

CALORIMETRIA ISOTÉRMICA DA HIDRATAÇÃO DE ALUMINATOS DE CÁLCIO SINTETIZADOS PELO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

Campos Júnior, I. E.^{1,3,4}; Angélica, R. S⁵; Rivas Mercury, J. M.^{1,2,4}

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais – PPGEM

²Departamento Acadêmico de Química (DAQ)

Av. Getúlio Vargas nº 04, Monte Castelo - CEP 65030-005 – São Luís – MA

³Departamento de Educação Profissional - Campus Timon –MA

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA).

⁵Instituto de Geociências – Universidade Federal do Pará (UFPA)

Campus Universitário do Guamá – Belém - Pará

Izaque@ifma.edu.br

RESUMO

Na formulação dos concretos refratários de acordo com a aplicação a que se destinam, torna-se necessário a utilização de aditivos, dispersantes, defloculantes, aceleradores e/ou retardadores de pega, os quais atuam melhorando a trabalhabilidade do sistema. O calor liberado na reação água/cimento-aditivo pode ser medido mediante a instalação de termopilhas, sendo esta capaz de detectar o fluxo de calor desta reação, devido à diferença de potencial gerada nos terminais elétricos da termopilha, em função da diferença de temperatura entre as placas da mesma. Neste trabalho foram sintetizados pós monofásicos de Monoaluminato de cálcio (CaAl_2O_4 - CA) e do Dialuminato de cálcio (CaAl_4O_7 – CA₂) obtidos pelo método dos precursores poliméricos, sendo caracterizados por Difração de raios X (DRX) e Superfície específica pelo método de BET (Se). Estes materiais foram utilizados para a preparação de pastas com relação água/cimento (a/c = 0,5 e 2) para determinação do calor de hidratação num calorímetro de fluxo de calor construído no laboratório. Os resultados mostraram que o calorímetro isotérmico construído no laboratório apresenta boa reprodutividade dos resultados, sendo uma ferramenta didática eficaz e de baixo custo para o estudo qualitativo da hidratação de pastas de cimentos.

Palavras chaves: *Calorimetria Isotérmica; Aluminatos de Cálcio; Hidratação.*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente na formulação de concretos refratários se utilizam cimentos de alta alumina ou cimento de aluminato de cálcio (CAC) com elevados teores de alumina (70-80% de Al_2O_3) como aglomerante hidráulico na matriz, devido às propriedades especiais que estes materiais apresentam como rápido desenvolvimento de resistência mecânica a verde, alta resistência à corrosão, quando se encontram em serviço⁽¹⁾.

Nos últimos anos a tecnologia de materiais refratários tem se focado na automação dos métodos de instalação como forma de diminuir o uso de mão de obra, defeitos no revestimento e os tempos de parada para reparação das instalações o que tem conduzido ao desenvolvimento de concretos refratários (CR) de elevada fluidez que possam ser instalados sem a necessidade de vibração.

Os CAC utilizados para formulação de CR apresentam como fases minerais principais Monoaluminato de Cálcio (CA), Dialuminato de Cálcio (CA_2) e Heptaaluminato de Dodecalcico ($C_{12}A_7$), de acordo com a aplicação a que se destinam, torna-se necessário a utilização de aditivos, dispersantes, defloculantes, aceleradores e/ou retardadores de pega, os quais atuam melhorando a trabalhabilidade do sistema modificando o mecanismo e a cinética de hidratação (tempo de pega)⁽¹⁻²⁾.

A interação aditivo-CAC-agua se dá com o desprendimento de calor (calor de hidratação), que depende de vários fatores como a relação água-cimento (a/c), temperatura do ambiente, tempo de reação e umidade relativa do ar⁽¹⁻²⁾. A evolução do calor de hidratação e o seu registro, é uma valiosa ferramenta que pode ser utilizada para controlar o desenvolvimento da microestrutura, a resistência mecânica, bem como aperfeiçoar os parâmetros de qualidade nos processos tecnológicos de produção de concretos.

