; MONTEAGUDO et al.,

2014).

Portanto, para calcular o grau de hidratação é possível fazer a PF até 600 °C para os cimentos com baixo teor de filler calcário. Desta forma, os graus de hidratação foram calculados utilizando a Equação 1, com o valor teórico "x" igual a 0,23 (Figura 6). Como o grau de hidratação é diretamente proporcional a W_n , as comparações estatísticas entre os resultados se equivalem.

Figura 2 – Grau de hidratação (%) (para $x = 0,23$), em diferentes temperaturas de cura



Fonte: Os autores

Os resultados foram bastante satisfatórios, apresentando valores médios do grau de hidratação de 75% em pastas com idade de 14 dias, exceto para o cimento CP III que apresentou resultados inferiores, como esperado. Valores próximos aos obtidos neste trabalho experimental foram encontrados em estudos anteriores (HUANHAI, 1993; LAM, WONG e POON, 2000; NARMLUK e NAWA, 2011; WANG e LEE, 2010, 2012).

A Tabela 3 apresenta a avaliação da hipótese de que os resultados dos ensaios de PF, nas diferentes temperaturas de cura, apresentaram diferenças significativas (S) ou não (NS), considerando as mesmas condições de ensaio.

Tabela 3 – Avaliação estatística dos resultados de PF

Teste-t		20°C-40°C	20°C-60°C	40°C-60°C
PF 600 °C	CP II F	NS	NS	NS
	CP V	NS	NS	NS
	CP II E	NS	NS	NS
	CP III	NS	S	S
PF 1000 °C	CP II F	NS	S	S
	CP V	NS	NS	NS
	CP II E	NS	NS	NS
	CP III	NS	S	S

Legenda: S – diferença significativa; NS – diferença não significativa.

Fonte: Os autores

Os resultados da Tabela 3, e os resultados do grau de hidratação (Figura 2), evidenciaram que o cimento com escória de alto forno, CP III 40 RS, é o mais sensível à cura térmica. Para suprir a hidratação lenta inicial na cura a 20 °C é necessário acelerar as reações que podem ocorrer por métodos de ativação mecânica, química e térmica (SAJEDI e RAZAK, 2011). Na escória de alto forno, a finura é uma forma de ativação, melhorando a reatividade do material. O próprio clínquer atua como um ativador químico, pois possui compostos que favorecem a hidratação da escória, e a cura a 60 °C atua como um ativador térmico (SAJEDI e RAZAK, 2011; CAMARINI e CINCOTTO, 1995; CAMARINI, 1995).

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que a cura térmica acelera a velocidade de reação de modo que o cimento Portland apresenta hidratação mais rápida em temperaturas de cura mais elevadas. Esse efeito é mais acentuado nos cimentos Portland com escória de alto-forno, resultando propriedades atingidas em tempo mais curto, contribuindo para melhorar e dinamizar as etapas das construções.

Para a determinação do grau de hidratação é possível utilizar o ensaio de perda ao fogo na temperatura de 600 °C, que apresentou resultados bastante satisfatórios, não havendo diferenças entre as perdas ao fogo a 600 °C e a 1000 °C. Para determinações do grau de hidratação em temperaturas ambiente e mais elevadas em cimentos sem ou com poucas adições esse ensaio é adequado.

Com o ensaio de PF e com a adoção do valor teórico do teor de água não evaporável de $x = 23\%$, cálculo do grau de hidratação é possível e compatível com trabalhos anteriores encontrados na literatura, corroborando os resultados do grau de hidratação obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR NM 18/2012: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

_____. **NBR 5733/91: Cimento Portland de alta resistência inicial.** Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

_____. **NBR 11578/91: Cimento Portland composto.** Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

_____. **NBR 5735/91: Cimento Portland de alto-forno.** Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

ALARCON-RUIZ, L. et al. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. **Cement and concrete research.** v. 35, p.609-13. 2005.

AMEN, D. K. H. Degree of Hydration and Strength Development of Low Water-to-Cement Ratios in Silica Fume Cement System. **International Journal of Civil & Environmental Engineering.** v. 11, p.10-6. 2011

BHATTY, J.I. Hydration versus strengthen a Portland cement developed from domestic mineral wastes – a comparative study. **Thermochimica Acta.** v. 106, p. 93-103. 1986.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research,** v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011

CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto-forno submetidas à cura térmica. Tese de doutorado, Escola Politécnica da USP, 1995.

CAMARINI, G; CINCOTTO, M.A. **Efeito da cura térmica na resistência de argamassas de cimento Portland comum e de alto-forno.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. São Paulo. 1995. ISSN:0103-9830.

ESCALANTE-GARCIA, J. I. Nonevaporable water from neat OPC and replacement materials in composite cements hydrated at different temperatures. **Cement and Concrete Research,** v. 33, n. 11, p. 1883–1888, 2003.

HAN, F., et. al. Hydration heat evolution and kinetics of blended cement containing steel slag at different temperatures. **Thermochimica Acta.** v. 605, p. 43-51. 2015

HUANHAI, Z., et. al. Kinetic study on hydration of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Reserch.** v. 23, p. 1253-58. 1993

LAM, L.; WONG, Y.L.; POON, C.S. Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. **Cement and Concrete Reserch.** v. 30, p. 747-56. 2000.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research,** v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties and Materials.** 3ª ed. New York: McGraw-Hill, 2008, 659p.

MONTEAGUDO, S.M., et. al. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Thermochimica Acta**. v. 592, p. 37-51. 2014

NARMLUK, M., NAWA, T. Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures. **Cement and concrete research**.v.41.p.579-89. 2011.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J.J. **Tecnologia do concreto**. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 448 p.

PANE, I., HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and concrete research**. v.35, p.1155-1164. 2005.

SAJEDI, F., RAZAK, H.A. Comparison of different methods for activation of ordinary Portland cement-slag mortars. **Construction and Building Materials**. v.25, p.642-650. 2011.

SCHNEIDER, M., et al. Sustainable cement production – present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 642-650, 2011.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. London: Academic, 1990.

WANG, X. Y.; LEE, H.S. Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag. **Cement and Concrete Research**.v.40, p.984–96.2010