

# Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio

## *(Hydration process and the mechanisms of retarding and accelerating the setting time of calcium aluminate cement)*

**J. R. Garcia, I. R. de Oliveira, V. C. Pandolfelli**

*Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos  
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905  
vicpando@power.ufscar.br*

### Resumo

Um dos aspectos principais para o desenvolvimento de concretos refratários está no aprimoramento dos conhecimentos sobre o cimento de alta alumina ou cimento de aluminato de cálcio (CAC), já que esse ligante é o mais utilizado nesta classe de produtos. O objetivo desse trabalho foi o de analisar as informações disponíveis na literatura para se obter um conhecimento mais aprofundado dos mecanismos de ação dos aditivos retardadores e aceleradores da pega deste cimento. Da análise dos dados compilados pode-se concluir que os aditivos retardadores agem geralmente de duas maneiras: 1) dificultando o processo de dissolução do cimento, por meio da formação de barreiras insolúveis ao redor das suas partículas e 2) favorecendo a formação de hidratos mais solúveis, o que aumenta o tempo necessário para que se inicie a precipitação. Por outro lado, os aditivos aceleradores de pega podem atuar favorecendo a formação de hidratos menos solúveis, diminuindo assim o tempo necessário para a precipitação ou ainda pela formação de núcleos iniciadores do processo de crescimento dos cristais dos hidratos. A análise destas informações leva a constatação de que a ação de alguns aditivos retardadores e aceleradores ocorre em estágios distintos no processo de hidratação do CAC. Portanto, pode-se imaginar uma situação onde a combinação desses dois aditivos poderia conferir um tempo de trabalhabilidade adequado e seguro, aliado a um curto tempo de desmoldagem.

**Palavras-chave:** cimento de aluminato de cálcio, hidratação, aditivos retardadores e aceleradores.

### Abstract

*One of the main aspects for the development of refractories castables is to master the knowledge regarding calcium aluminate cement (CAC), as this binder is the most applied in these products. The objective of this work was to analyze the available information in the literature in order to explain the understanding regarding the actions of retarder and accelerator additives in the setting mechanisms of CACs. The analysis of the compiled information pointed out that the retarder additives, in a general way, act in two ways: 1) inhibiting the process of cement dissolution, by the build up of insoluble barriers around the cement particles, and 2) enhancing the formation of more soluble hydrates, which increase the time necessary for the hardening beginning. On the other hand, the accelerators can induce the formation of less soluble hydrates, diminishing the time necessary for the setting or speeding up the beginning of the hydrate nucleation. The overall analysis pointed out that the action of some retarder and accelerators additives takes place in different periods of the setting time of the CACs. This aspect allows the combination of additives conferring a good workability associated to a short demolding time.*

**Keywords:** calcium aluminate cement, hydration, retarding and accelerating additives.

## INTRODUÇÃO

Concretos refratários são utilizados em processos produtivos envolvendo altas temperaturas [1]. Devido ao rápido desenvolvimento desses processos, principalmente na siderurgia, a adequada utilização desta classe de material cerâmico depende de uma evolução permanente, sendo que, um dos pontos mais relevantes envolve o aprimoramento dos conhecimentos sobre os ligantes hidráulicos. Entre estes, o cimento de alta alumina ou cimento de aluminato de cálcio (CAC) é o mais utilizado na área de concretos refratários, por conferir propriedades especiais a esses materiais tais como

rápido desenvolvimento de resistência mecânica a verde e alta resistência a agentes corrosivos, quando em uso [2]. A importância no aprimoramento dos conhecimentos sobre a utilização do CAC em concretos refratários está associada, principalmente, a necessidade de se adequar a quantidade deste ligante nas formulações.

Um tópico que tem recebido atenção especial dos fabricantes e pesquisadores de materiais cerâmicos refratários refere-se ao processo de aplicação desses concretos. Esforços têm se concentrado no desenvolvimento de métodos de instalação que possibilitem a automação dessa etapa e possam minimizar a incorporação de



apresentadas na Fig. 1 [8].

Nas condições de produção, utilizadas atualmente, obtêm-se CACs de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material [1-4, 6]. Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação a água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO, maior a reatividade. As principais fases cristalinas presentes em cimentos comerciais são:

- A fase  $C_3A$  ( $3CaO \cdot Al_2O_3$ ) é a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio, pois a produção de cimentos refratários é efetuada na presença de altos teores de alumina, dificultando a formação desta fase [9].

- A fase  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, apesar de possuir uma temperatura de fusão relativamente baixa [1], pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais [1, 2, 9].

- A fase CA ( $CaO \cdot Al_2O_3$ ) tem uma temperatura de fusão relativamente alta (1600 °C), mas hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases  $C_3A$  e  $C_{12}A_7$ . Apesar disso apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega [1].

- A fase  $CA_2$  ( $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ) é mais refratária que a fase CA, mas requer um longo tempo para se hidratar. A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado [10].

- A fase  $CA_6$  ( $CaO \cdot 6Al_2O_3$ ) é a única fase, presente em sistemas formados por aluminato de cálcio puro que não se hidrata [1].

- A presença da fase A ( $\alpha-Al_2O_3$ ) no CAC é normalmente resultado de uma adição de alumina após a fabricação. Esta adição é realizada com o objetivo de aumentar a refratariedade do sistema.

Apesar do grande número de fases possíveis, os cimentos comerciais são constituídos geralmente por três fases principais, as quais são responsáveis pelo processo de pega hidráulica [1, 7]: a fase estequiométrica, CA, que constitui cerca de 40 a 70% do cimento obtido; a fase  $CA_2$ , que é a segunda em proporção (> 25%) e a fase  $C_{12}A_7$ , que constitui entre 1 e 10% dos cimentos comerciais.

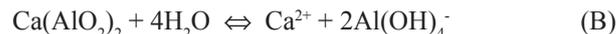
Independentemente da proporção entre as fases cristalinas presentes no cimento, o processo de endurecimento inicia-se com a reação do cimento com a água formando íons cálcio ( $Ca^{2+}$ ) e tetra-hidroxi aluminato ( $Al(OH)_4^-$ ) em solução. Este processo de dissolução continua até que a solução atinja um nível de saturação suficiente para promover uma precipitação massiva, seguida do crescimento dos cristais dos compostos conhecidos como hidratos de aluminato de cálcio. Este processo proporciona a formação de uma rede interconectada conferindo resistência mecânica ao corpo cerâmico. A velocidade de hidratação e de precipitação dos hidratos formados é fortemente dependente da composição cristalina do material de partida, bem como da estrutura dos produtos que se formam durante a precipitação. Este último aspecto é influenciado, principalmente, pelo teor de

água disponível, pelo tempo de reação, pela temperatura, e pela relação entre as concentrações dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Al(OH)_4^-$  que são geradas em solução durante o processo de dissolução das fases anidras.

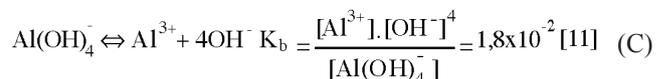
Os aspectos descritos acima fazem com que o mecanismo de hidratação do CAC, apesar do intenso estudo efetuado nas últimas décadas, ainda seja um fenômeno pouco compreendido. Isto ocorre principalmente porque estudos sistemáticos deste material são difíceis, pois o CAC e seus produtos de hidratação são sistemas contendo várias fases cristalinas, cuja composição final depende fortemente das condições experimentais adotadas.

