

DETERMINAÇÃO DE REATIVIDADE DE CLÍNQUER USANDO A
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

AFONSO RODRIGUES DE AQUINO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
C.P. 11.049 - CEP 05422-970 - São Paulo - SP - Brasil

E

JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
Instituto de Química, Universidade de São Paulo
C.P. 26.077 - CEP 05599-970 - São Paulo - SP - Brasil

SYNOPSIS. - Aquino, A.R. & Matos, J.R. 1997. **Clinker reactivity determination using differential scanning calorimetry (DSC).** *An. Assoc. Bras. Quím.*, 46(3), 167-171.

ABSTRACT

This work describes a thermal analytical study of seven different Brazilian clinker samples, using the Differential Scanning Calorimetry (DSC) technique.

DSC curves of raw and hydrated samples were used to determine the clinker reactivity. The DSC technique showed that it is possible to determine hydration heat of cements or clinkers for any application period, and yet it showed to be more appropriate for this purpose than conduction calorimetry.

Keywords: Thermal analysis, Cement, Clinker.

(Recebido em 03/02/97. Aceito para publicação em 13/05/97)

INTRODUÇÃO

As matérias-primas comumente usadas na fabricação do cimento são a argila e o calcário. A fusão incipiente, em temperatura de 1450°C, de uma mistura íntima de argila e calcário em proporções adequadas leva à obtenção do clínquer, que durante o processo de moagem recebe a adição de 3 a 5%, em massa, de sulfato de cálcio - CaSO₄, para correção do tempo de pega [1].

Os principais constituintes mineralógicos de um clínquer são os silicatos cálcicos formados nas temperaturas mais altas e a fase intersticial, composta por aluminatos e ferroaluminatos cálcicos. Outros constituintes menos frequentes são o periclásio - MgO e a cal livre - CaO [1].

A reatividade de um clínquer está associada à quantidade de calor liberada durante o processo de hidratação.

A reação de hidratação de um clínquer pode ser acompanhada e medida pela quantidade de hidróxido de cálcio e de outros produtos hidratados, formados pelas suas diferentes fases constituintes [2].

A aplicação da análise térmica para a determinação dos produtos de hidratação do cimento vem sendo feita há quase cinquenta anos com a termogravimetria (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) [3-5]. A adoção da calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a determinação do hidróxido de cálcio em pasta de cimento hidratado foi feita mais recentemente [6].

Na indústria cimenteira, a reatividade é avaliada a partir do calorímetro de condução, que mede diretamente a quantidade de calor liberada durante a reação de hidratação de um clínquer ou cimento, e permite conhecer somente o quanto a amostra ainda pode ser hidratada, uma vez que qualquer reação ocorrida previamente não vai ser indicada.

No entanto, para esse propósito pode-se, também, utilizar o DSC, que mede o calor necessário para a desidratação de um clínquer ou cimento, e isto permite conhecer a quantidade total de calor envolvida na hidratação da amostra. A curva DSC da mesma amostra antes de ser submetida ao ensaio de hidratação possibilita saber se ocorreu ou não uma hidratação prévia [7].

Este artigo relata um estudo sobre a reatividade de diferentes amostras de clínquer usando a técnica da calorimetria exploratória diferencial comparada com a calorimetria de condução.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

As amostras de clínquer usadas neste trabalho foram fornecidas pela Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP. Quando recebidas todas as amostras tinham sido produzidas há cerca de um ano e foram moídas, em moinho tipo martelo, até passarem na peneira de 80 mesh, ou seja, que pelo menos uma dimensão do grão obtido não excedesse 0,177 mm.

As amostras hidratadas foram obtidas da reação do clínquer com água, na relação massa/volume = 0,46, e guardadas durante 34 (trinta e quatro) dias em câmara saturada em vapor d'água e moídas nas mesmas condições anteriores.

Métodos

Os valores do calor de hidratação liberado nas primeiras 72 (setenta e duas) horas das diferentes amostras de clínquer, foram obtidos com um calorímetro de condução Wexham modelo JAF.