Uma forma de registrar o calor de hidratação liberado pelo CAC quando se usam aditivos é mediante o uso da microcalorimetria isotérmica de fluxo de calor. Esta técnica que consiste na medição de energia térmica (fluxo de calor) envolvida numa reação com liberação (exotérmica) ou absorção de calor (endotérmica). O calor envolvido durante a reação no interior do microcalorímetro é conduzido para um trocador de calor, normalmente um bloco de metal em torno do conjunto (recipiente e termopilhas) de reação (Figura 1), registrando-se pequenas alterações da temperatura da amostra durante a hidratação ($T_{max} < 3^\circ C$) o que os torna

altamente sensíveis e ideais para a pesquisa científica sobre o complexo processo de hidratação da pasta de CAC e aditivos⁽¹⁻³⁾.

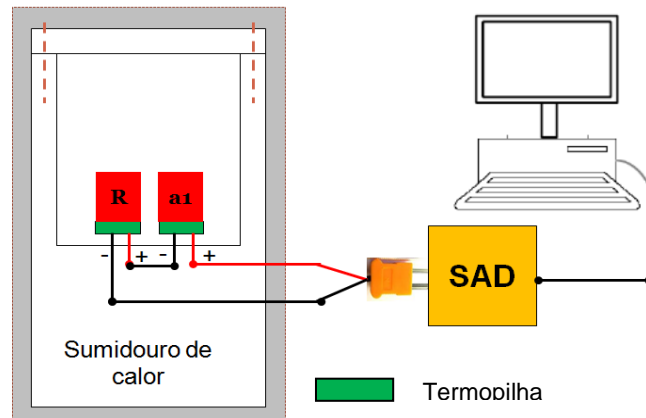


Figura 1. Ilustração esquemática de um calorímetro de fluxo de calor.

O fluxo de calor recebido pelas termopilhas em contato com o recipiente de trocador de calor, em regime permanente, produz um fluxo de calor contínuo $\frac{dq}{dt}$, ou a energia térmica, P , que é diretamente proporcional ao potencial elétrico gerado pela termopilha, U .

$$dq = \varepsilon \cdot \int U \cdot dt \quad (\text{A})$$

Onde ε é uma constante de calibração. Em condições ideais (todo o calor é transferido para as termopilhas) ε é a razão entre a condutância térmica da termopilha e o coeficiente Seebeck^(3, 12, 13 e 14). Sendo assim, a energia térmica gerada pode ser calculada pela equação Tian.

$$P = \varepsilon \cdot \left(U + \tau \cdot \frac{dU}{dt} \right) \quad (\text{B})$$

Onde τ é a constante de tempo, é dada por:

$$\tau = C/G \quad (\text{C})$$

Onde C é a capacidade calorífica da cela de reação (conteúdo + recipiente) e da termopilha e G é condutância térmica da termopilha^(3, 12, 13 e 14).

Na prática, o valor real (efetiva) da constante de calibração (K) é obtido empiricamente, através da calibração elétrica. Sendo assim, o fluxo de calor (Q) pode ser calculado pela equação:

$$Q_{efetivo} = K \cdot \int U \cdot dt \quad (D)$$

Onde K é diretamente proporcional à energia térmica (trabalho elétrico) liberada pelo efeito ôhmico na resistência de calibração.

$$K = \frac{W_{elet}}{\int U \cdot dt} \quad (E)$$

Existem no mercado vários tipos de microcalorímetros com diferentes configurações, sendo uma limitação do uso destes equipamentos o seu alto custo o que muitas vezes inviabiliza o seu uso em processos de hidratação dos CAC.

Neste trabalho foram sintetizados dois aluminatos de cálcio CA e CA₂ pelo método dos precursores poliméricos a partir dos quais foram preparadas misturas equivalentes em mineralogia a cimentos comerciais, as quais serviram de bases para testar o funcionamento de um calorímetro de fluxo de calor construído para o estudo destas misturas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do Pó Cerâmico

Para sintetizar as fases cristalinas CA e CA pelo método dos precursores poliméricos. Ácido cítrico (AC), etileno glicol (EG), sais de nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) e nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O) foram utilizados como reagentes de partida (Figura 2).