#### *Processo de hidratação do CAC*

Como mencionado anteriormente o processo de hidratação do cimento inicia-se quando a água entra em contato com a superfície das suas partículas, sendo esta etapa descrita pela seguinte equação química:



Os íons  $Al(OH)_4^-$ , formados na reação descrita pela Equação (B) comportam-se como uma base, sendo que, uma pequena parte deles se dissocia em íons  $Al^{3+}$  e  $OH^-$ , estabelecendo um equilíbrio comandado pela constante básica  $K_b$ . Este fenômeno é o responsável pelo aumento no pH do meio, como demonstrado pela Equação (C).



A ocorrência destas reações químicas (B e C) provoca a dissolução das fases anidras que compõem o CAC, proporcionando um aumento das concentrações dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Al(OH)_4^-$  em solução. Este processo continua até que um estado de saturação, em relação a dissolução do cimento, seja alcançado. Desta forma, o processo atinge um equilíbrio químico e a dissolução do cimento é interrompida. No entanto, a solubilidade das diferentes fases cristalinas do aluminato de cálcio anidro, apesar de pequena, é maior do que a solubilidade dos produtos da reação desses compostos com a água (chamados de hidratos de aluminato de cálcio) [9]. Portanto, em relação aos produtos da reação, o equilíbrio alcançado não é estável. Na verdade, na situação de saturação da solução, em relação à dissolução do cimento, a solução está supersaturada em relação aos produtos de hidratação [12] e, por esse motivo, existe uma tendência natural para que ocorra a precipitação destes produtos.

Apesar de favorecida, a precipitação dos hidratos envolve um processo lento de nucleação, durante o qual não ocorre precipitação. Este tempo de espera, necessário para que se atinjam condições ideais para a precipitação dos hidratos é conhecido como “período de indução”. Este estado de equilíbrio metaestável é mantido até que se vença a barreira de energia de ativação ( $E_a$ ) para a formação dos primeiros

núcleos de cristais dos hidratos, sendo que quanto maior  $E_a$  mais lenta é a cinética para um determinado processo.

A nucleação é um fenômeno dinâmico que pode ser descrito considerando que os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  e as moléculas de água estão em constante movimento, chocando-se uns contra os outros com uma frequência que aumenta com a temperatura e com a concentração destas espécies. Desta forma, ligações entre estas espécies ocorrem aleatoriamente, sendo constantemente formadas e rompidas. Em algum momento um conjunto de espécies pode permanecer unido por um tempo maior que o médio, permitindo assim o aumento de seu tamanho por meio da ligação de outras espécies. Ao se atingir um determinado tamanho crítico verifica-se a formação de um núcleo estável. Esta idéia corresponde a superação da barreira  $E_a$ , de acordo com o esquema mostrado na Fig. 2.

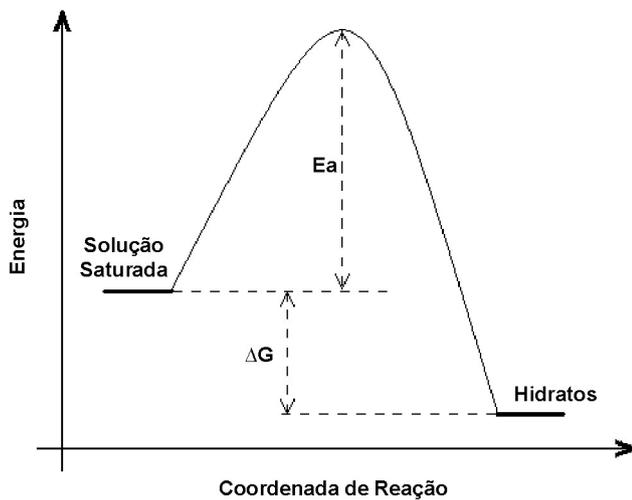


Figura 2: Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC, onde  $E_a$  representa a energia de ativação para a formação do hidrato e  $\Delta G$  representa a variação da energia livre durante a reação.

[Figure 2: Energy diagram for the hydration reaction of CAC, where  $E_a$  is the activation energy for the hydrate formation and  $\Delta G$  is the Gibbs energy change for the reaction.]

A partir da formação dos primeiros núcleos estáveis, a velocidade de precipitação passa a não ser mais limitada por  $E_a$ , uma vez que, deste momento em diante, o processo deve ocorrer por meio do crescimento dos núcleos já formados. Desta maneira, estes núcleos crescem rapidamente retirando os íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  de solução, proporcionando a retomada da dissolução das partículas de cimento o que possibilita um contínuo crescimento dos grãos de hidratos e conseqüente precipitação.

Esse mecanismo pode ser esquematicamente representado através do ciclo de Le Chatelier, mostrado na Fig. 3 [22]. Esse ciclo representa a contínua dissolução do cimento anidro e a precipitação dos hidratos formados que prossegue até que todas as partículas do cimento anidro, em contato com a água, sejam consumidas.

O caminho seguido pela precipitação dos produtos de hidratação do CAC depende do valor da barreira de energia

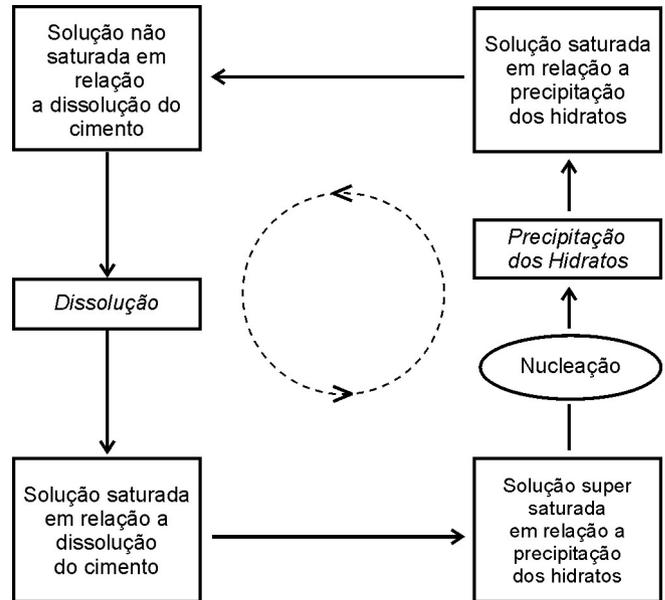


Figura 3: Ciclo de Le Chatelier para a reação de hidratação do CAC (baseado na referência [22]).

[Figure 3: Le Chatelier cycle for the CAC hydration reaction (based on reference [22]).]

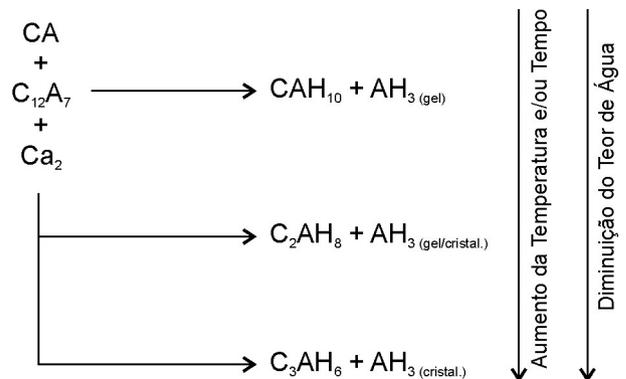


Figura 4: Esquema representando as reações de hidratação mais comuns para CACs [1].