As curvas DSC foram obtidas a partir de célula DSC 50 Shimadzu utilizando razão de aquecimento de 10°C/min, atmosfera dinâmica de N₂ (vazão de 50 mL/min), cápsula de alumínio e massa de amostra variando entre 8 e 9 mg. A célula DSC foi calibrada antes e verificada depois das análises com

índio metálico de 99,99% de pureza, valor da massa igual a 6,811 mg, onde os valores de ΔH e temperatura de fusão (T_f) foram iguais a 28,5 J/g, 156,5 °C e 28,6 J/g e 156,9 °C, respectivamente, estando próximo aos valores padrões de 28,58 J/g e 156,6 °C.

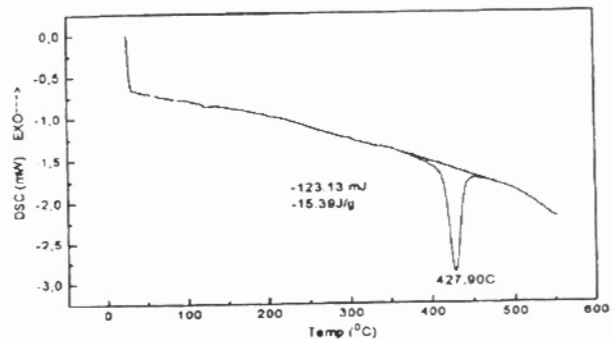


FIG. 1 - Curva DSC da amostra A conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,0 mg.

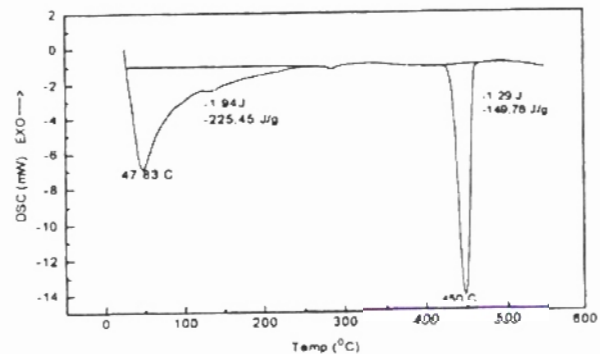


FIG. 2 - Curva DSC da amostra A hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,6 mg.

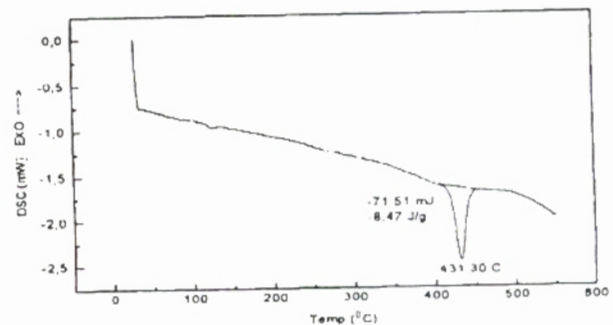


FIG. 3- Curva DSC da amostra B conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,4 mg.

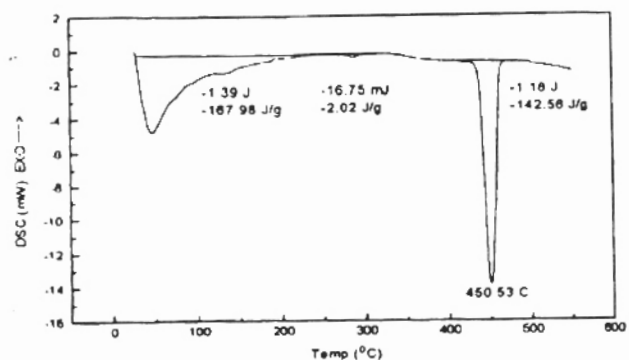


FIG. 4 - Curva DSC da amostra B hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,3 mg.