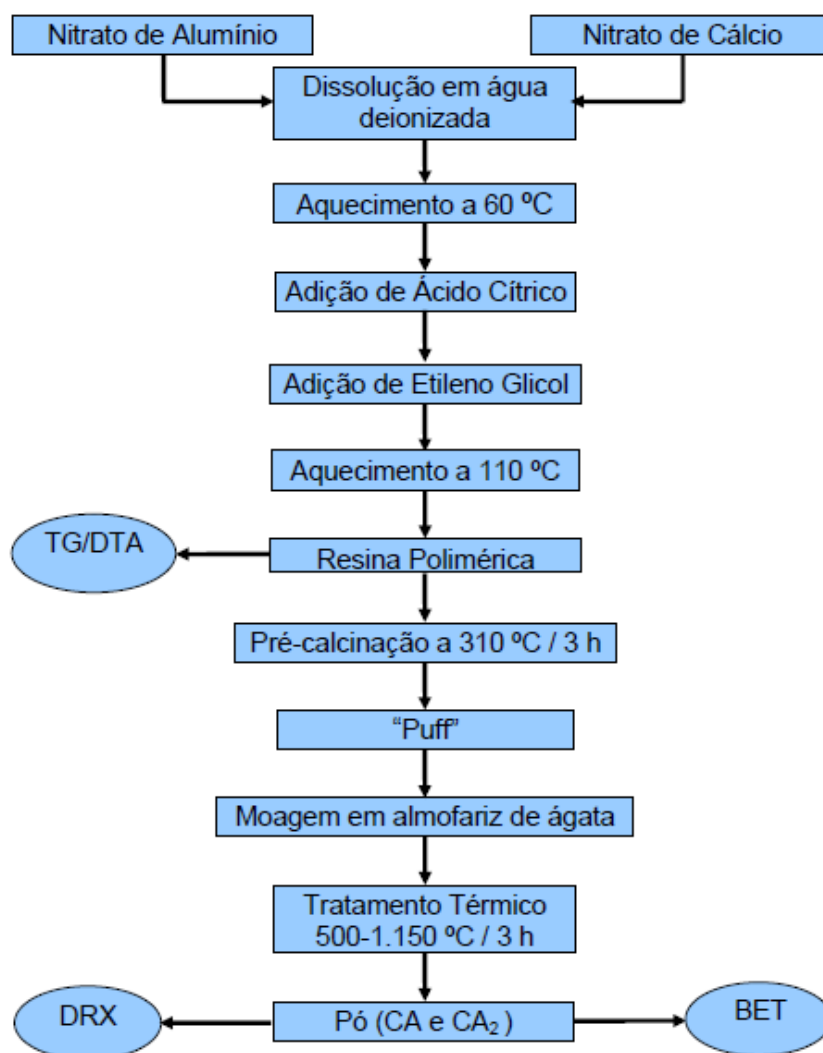


Figura 2. Fluxograma de processamento para obtenção das fases CA e CA₂.

Quantidades adequadas destes sais de nitratos foram dissolvidos em água deionizada, formando uma solução que foi mantida em aquecimento a 60 °C sob agitação constante. Ácido cítrico foi adicionado lentamente a essa solução em uma razão molar de ácido cítrico/ metal (AC/M) = 2, com a finalidade de formar quelato dos cátions metálicos. Em seguida, adicionou-se etileno glicol (EG) na razão molar EG/AC = 2. A solução obtida foi continuamente aquecida até 110 °C, para facilitar a evaporação do excesso de água e acelerar a reação de poliesterificação e mantida nessa temperatura até um gel viscoso ser obtido, produzindo uma resina clara e transparente. A resina foi pré-calcinada em forno elétrico do tipo mufla (QUIMIS) em atmosfera oxidante a 350 °C por 3 h em, utilizando uma taxa de aquecimento de 5

°C/min, produzindo um xerogel, o qual foi moído em almofariz de ágata obtendo-se um pó fino.

Com a finalidade de se determinar a evolução das fases com a temperatura na formação dos compostos CA e CA₂ monofásicos, o pó da resina resultante, foi tratado termicamente em atmosfera oxidante às temperaturas de 500, 750, 1.050 e 1.150 °C por 3 h no patamar com taxa de aquecimento de 5 °C/ min.

2.2. Preparação das misturas de CA e CA₂

Para verificar o funcionamento do calorímetro, as misturas apresentadas na Tabela I foram preparadas, e hidratadas a 25°C com relações a/c = 0,5 e 2.