[Figure 4: General diagram for hydration reaction of CACs [1].]

de ativação ( $E_a$ ) correspondente a nucleação destes produtos (Fig. 2). Tal valor depende de fatores que determinam a estrutura do hidrato que irá ser formado, sendo assim quanto mais compacta e complexa a estrutura do composto, tanto maior será  $E_a$  [13].

Os tipos de hidratos predominantes, os quais apresentam diferentes estruturas, são formados segundo a seqüência apresentada na Fig. 4.

O hidrato  $\text{CAH}_{10}$  ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) se forma no início da precipitação, sendo o produto majoritário quando a cura é realizada em baixas temperaturas (5-10 °C) e com teor suficiente de água. Também é o hidrato menos denso (1,72  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e o segundo mais solúvel. O hidrato  $\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) forma-se em temperaturas entre 22 e 35 °C. Este hidrato apresenta valor intermediário de densidade (1,95  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) e é o terceiro mais solúvel. Já o  $\text{C}_3\text{AH}_6$

( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) é o hidrato formado majoritariamente em temperaturas acima de  $35^\circ\text{C}$  ou na presença de teores reduzidos de água. É o hidrato mais denso ( $2,52\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) e o menos solúvel [1].

O hidrato  $\text{AH}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) é o mais solúvel entre os quatro. Este hidrato forma-se em toda a faixa de temperatura e teores de água, embora o aumento da temperatura e o passar do tempo possa modificar sua estrutura, de amorfa para cristalina. Nesta mudança de estrutura o  $\text{AH}_3$  sofre uma diminuição de solubilidade e um aumento de densidade [14]. Considerando a natureza química dos produtos de hidratação, apresentados na Fig. 4, o  $\text{AH}_3$  pode ser considerado como um composto químico diferente dos demais hidratos.

A ordem crescente de densidade pode ser associada à estabilidade destes compostos. Entre as diferentes fases de aluminato de cálcio hidratado, o  $\text{C}_3\text{AH}_6$  é o mais estável e o  $\text{CAH}_{10}$  o menos estável [1-4, 7, 9], já para o  $\text{AH}_3$  a estabilidade aumenta quando este composto passa de amorfo para cristalino [14]. Esta suposição está de acordo com o fato de que, em concretos curados em condições onde as fases  $\text{CAH}_{10}$  e  $\text{AH}_3$  na forma de gel são favorecidas, o tempo ou o aumento da temperatura fazem com que estes materiais passem, gradativamente, a serem constituídos pela fase  $\text{C}_3\text{AH}_6$  e pelo  $\text{AH}_3$  cristalino [15, 16, 18].

O panorama descrito acima indica que a energia de ativação para a formação é maior para o  $\text{C}_3\text{AH}_6$  e menor para o  $\text{CAH}_{10}$ , isto porque o primeiro, apesar de mais estável, forma-se apenas em temperaturas mais altas e em tempos mais longos indicando uma maior barreira  $E_a$ . Já o  $\text{CAH}_{10}$  forma-se em temperaturas mais baixas e em tempos mais curtos (menor barreira  $E_a$ ) [19]. Estas constatações estão em sintonia com o fato do  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ser o mais denso dos hidratos formados. Isto porque, de uma forma geral, a organização de uma estrutura compacta requer mais energia do que a formação de estruturas mais abertas. Esta idéia descrita

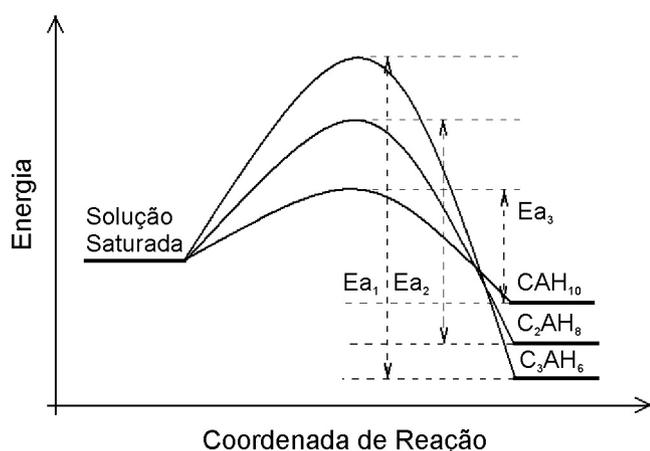


Figura 5: Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC mostrando as diferentes barreiras de energia de ativação para os hidratos comumente formados.

[Figure 5: Energy diagram for the hydration reaction of CACs showing the energy activation barriers for the formation of CAC hydrates.]

acima está representada esquematicamente na Fig. 5.

De uma forma semelhante, pode-se imaginar que a energia de ativação para a formação do hidrato  $\text{AH}_3$  amorfo deve apresentar valores comparáveis a  $E_a$  do  $\text{CAH}_{10}$ , já que estas duas estruturas são formadas a baixas temperaturas. No entanto, o valor de  $E_a$  deve aumentar conforme o  $\text{AH}_3$  passa de amorfo a cristalino e, por este motivo, a forma cristalina predomina em temperaturas mais elevadas.

Deste modo, o aumento da temperatura favorece a formação do hidrato mais estável, já que disponibiliza energia suficiente para que a maior barreira energética ( $E_a$  na Fig. 5) necessária para a nucleação deste composto possa ser vencida.

A idéia de que o aumento na temperatura favorece a formação do hidrato mais estável, não explica a velocidade com que o processo de pega do cimento se desenvolve. Este aspecto pode ser melhor entendido considerando as diferenças entre as solubilidades destes hidratos. Desta forma, se a temperatura na qual a reação de hidratação ocorre favorecer a formação do hidrato  $\text{CAH}_{10}$ , o processo de precipitação deve passar por um tempo de nucleação longo, pois a solubilidade deste composto é elevada. Já quando o hidrato  $\text{C}_2\text{AH}_8$  tem sua formação favorecida, o tempo de nucleação deve ser menor, quando comparado ao hidrato  $\text{CAH}_{10}$ . O mesmo tipo de análise pode ser efetuado na comparação entre os períodos de nucleação, observados para a precipitação dos hidratos  $\text{C}_2\text{AH}_8$  e  $\text{C}_3\text{AH}_6$ .

Sendo assim, baseando-se nas informações indicadas na Fig. 4, o aumento da temperatura altera o tempo de pega do cimento uma vez que esse parâmetro define qual o caminho que o processo de hidratação irá tomar, ou seja, qual dos hidratos terá sua nucleação favorecida. Também o teor de água pode determinar o tempo de pega do cimento, pois como indicado na Fig. 4, um excesso de água deve provocar um aumento no tempo de pega por favorecer o hidrato mais solúvel. Já a falta de água deve provocar uma aceleração no endurecimento do cimento por favorecer a nucleação do hidrato menos solúvel.

Além da temperatura, do teor de água e do tempo, um outro fator pode determinar qual das fases dos hidratos do aluminato de cálcio deve ter sua formação favorecida. Este fator é a relação entre as concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  geradas em solução durante o processo de hidratação do cimento (Equação B). A relação entre as concentrações desses dois íons é convencionalmente representada por  $C/A$  que expressa a quantidade de cálcio e de alumínio na forma de  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. Assim, se a relação entre as concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  gerados em solução for igual a 0,5, a relação  $C/A$  será igual a 1, pois a quantidade de alumínio no denominador da razão  $C/A$  é duas vezes maior que para o íon  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .