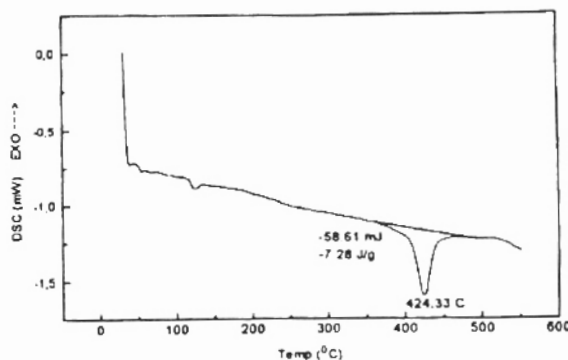


FIG. 7 - Curva DSC da amostra D conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,1 mg.

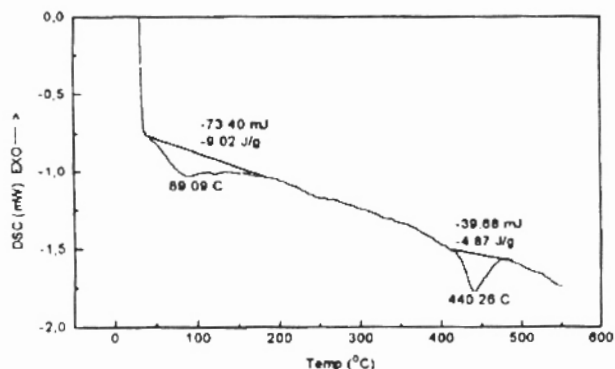


FIG. 5 - Curva DSC da amostra C conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,1 mg.

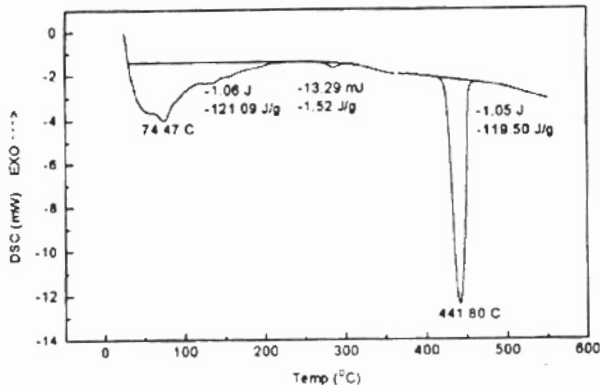


FIG. 8 - Curva DSC da amostra D hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,8 mg.

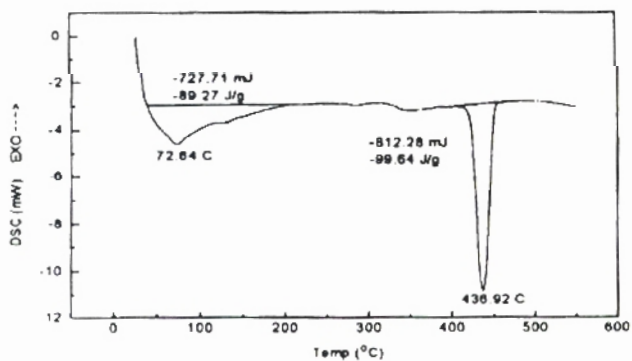


FIG. 6 - Curva DSC da amostra C hidratada, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

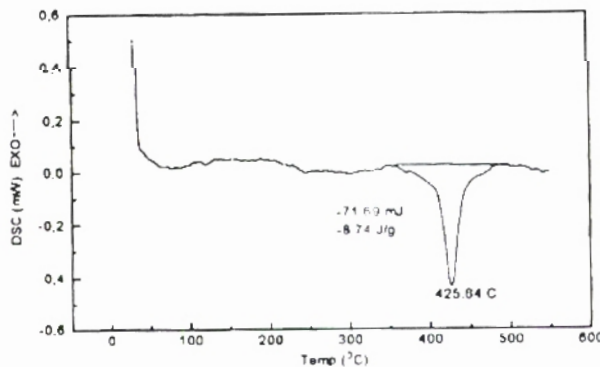


FIG. 9 - Curva DSC da amostra E conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), razão de aquecimento de 10°C/min e massa de 8,2 mg.