Tabela I. Misturas estudadas por microcalorimetria de fluxo de calor

Amostra	CA (%)	CA ₂ (%)	A (%)	(a/c)	Aditivo (%)	T (°C)
CA-4	56	38	6	0,5	--	25
CA-7	56	38	6	2,0	--	25
CA-4	46	54	--	0,5	0,01-LiC	25
CA-4	56	38	6	2,0	0,02-LiC	25
CA-4	56	38	6	2,0	0,03-LiC	25

A = Al₂O₃ (CT3000SG (Almatis)); CA = CaAl₂O₃; CA₂ = CaAl₄O₇; LiC = LiCO₃

2.3. Difração de Raios-X (DRX)

Para caracterização por difração de raios-X utilizou-se um Difrátômetro X'Pert PRO (MPD PW 3040/60) da PANalytical, com geometria Theta/Theta e com um detector RTMS X'Celerator, radiação monocromática K_α (λ= 1,540598 Å) do tubo de cobre. Os registros foram coletados no intervalo angular 10-75° (2θ) com um passo de 0,017 ° (2θ). Para a identificação das fases cristalinas foi utilizado o software HighScore Plus e a base de dados JCPDS-ICDD versão 2.4.

2.4. Área Superficial Específica – BET

Para a determinação da área específica dos pós de CA e CA₂, foi utilizado o equipamento Micrometrics, modelo ASAP – 2000. Para evitar a influência da água, adsorvida na superfície da amostra, estas permaneceram em uma estufa a uma

temperatura de 150 °C durante 24 horas. Com a finalidade de se determinar a variável V, mede-se variação da condutividade térmica de uma mistura de He/N₂ ao se produzir a absorção/desorção do N₂ sobre a amostra.

2.5. Hidratação das pastas de CAC

2.5.1. Construção do calorímetro de fluxo de calor e calibração.

A primeira parte deste estudo compreendeu a construção do calorímetro de fluxo de calor adiabático, para isto, foram utilizadas termopilhas como sensores de fluxo de calor, um bloco cilíndrico de alumínio com tampa. Neste, foram instaladas as termopilhas, sendo uma célula de referência e outra medida. Para coleta dos dados foi utilizado um sistema de aquisição de dados com software da PicoTechnology de oito canais USB2. Adicionalmente foram construídas células de reação em aço inoxidável.

Para a calibração elétrica utilizaram-se resistências elétricas de 0,25 W e 100 Ω, uma fonte de tensão DC e multímetros (sensibilidade de 1 mV) para medida da tensão e da corrente.

2.5.2. Hidratação das pastas e medida do calor no microcalorímetro.

Na segunda etapa deste estudo foram hidratadas as composições da tabela 1 a temperatura ambiente. Como aditivo acelerador de pega foi utilizado Carbonato de Litio (Synth) em concentrações de 0,01 a 0,03% em peso com relação ao sólido seco. O aditivo foi adicionado à água de mistura de uma célula no microreator de aço inoxidável. Pastas de ligante (sem aditivos) foram adicionadas e estudadas como material controle. A duração de cada ensaio foi de 24 h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização por DRX do aluminatos sintetizados.

A Figura 3 (a-b) mostra os difratogramas da síntese dos aluminatos CA e CA₂, pode-se observar que ambos aluminatos são monofásicos e policristalinos a partir dos 1050 °C/3h, apresentando superfície específica BET-N₂ a 1150°C/3h de 3,5 e 4,10 m²/g respectivamente, indicando que o método de síntese adotado é adequado para a obtenção de materiais puros, policristalinos de elevada pureza.