O valor de  $C/A$  determina qual hidrato tem sua formação favorecida em uma determinada temperatura, conforme pode ser observado no diagrama de solubilidade para o sistema  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ , obtido a  $25^\circ\text{C}$  (Fig. 6) [20]. Este diagrama mostra que para valores de  $C/A$  próximos a 1, a nucleação do hidrato  $\text{CAH}_{10}$  é favorecida. Com o aumento de  $C/A$ , ou

seja, para maiores  $[Ca^{2+}]$ , passa-se a favorecer a formação de  $C_2AH_8$ . Já a diminuição de C/A (maiores teores de  $Al(OH)_4^-$ ) favorece a formação de  $AH_3$ .

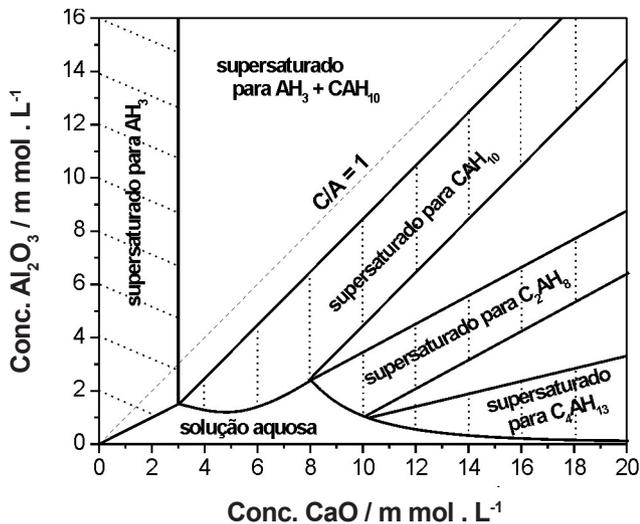


Figura 6: Diagrama de solubilidade para o sistema ternário CaO- $Al_2O_3$ - $H_2O$ , obtido a 25 °C (baseado na referência [20]).  
[Figure 6: Solubility diagram for the ternary system CaO- $Al_2O_3$ - $H_2O$  at 25 °C (based on reference [20]).]

Este comportamento está diretamente relacionado a presença das diferentes fases cristalinas no cimento anidro. Isto porque a dissolução da fase  $C_{12}A_7$ , por exemplo, proporciona uma razão C/A de aproximadamente 1,7 [12] em solução, o que, de acordo com o diagrama da Fig. 6, favorece a cinética de formação do hidrato  $C_2AH_8$  a 25 °C. Estudos realizados por Bier et al. [21] utilizando medidas de condutividade para monitorar o processo de hidratação de cimentos constituídos apenas pela fase cristalina  $C_{12}A_7$  demonstraram que esta fase apresenta uma dissolução inicial rápida, que pode ser explicada por sua maior reatividade (Fig. 7-a).

Após esta rápida dissolução, em cerca de 2 min de reação, a condutividade cai até atingir um patamar. Segundo esses autores, esta diminuição na condutividade representa a precipitação do hidrato  $C_2AH_8$ . A formação deste hidrato por sua vez proporciona um tempo de pega mais curto em relação ao hidrato  $CAH_{10}$ . Já a dissolução da fase CA, que proporciona um valor de C/A de aproximadamente 1 [12], a 25 °C, favorece a formação do hidrato  $CAH_{10}$  (mais solúvel) e, por este motivo apresenta um tempo de pega mais longo. As medidas de condutividade para a hidratação do cimento contendo apenas a fase estequiométrica (CA) (Fig. 7-a) demonstraram uma dissolução mais lenta do que a fase  $C_{12}A_7$ , que é justificada pela menor reatividade apresentada por esta fase. A dissolução de CA prossegue até atingir um valor constante de condutividade que é mantido por um período de tempo muito maior que o observado para a precipitação no caso da hidratação da fase  $C_{12}A_7$ . Desta forma ao influenciar a fase do hidrato favorecida, a composição do cimento, ou mais especificamente, o valor da razão C/A pode definir o tempo de pega do cimento.

Ainda segundo Bier et al. [21], a forma característica

das curvas de condutividade contra o tempo, obtidas para cimentos comerciais reflete o comportamento das duas fases  $C_{12}A_7$  e CA, presentes nestes materiais. A Fig. 7-b mostra, de uma forma esquemática, a curva de condutividade em função do tempo, a 25 °C, para o processo de hidratação de um cimento formado por diferentes proporções das fases cristalinas possíveis. Nessa figura observa-se um rápido aumento da condutividade, devido a rápida hidratação da fase  $C_{12}A_7$  (região I da Fig. 7-b), seguida de uma queda rápida na condutividade referente a precipitação do hidrato  $C_2AH_8$ . Entretanto após esta queda, a condutividade volta a aumentar (região II da Fig. 7-b) devido a reação de dissolução da fase estequiométrica CA, alcançando um novo patamar até que ocorra a precipitação do hidrato  $CAH_{10}$ . A formação deste hidrato resulta em uma nova queda no valor de condutividade iônica, conforme indicado na região III da Fig. 7-b.

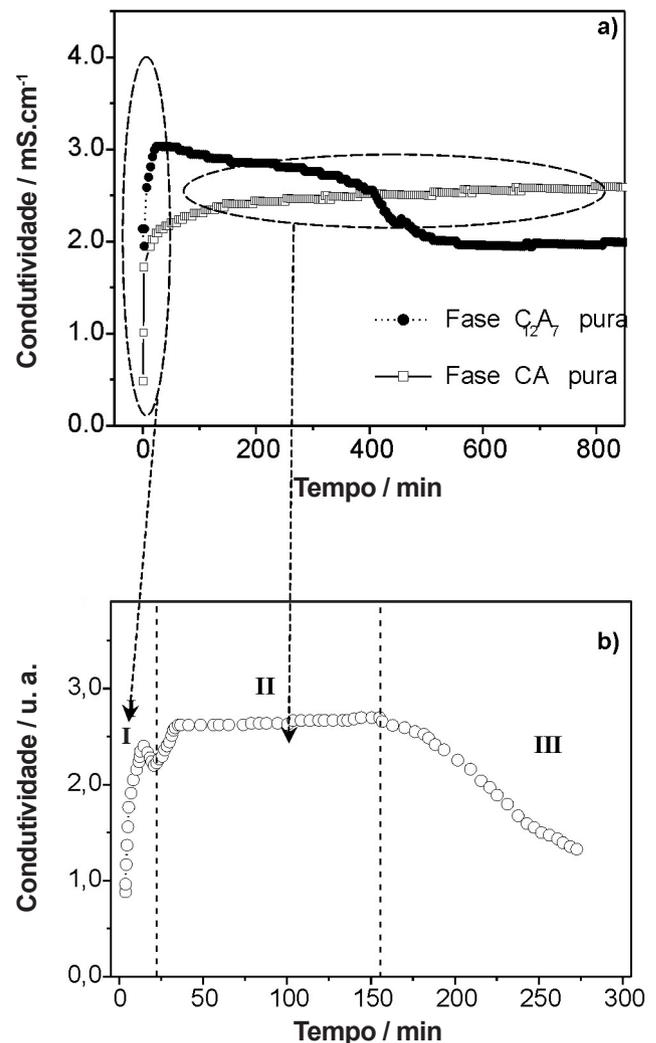
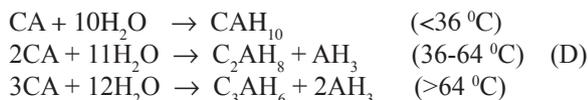
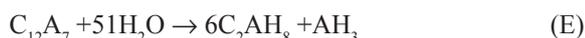


Figura 7: Esquema comparativo do perfil da curva de condutividade, em função do tempo, das fases cristalinas CA e  $C_{12}A_7$ , puras (a) e de uma suspensão de CAC (b) (baseado na referência [21]).  
[Figure 7: General conductivity profile, with time, for the pure CA and  $C_{12}A_7$ , crystallographic phases (a) and for a CAC cement suspension (b) (based on reference [21]).]