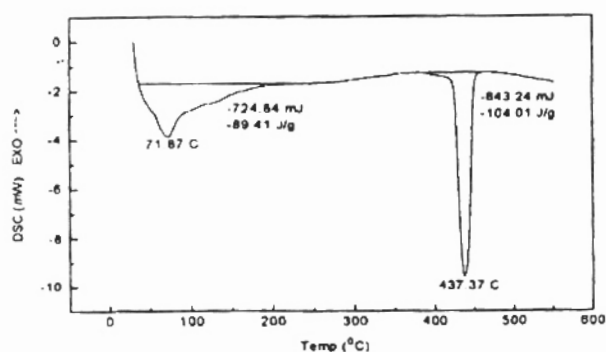


FIG. 10 - Curva DSC da amostra E hidratada, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,1 mg.

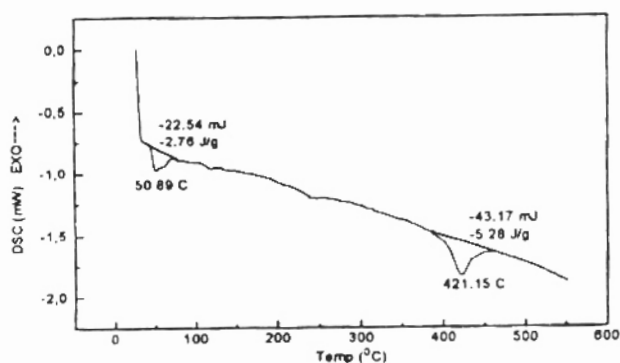


FIG. 13 - Curva DSC da amostra G conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,2 mg.

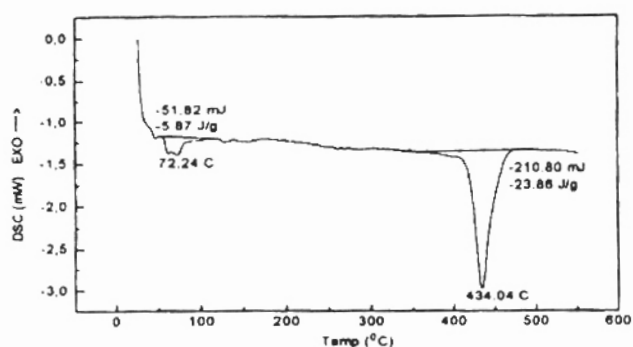


FIG. 11 - Curva DSC da amostra F conforme recebida, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,8 mg.

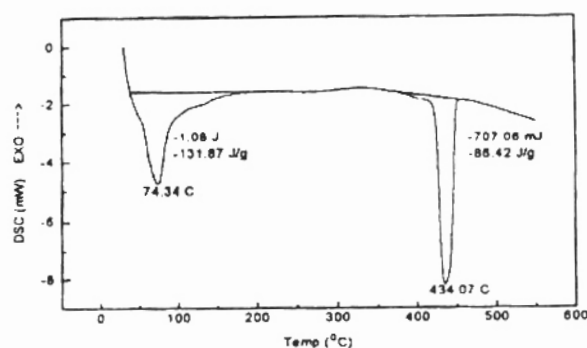


FIG. 14 - Curva DSC da amostra G hidratada, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,2 mg.

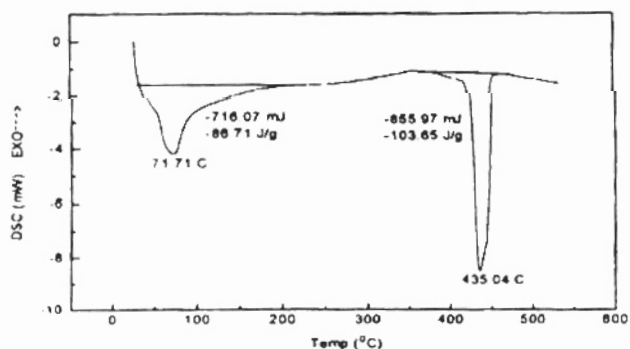


FIG. 12 - Curva DSC da amostra F hidratada, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min), razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e massa de 8,3 mg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas DSC das amostras hidratadas mostram invariavelmente dois eventos principais. O primeiro corresponde à quantidade de calor necessária para a remoção da água associada ao silicato; o segundo, à quantidade de calor consumido na desidratação da portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$. As amostras A, B e D exibem um terceiro evento, associado à desidratação do aluminato e/ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A comparação dos resultados obtidos por calorimetria de condução com aqueles oriundos da calorimetria exploratória diferencial pode ser feita com o auxílio da Tabela 1.