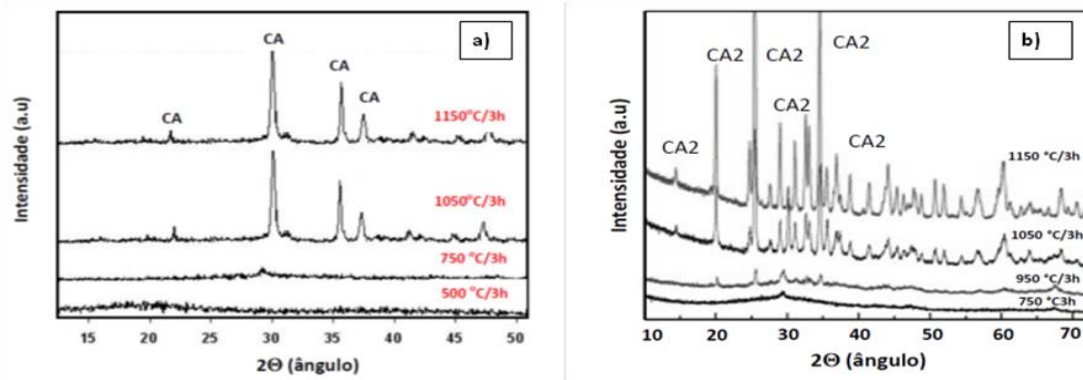


Figura 3. Difratoformas de raios X: a) Síntese de CA; b) síntese de CA2.

3.2. Calibração elétrica do calorímetro.

O calorímetro desenvolvido neste trabalho consiste em duas células de medições, onde uma apresenta o material de referência (inerte) e a outra o material de reação (cimento, água e aditivos), este arranjo é necessário, pois as perturbações externas atuam sobre as duas células e portando seus efeitos se anulam. As células de medições e os sensores estão dentro de um bloco de alumínio que tem a função de dissipar rapidamente o calor absorvido pelas termopilhas e com isso não influenciar as leituras das mesmas (figura 04). Todo este conjunto está termicamente isolado do meio externo.

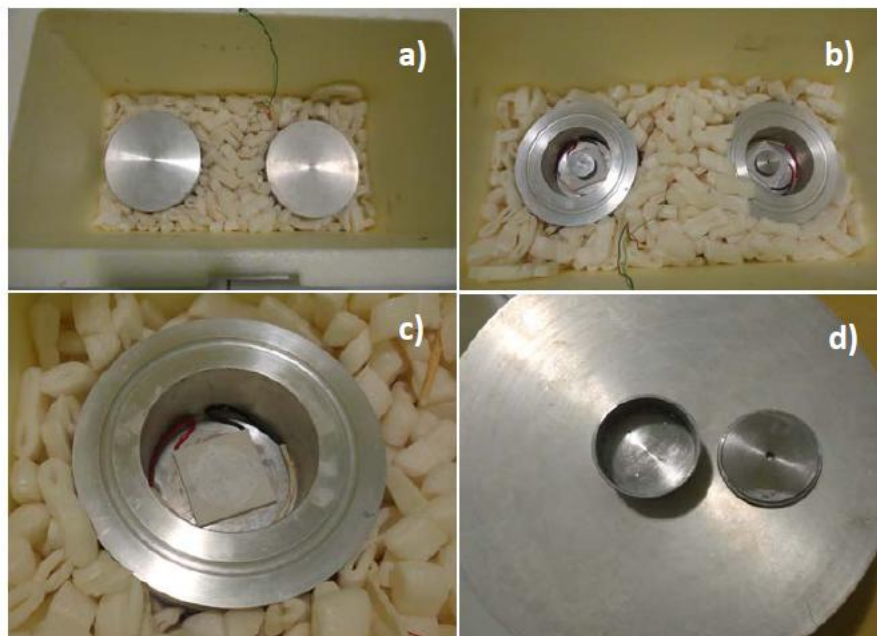


Figura 04 – Detalhes do calorímetro : a) Vista geral do conjunto b) cadinhos e sensores no interior do bloco c) termopilha d) cadinho.

Dos testes de calibração elétrica foi possível se estabelecer uma relação direta entre a quantidade de calor injetado nos resistores e a tensão gerada nos terminais do sensor, conforme mostra a figura 5.

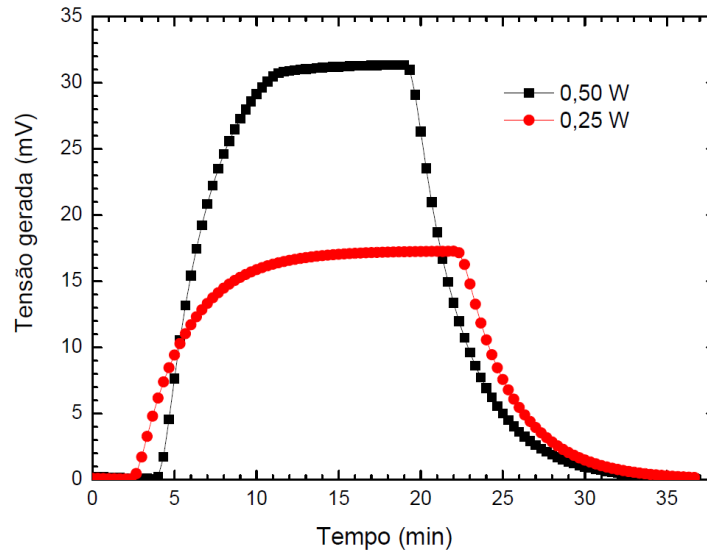


Figura 5 – Curvas de calibração elétrica para potências de 0,5 e 0,25 W.