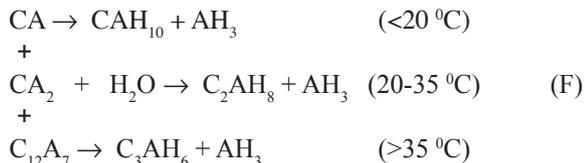
Esta discussão mostra que são vários os fatores que interferem no processo de hidratação dos CACs. Um exemplo comum da complexidade deste sistema refere-se a influência que a temperatura induz no composto formado durante a reação de hidratação do aluminato de cálcio. Alguns autores [22, 23, 24], indicam que, para a fase CA a temperatura influencia a formação do hidrato de acordo com as equações mostradas a seguir:



Já para a fase  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , estes autores não indicam a influência da temperatura no tipo do produto de hidratação resultante, o que mostra que na faixa de temperatura indicada para a fase CA, a hidratação da  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , leva sempre aos mesmos produtos, como indicado na Equação E.



Entretanto, quando se considera a influência da temperatura na formação dos hidratos a partir da hidratação de cimentos comerciais o panorama mais aceito pode ser esquematizado de acordo com a equação mostrada a seguir [1, 7, 9]:



Esta diferença no comportamento da hidratação entre as fases puras e o material comercial (mistura de diferentes fases cristalinas) está relacionada a influência da razão C/A, que pode variar conforme a proporção entre as fases cristalinas no cimento comercial. Isto mostra que para analisar o processo de hidratação do cimento todas as variáveis devem ser levadas em consideração.

Além dos aspectos relacionados a complexidade da reação de hidratação do CAC, um segundo aspecto contribui para o interesse em se estudar o processo de pega desta classe de cimento. Isto está relacionado ao fato do cimento de aluminato de cálcio proporcionar um rápido desenvolvimento de resistência mecânica a verde [25] (uma das principais vantagens desse ligante). No entanto, este comportamento pode acarretar problemas em relação ao período de trabalhabilidade dos concretos.

Um curto período de trabalhabilidade pode comprometer a formação da peça ou o bombeamento do concreto até o molde. Por esse motivo na elaboração de concretos refratários pode ser necessária a inclusão de aditivos que controlem o processo de endurecimento do cimento. Alguns dos aditivos mais utilizados na indústria de refratários, conhecidos como retardadores ou aceleradores de pega, bem como os seus mecanismos de atuação serão apresentados a seguir.

Na literatura encontram-se substâncias que são classificadas como retardadores por alguns autores e como aceleradores por outros, ou ainda são classificadas nas duas categorias em uma mesma publicação [21-33, 44]. Na verdade alguns desses compostos realmente podem atuar como retardadores ou aceleradores, dependendo do teor utilizado, sendo esse comportamento claramente entendido por meio das propriedades químicas dessas substâncias. Da observação dessas coletâneas de resultados, pode-se dizer que algumas classificações são fruto de observações práticas, que por motivos de ausência de uma investigação mais profunda podem levar a equívocos.

#### *Aditivos retardadores*

Aditivos retardadores são substâncias químicas que quando adicionadas a concretos proporcionam um atraso no processo de hidratação do cimento, retardando assim o endurecimento desse material. De uma maneira geral, o mecanismo de atuação desses aditivos é atribuído a um aumento no tempo requerido para que o processo de dissolução das fases anidras do cimento proporcionem os valores de concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  necessárias para se iniciar o período de indução (saturação da solução). Entretanto, esta é uma visão simplificada uma vez que, como será discutido adiante, existem várias maneiras pelas quais compostos químicos podem proporcionar o atraso no tempo de pega do cimento.

A Tabela I apresenta diferentes substâncias químicas, divididas em grupo, que são classificadas na literatura [1, 20,

Tabela I - Substâncias químicas utilizadas como retardadores de pega de CACs.

[Table I - Chemical compounds used as retarders additives on the setting time of CACs.]

Grupos Químicos	Exemplos de Compostos
Ácidos hidroxi-carboxílicos e seus sais	Ácido Cítrico e Citrato de Sódio Ácido Tartárico e Tartarato de Sódio EDTA
Sais de fosfato	Tripolifosfato de sódio Metafosfato de sódio
Carboidratos	Açúcar, Amido, Celulose
Aditivos defloculantes em geral	Poliacrilato de sódio Polietilenoimina
Ácido bórico e seus sais	Ácido bórico, Borax
Cátions metálicos	Sais de Ba, Mg, Na, K, Pb, Hg, Cu, Zn, etc
Compostos ácidos (exceção do $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	$\text{HNO}_3$ , HF
Composto contendo $\text{Cl}^-$	NaCl, HCl

34, 35] como aditivos retardadores da pega do cimento.

No caso da adição dos ácidos hidroxi-carboxílicos e seus sais, o retardamento na hidratação do cimento ocorre devido a natureza dos ânions produzidos por esses compostos em solução. Estes ânions são formados por grupos R-COO<sup>-</sup> e R-OH que possuem grande afinidade pelo cálcio [36, 37]. A forte interação desses ânions em solução com o Ca<sup>2+</sup> apresenta duas conseqüências no processo de hidratação do cimento. A primeira delas se deve ao fato de que a reação estequiométrica entre os ânions hidroxi-carboxílicos e o Ca<sup>2+</sup> produz sais insolúveis em pH alcalino (pH do meio contendo cimento), o que causa uma diminuição da relação entre as concentrações dos íons Ca<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, fazendo com que a razão C/A seja < 1. Isto transporta o sistema para a região do diagrama de solubilidade (mostrado na Fig. 6) onde a nucleação e crescimento dos hidratos de aluminato de cálcio é mais lenta, já que a fase mais solúvel CAH<sub>10</sub> é favorecida [38]. A segunda conseqüência está relacionada a forte interação destes compostos com o cálcio, que possibilita a adsorção dos ânions gerados em solução sobre a superfície das partículas do cimento, propiciando a formação de uma camada de sais insolúveis na interface sólido-líquido [39, 40]. O comportamento dos ácidos hidroxi-carboxílicos e seus sais é esquematicamente apresentado na Fig. 8.