TABELA 1

Comparação dos valores do calor de hidratação medido em DSC e em calorímetro de condução

AMOSTRA	i	ii	iii	iv
A	376,52	15,39	361,13	280,54
B	312,56	8,47	304,09	255,13
C	188,91	13,89	175,02	190,12
D	240,59	7,28	233,31	174,97
E	193,42	8,74	184,68	107,85
F	190,36	29,73	160,43	76,38
G	218,29	8,04	210,25	210,27

i - ΔH obtido por DSC para a amostra hidratada

ii - ΔH obtido por DSC para a amostra recebida

iii - ΔH obtido a partir da diferença a-b

iv - ΔH obtido por calorímetro de condução

OBS.: valores em Joule/grama

Pela observação do valor da diferença do calor de hidratação obtido com DSC, coluna iii, para as mesmas amostras hidratadas e conforme recebidas e os obtidos, também para as mesmas amostras, com calorímetro de condução, coluna iv, é possível concluir que devido ao procedimento de preparação da amostra o calorímetro de condução não registra o calor liberado nos primeiros minutos da reação de hidratação, uma vez que os valores da coluna iii, com exceção do correspondente à amostra G, são sempre menores do que os da coluna iv.

É sabido que o aluminato tricálcico, um dos principais constituintes do clínquer, reage quase instantaneamente com a água chegando a liberar 1280 J/g. Pela Tabela 1 é possível observar que a hidratação prévia, que pode ter ocorrido em consequência da moagem, estocagem ou manipulação inadequada, na amostra F atingiu valor de calor de hidratação superior a 15% do total obtido durante os ensaios com DSC, nas condições experimentais escolhidas, e superior a 38% em relação à calorimetria de condução. Nas demais ficou compreendido entre 2,7 e 7,4% para o DSC e 3,3 e 8,1% para o calorímetro de condução, respectivamente. Desse modo, as

medidas de DSC permitem inferir se um clínquer ou cimento está sendo estocado em condições apropriadas, se houve contato com água e em que condições esse contato se deu.

O parâmetro mais importante, uma vez que se disponha das amostras, é o tempo de obtenção dos resultados e a massa da amostra. O calorímetro de condução demanda 72 (setenta e duas) horas de análise, enquanto o DSC demanda 1 (uma) hora entre pesagem da amostra, alimentação da célula DSC, leitura e interpretação dos resultados, considerando o aquecimento a 10°C/min e trabalhando-se com massa de amostra aproximadamente 3000 vezes menor.

CONCLUSÃO

Com este trabalho foi mostrado que a técnica DSC é apropriada para ser usada na determinação da quantidade de calor envolvida na hidratação de clínquer ou cimento. Foi também evidenciado que a técnica DSC é mais completa do que a calorimetria de condução por permitir conhecer o estágio inicial de hidratação da amostra, que pode ser decorrente das condições de produção, armazenagem, transporte ou manuseio inadequadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TAYLOR, H.F. 1992. Cement chemistry - Academic Press, London.
2. METHA, P.K. & MONTEIRO, P.J.M. 1994. Concreto, estrutura, propriedades e materiais - Pini, São Paulo.
3. KALOUSEK, G.L., DAVIS, C.W. & SCHIMERTZ, W.E. 1949. J. Am. Concr. Inst., 45, 693.
4. KALOUSEK, G.L. & ADAMS, M. 1951. J. Am. Concr. Inst., 48, 77.
5. MIDGLEY, H.G. 1979. Cem. Concr. Res., 9, 77.
6. MOUKWA, M., FARRINGTON, S. & YOUN, D. 1992. Thermochim. Acta. 195, 231.
7. AQUINO, A.R. 1996. Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP, São Paulo.