Os resultados da calibração elétrica estão expressos na tabela II.

Tabela II – Calibração elétrica

Potência (W)	Tensão da fonte (V)	Tensão gerada (mV)	K (W/V)
0,50	7	29,803	16,6
0,25	5	15,326	16,5

3.3 Hidratação do CAC

Após a calibração do sistema realizou-se o estudo da reação água/cimento (a/c) onde foi usado o cimento comercial CA puros na proporção a/c de 0,5 e 2. A figura 06 mostra as curvas calorimétricas para estes cimentos, onde é possível observar no início do processo (primeiro pico) a dissolução do cimento e no segundo pico a pega (endurecimento) do mesmo. Também é possível observar que o aumento da quantidade de carbonato de Lítio acelera o processo de hidratação, uma

vez que o mesmo atua na cinética de hidratação aumentando a relação de C/A (Cálcio/alumina) o que deixa a solução menos solúvel e portanto acelera o endurecimento do cimento. Além disso, a presença do carbonato de lítio provoca o aparecimentos de pequenos cristais de $\text{LiAl}(\text{OH})_4$ que precipitam-se mais rapidamente que os hidratos de aluminato de cálcio e tem a estrutura cristalina necessária para servir de germes para nucleação reduzindo drasticamente o período de indução alcançando rapidamente o estágio de pega do cimento.

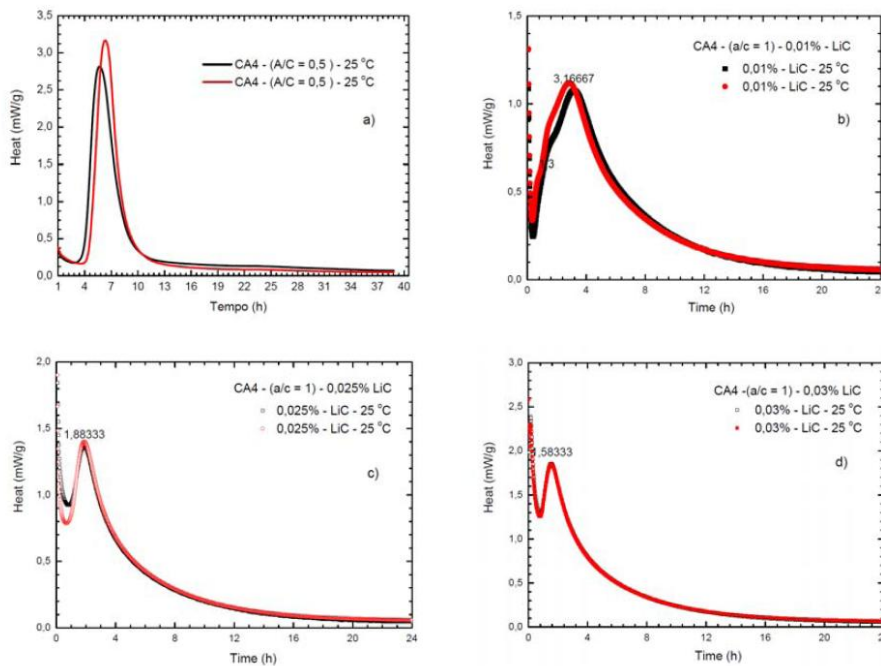


Figura 06 – Curvas calorimétricas: a) CA puro (a/c=0,5) b) CA + 0,01% Carbonato de Lítio (a/c=1) c) CA + 0,025% Carbonato de Lítio (a/c=1) e d) CA + 0,03% Carbonato de Lítio (a/c=1).