A formação dessa camada dificulta o prosseguimento da reação do cimento com a água, retardando o estágio de saturação da solução. Esta camada pode ser formada tanto pela precipitação do sal formado em solução, como pela adsorção direta dos ânions hidroxi-carboxílicos sobre a superfície das partículas de cimento [41]. Esta última possibilidade é suportada pelo comportamento do EDTA. Este ânion hidroxi-carboxílico, embora forme sais mais

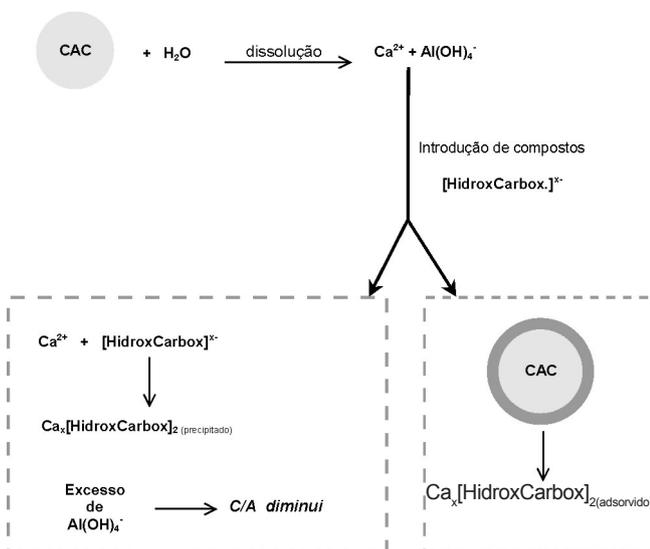


Figura 8: Esquema ilustrativo do mecanismo de ação dos compostos hidroxi-carboxílicos ([HidroxCarbox]) como retardadores da pega do cimento

[Figure 8: General diagram displaying the mechanism of action of hydroxycarboxylic compounds ([HidroxCarbox]) as CACs setting time retarders.]

solúveis do que os demais têm o maior poder retardador dessa classe (como será discutido mais adiante). Desta forma, este comportamento não pode ser explicado pelo grau de solubilidade do sal formado com o cálcio e sim pela forte ligação gerada pela adsorção dos íons de EDTA sobre a superfície da partícula de cimento.

Dentro da classe dos ácidos hidroxi-carboxílicos e seus sais, os compostos que mais intensamente atuam no atraso da pega do CAC são: o EDTA > citrato > tartarato [42, 43]. Esse comportamento pode ser entendido, principalmente considerando, que esses compostos apresentam diferentes

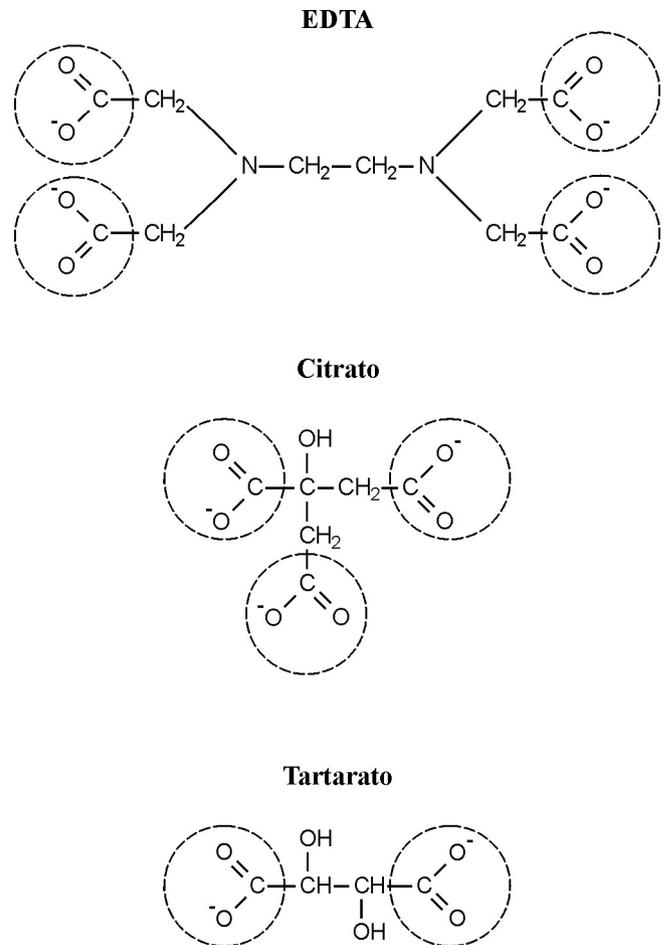


Figura 9: Estrutura química de alguns compostos hidroxi-carboxílicos, com destaque para os sítios de adsorção.

[Figure 9: Chemical structures of some hydroxycarboxylic compounds, pointing out the adsorption sites.]

números de sítios de adsorção para o cálcio, como mostra a Fig. 9. Por meio das estruturas apresentadas nesta figura percebe-se que o EDTA é o retardador mais efetivo por possuir quatro sítios de adsorção, seguido pelo citrato com três e o tartarato com apenas dois. Estes parâmetros explicam porque o EDTA não é utilizado preferencialmente como retardador, uma vez que seu efeito é tão intenso que o processo de endurecimento do cimento é totalmente prejudicado.

A Fig. 10 apresenta as curvas de condutividade em

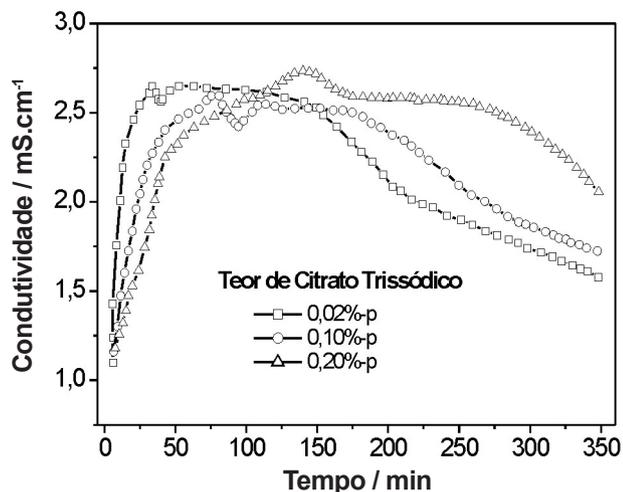


Figura 10: Influência do teor de citrato trissódico no perfil de condutividade de suspensões de cimento Lafarge (baseada na referência [44]).

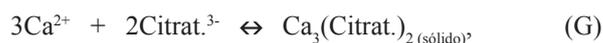
[Figure 10: Influence of different contents of tri-sodium citrate in the conductivity profile of Lafarge cement suspension (based on reference [44]).]

função do tempo obtidas por Bier *et al.* [44] para o cimento LAFARGE, na presença de diferentes quantidades de citrato trissódico. Nessa figura pode-se observar que o aumento na concentração de citrato trissódico retarda o processo de dissolução do CAC, como indica o aumento do tempo necessário para que a condutividade da suspensão atinja o valor de saturação, retardando assim a precipitação dos hidratos (queda da condutividade da suspensão).

Apesar dos ácidos hidroxí-carboxílicos e seus sais serem amplamente utilizados como aditivos retardadores, Chappius *et al.* [45] descreveram que o uso de quantidades superiores a 0,3 % de citrato trissódico, por exemplo, tem o efeito de acelerar o tempo de pega do cimento. Ainda segundo esses autores, o motivo pelo qual esta inversão de comportamento ocorre (já que os citratos são em geral usados como retardadores) deve-se a grande quantidade de sódio adicionada ao meio (na proporção de três Na<sup>+</sup> para cada íon citrato). Esta grande quantidade de Na<sup>+</sup> passaria a ter um efeito predominante diminuindo a quantidade de íons Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> em solução através da formação de NaAl(OH)<sub>4</sub> (aumento do valor C/A) o que leva o sistema para regiões do diagrama de solubilidade onde a formação do hidrato menos solúvel C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> é favorecida (Fig. 6). Esta explicação é reforçada, segundo esses autores, pelo fato desta inversão de comportamento não ser observada para proporções semelhantes de citrato monossódico. Esta suposição está de acordo com alguns trabalhos descritos na literatura [45]; entretanto, outros autores [20] mencionam que o efeito da presença do sódio é retardar o tempo de pega e não acelerar. Nesse ponto cabe discutir o problema analisando a influência global da presença de Na<sup>+</sup> no sistema. Primeiramente deve-se analisar qual é a solubilidade do NaAl(OH)<sub>4</sub>, já que para retirar íons Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> da solução esse composto deveria ser

pouco solúvel. Entretanto, informações qualitativas a respeito da solubilidade desse sal indicam uma alta solubilidade em água [46, 47]. Esta informação torna a idéia de que Na<sup>+</sup> em solução aumenta a razão C/A pouco favorável. O que causaria então a inversão de comportamento? Observando a estrutura do citrato, mostrada na Fig. 9, pode-se concluir que o sal citrato monossódico possui dois átomos de hidrogênio ionizáveis conferindo um caráter ácido a uma solução aquosa desse composto. Desta forma, além do efeito retardador do íon citrato, este composto pode retardar a pega do cimento por ser ácido (o comportamento de substâncias ácidas será discutido mais adiante). Já o citrato trissódico não possui átomos de hidrogênio dissociáveis e por isto não diminui o pH da solução. Além disso, quando quantidades equimolares de citrato trissódico e monossódico são adicionadas ao cimento, a adição do primeiro deve resultar em um aumento da força iônica do meio cerca de 20 % maior que a adição do segundo. Isto ocorre porque os dois átomos de hidrogênio dissociável do citrato monossódico são neutralizados devido ao pH altamente alcalino do meio e, por esse motivo, não participam do aumento da força iônica. Esse maior aumento da força iônica do meio devido a adição de citrato trissódico desestabiliza a dispersão da suspensão, favorecendo a coagulação do sistema (primeira etapa do endurecimento do cimento). Desse modo esta diferença na força iônica do meio deve ter um papel importante na atuação destes dois aditivos, principalmente considerando que os autores [45] concluíram de que o excesso de Na<sup>+</sup> pode acelerar a pega do CAC, por meio de medidas de fluidez.

Embora não discutido na literatura, quantidades ainda maiores de compostos hidroxí-carboxílicos (1% a 1,5% em massa para os citratos) também podem causar uma mudança da ação retardadora para aceleradora, independentemente do tipo de citrato. Esse comportamento pode ser entendido considerando que o aumento na concentração de citrato, por exemplo, favorecerá a formação, não do sal insolúvel como mostrado pela reação abaixo [36],



mas sim de complexos solúveis,

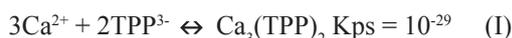


Desta forma, embora ocorra uma inicial diminuição da razão C/A, não há a formação da camada protetora insolúvel sobre as partículas anidras do cimento e essas continuam a se dissolver continuamente. Adicionalmente, como os íons formados em solução são complexados pelo aditivo, o equilíbrio se desloca no sentido da formação de mais produto, consumindo mais rapidamente o aditivo e favorecendo a supersaturação da solução.

O mecanismo de ação dos sais de fosfato é semelhante a ação dos compostos hidroxí-carboxílicos, ou seja, o íon fosfato forma sais insolúveis com o cálcio e assim retira o Ca<sup>2+</sup> da solução diminuindo a relação C/A, sendo o fosfato de cálcio (Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) um dos sais de cálcio menos solúveis

( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-29}$ ). Além disso, esses sais insolúveis podem se formar sobre as superfícies das partículas de cimento gerando uma camada que pode dificultar o prosseguimento da reação de hidratação.

Uma outra característica semelhante aos compostos hidróxi-carboxílicos está na possibilidade de inversão de comportamento passando de retardador a acelerador dependendo do teor de aditivo utilizado. Esse comportamento foi observado para o tripolifosfato de sódio (TPP)[38]. Nesse trabalho os autores demonstraram que a adição de TPP até o limite 0,75 % em massa provoca o efeito de retardar o endurecimento do cimento devido a reação abaixo:



Já acima de 0,75% em massa inicia-se o favorecimento da formação de complexos solúveis (como mostrado para o citrato na Equação H), fazendo com que esse composto aja como acelerador por meio do mesmo mecanismo de ação descrito para o citrato.

A Fig. 11 mostra as curvas de condutividade em função do tempo, obtidas por Bier *et al.* [44] que ilustram esse processo de inversão na ação do TPP. Observa-se que o aumento na concentração de TPP retarda o processo de dissolução do cimento até a adição de 0,75% em massa. Por outro lado, com a adição de 1,5% em massa de TPP a dissolução ocorre rapidamente, como indicado pelo aumento inicial de condutividade. Entretanto, cabe ressaltar que o mesmo efeito não é verificado com relação a queda de condutividade (precipitação de hidratos).

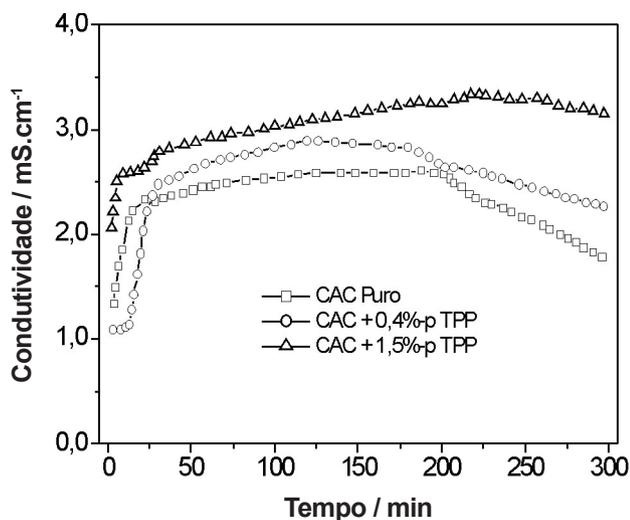


Figura 11: Influência do teor de tripolifosfato de sódio (TPP) no perfil da condutividade de suspensões de cimento (baseada na referência [21]).

[Figure 11: Influence of different contents of sodium tripoliphosphate (TPP) in the conductivity profile of cement suspension (based on reference [21]).]

Outra classe de aditivos retardadores que atua por meio da complexação de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução e também da adsorção sobre as partículas do cimento são os carboidratos formados

principalmente por açúcares e celuloses. Estes compostos, como no caso dos compostos hidróxi-carboxílicos, contêm grupos  $\text{R-COO}^-$  e  $\text{R-OH}$  que possuem grande afinidade pelo cálcio [37]. A força da interação entre esses grupos e o cálcio depende de fatores estruturais de cada composto, como por exemplo, o tamanho da cadeia [48, 49].

Quanto aos aditivos dispersantes, estes possuem a propriedade de retardar o tempo de pega do cimento [50]. Além disso, é importante observar que os aditivos retardadores discutidos até aqui, também podem ser usados como dispersantes. O mecanismo de ação defloculante desses aditivos envolve a formação de uma barreira estérica e ou eletroestérica ao redor das partículas impedindo a aproximação das mesmas e, conseqüente agregação. Assim os dois efeitos podem ser somados, resultando em uma camada insolúvel sobre as partículas do cimento que além de atuar como uma barreira estérica e ou eletrostática à agregação das partículas, retarda a hidratação por dificultar a aproximação das moléculas de água.

As ações do ácido bórico e seus sais (borax, por exemplo), como nas situações anteriores, também estão relacionadas à formação de compostos insolúveis que diminuem a razão C/A e formam uma camada passivante sobre as partículas de cimento.

No caso destes aditivos o composto insolúvel formado é o borato de cálcio ( $\text{CaBO}_3$ ), que por sua vez, é a principal fonte de borato na forma insolúvel utilizada na indústria cerâmica [51]. É interessante mencionar que o íon borato ( $\text{BO}_3^{2-}$ ) não tem a capacidade de formar complexos solúveis com o cálcio e, desse modo, não há observação experimental sobre uma inversão de comportamento em relação a quantidade de aditivo utilizada.