4. CONCLUSÕES

O estudo realizado neste trabalho possibilitou a construção e calibração de um calorímetro que apresenta um custo relativamente baixo quando comparado com os que estão disponíveis no mercado. Além disso, viabilizou a análise da curva calorimétrica no processo de hidratação de cimentos refratários comerciais e os efeitos de agentes modificadores de pega. Portanto, a compreensão dos fenômenos envolvidos durante este processo é possível controlar os parâmetros da hidratação de acordo com a necessidade da sua aplicação.

5. AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Maranhão – FAPEMA pelo apoio financeiro e bolsas.

6. REFERÊNCIAS

1. Rivas Mercury J. M., De Aza, A. H., Turrillas, X. e Pena P., “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio (Parte I)”, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 42 [5] 269-276 (2003).
2. Rivas Mercury J. M., De Aza, A. H., Turrillas, X. e Pena P., “Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Parte II: Efecto de las adiciones de sílice y alumina”, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 42 [6] 361-368 (2003).
3. Wadsö. L. “The Isothermal Heat Conduction Calorimeter: A Versatile Instrument for Studying Processes in Physics, Chemistry, and Biology”. Journal of Chemical Education, Vol. 78 No. 8 (2001).
4. H. F. W., Taylor, “Cement Chemistry”, Ed. Academic Press, Londres (Inglaterra), pp. 316-343 (1990).
5. W.E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K G. Arari, H. Sarpoolaky y C. Parr. “Castable refractory concretes”. Inter. Mater. Rev. 46 [3] 145-167 (2001).
6. K. Fujii, W. Kondo y H. Ueno. “Kinetics of the Hydration of Monocalcium Aluminate”. J. Am. Ceram. Soc. 69 [4] 361-364 (1986).
7. X. Cong y R. J. Kirkpatrick. “Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid State ^{27}Al NMR Study”. J. Am. Ceram. Soc. 76 [2] 409-416 (1993).
8. S. Mohmel, W. Gessner, G. Oliew, A. Rittel y R. Seydel. “Investigation on the Hydration of Clinker Phase of High Alumina Cements”, pp. 147-150, en Global Advances in Refractories, Proceedings of UNITECR 91, Aachen (Alemania) (1991).
9. S. Rashid, P. Barnes, X. Turrillas. “The rapid conversion of calcium aluminate cement hydrates, revealed by synchrotron energy-dispersive diffraction”. Adv. Cem. Res. 4 [14] 61-67 (1991)
10. S. Rashid, P. Barnes, J. Bensted, X. Turrillas. “Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction”. Jour. Mat. Sci. Lett. 13 1232-1234 (1994).
11. S. Rashid y X. Turrillas. “Hydration Kinetics of CA using synchrotron energy-dispersive diffraction”. Thermochim. Acta 302 [1-2] 25-34 (1997).

12. I. Wadsö, "Isothermal microcalorimetry in applied biology". *Thermochimica Acta* 394 (2002) pp. 305 – 311.
13. I. Wadsö, "Needs for standards in isothermal microcalorimetry". *Thermochimica Acta* 347 (2000) pp. 73 – 77.
14. I. Wadsö, "Isothermal microcalorimetry near ambient temperature: An overview and discussion". *Thermochimica Acta* 294 (1997) 1 – 11

ABSTRACT

In the formulation of refractory castables becomes necessary to use additives, dispersants, deflocculants, accelerators and/or retarders, which act by improving the workability of the system. The heat released in the interaction between water-cement-additive interaction can be measured by installing thermopiles, which are able to detect the heat flow of this reaction due to the potential difference generated in the electrical terminals of the thermopile as a function of the temperature difference between the plates thereof. In this paper single-phase powders of Monoaluminato calcium (CA CaAl_2O_4) and Calcium Dialuminate ($\text{CaAl}_4\text{O}_7 - \text{CA}_2$) - were synthesized by polymeric precursors method. The powders were characterized by diffraction (XRD) and specific surface area by the BET method. These materials were used to prepare pastes with water / cement ($w / c = 0.5$ and 1) for determining the heat of hydration in a heat flow calorimeter built in the laboratory. The results showed that the isothermal calorimeter constructed in the laboratory shows good reproducibility of the results, with an effective teaching and low cost for the qualitative study of hydration of cement pastes tool.

Keywords: Isothermal Calorimetry; Calcium aluminates; hydration.