Em relação à ação de sais formados por diferentes cátions metálicos, com exceção do  $\text{Li}^+$ , o efeito de retardar a pega do cimento é objeto de controvérsia e a literatura apresenta poucos trabalhos discutindo esse assunto. Na verdade, a ação dos cátions metálicos como retardadores não é muito pronunciada e dessa forma fica difícil separar a ação do cátion da ação do ânion que compõe o sal. Como exemplo dessa controvérsia pode-se citar o  $\text{MgCl}$  que é classificado como acelerador por Rodger *et al.* [20] e como retardador por Kopanda *et al.* [35].

De acordo com a Currel *et al.* [34], para ocorrer o processo de nucleação é necessário que grupos OH de uma molécula de aluminato de cálcio hidratado,  $\text{CAH}_{10}$ , por exemplo, forme uma ligação com outra molécula desse composto, por meio da sobreposição do par de elétrons isolado do oxigênio com um orbital vazio do átomo de cálcio, como indica esquematicamente a Fig. 12. Segundo esses autores os metais alcalinos e alcalinos terrosos podem agir de forma a facilitar a formação dos hidratos servindo, eles mesmos, de ponte para a ligação entre as diferentes moléculas de hidrato. Assim, a presença destes cátions poderia acelerar a pega do cimento. Neste contexto, entretanto, apenas o  $\text{Li}^+$  (que será discutida na seção sobre aceleradores) tem uma ação destacada. Os demais têm efeitos pouco pronunciados e nesse caso, a ação desses sais estaria associada principalmente, ao

comportamento de seus ânions. No caso dos outros cátions metálicos como Zn, Co, Pb, Hg entre outros, a interação com os grupos OH, das moléculas de hidratos dá-se de maneira a impedir a nucleação, uma vez que estes cátions se ligam fortemente a esse grupo dificultando novas ligações entre o grupo OH e os átomos de Ca.

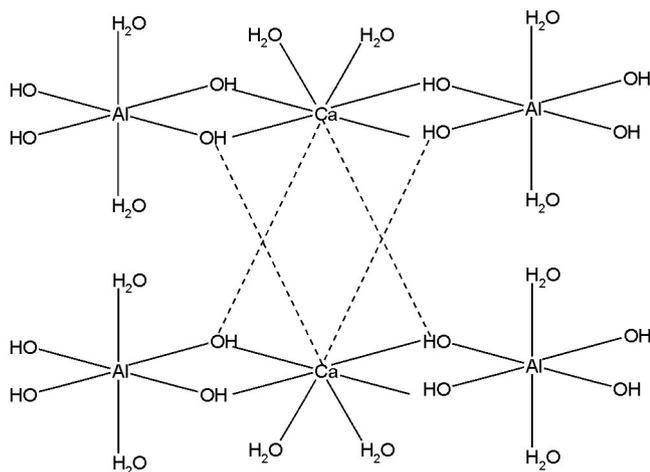


Figura 12: Esquema representativo das ligações envolvidas no processo de nucleação dos hidratos de aluminato de cálcio (baseada na referência [34]).

[Figure 12: General drawing pointing out the chemical bond produced in the nucleation process of the hydrates of calcium aluminates (based on reference [34]).]

Ainda segundo esses autores, a ação retardadora da pega do cimento apresentada por compostos ácidos está associada ao mesmo mecanismo descrito para os cátions metálicos, uma vez que os íons  $H^+$  gerados por esses compostos também podem ligar-se aos grupos OH dos hidratos, bloqueando o processo de nucleação. Dessa forma, quanto maior a dificuldade na formação de embriões estáveis, maior o tempo necessário para que eles se formem, retardando assim a entrada do sistema no processo de precipitação.

Com relação aos compostos contendo cloreto, existem observações empíricas de que a presença desses aditivos pode causar o atraso no tempo de pega de CACs [35]. No entanto, informações a respeito de teores, bem como do mecanismo de ação não foram encontrados na literatura. Sorrentino *et al.* [2] discutem a interação dos hidratos do CAC com  $Cl^-$ , mas não fazem nenhum comentário a respeito da ação desse ânion como retardador.

#### Aditivos Aceleradores

Ao contrário dos retardadores, os aceleradores são aditivos que quando adicionados em concretos proporcionam uma antecipação no processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio, acelerando o seu endurecimento. De uma maneira geral, esses aditivos agem alterando o processo de precipitação dos hidratos, diminuindo o tempo necessário à nucleação que, ocorrendo mais facilmente possibilita que

Tabela II - Substâncias químicas utilizadas como aceleradores de pega de CACs.

[Table II - Chemical compounds used as accelerating additives on the setting time of CAC.]

Grupos Químicos	Exemplos de Compostos
Sais de lítio	$Li_2CO_3$ , LiOH
Silicatos	$Na_2SiO_3$
Sais de cálcio	$Ca(NO_3)_2$
Compostos alcalinos	NaOH, trietanolamina
Compostos contendo $SO_4^{2-}$	$H_2SO_4$ , $Na_2SO_4$
Compostos contendo $CO_3^{2-}$	$Na_2CO_3$ , $K_2CO_3$

a precipitação aconteça assim que o estado de saturação da solução seja atingido. A Tabela II apresenta alguns compostos químicos que atuam como aditivos aceleradores do processo de hidratação do cimento.

Entre estes compostos químicos, os mais utilizados são os sais de lítio. A grande maioria dos trabalhos que abordam o assunto de aditivos aceleradores discute esse tipo de composto químico. O interesse nesse composto como aditivo acelerador deve-se a sua grande eficiência, já que com teores da ordem de 0,01 % obtém-se grande influência no processo de endurecimento do CAC [20].

A atuação dos sais de lítio na reação de hidratação do CAC dá-se de duas maneiras: primeiramente esses compostos aumentam a relação C/A, favorecendo a formação de hidratos menos solúveis (conforme discutido anteriormente). Isto ocorre porque a presença de  $Li^+$  em solução pode proporcionar a formação de compostos insolúveis do tipo  $LiAl(OH)_4$ , retirando mais íons  $Al(OH)_4^-$  da solução. Só por esta rota estes compostos já teriam sua ação como aceleradores explicada, entretanto devido às pequenas quantidades necessárias para sua ação, um outro mecanismo deve estar atuando.

Este outro mecanismo consiste na formação de pequenos cristais de  $LiAl(OH)_4$ , que segundo Currel *et al.* [34] precipitam-se mais rapidamente que os hidratos de aluminato de cálcio e tem a estrutura cristalina necessária para servir de germes para nucleação do hidrato  $C_2AH_8$ . Isto faz com que a barreira de energia necessária à nucleação desse hidrato passe a não mais existir, como esquematizado na Fig. 13. Por este motivo, na presença de sais de Li este hidrato é majoritariamente formado.

Esse mecanismo de ação dos sais de lítio, agindo como núcleos para o crescimento dos hidratos do aluminato de cálcio foi confirmado por Rodger *et al.* [20], que adicionou pó de aluminato de lítio seco a uma suspensão de cimento, observando uma marcante aceleração do processo de hidratação. Também, o carbonato de lítio pode ser utilizado como apresentado na Fig. 14, por meio de curvas de condutividade em função do tempo obtidas por Bier *et al.* [44] para uma suspensão de cimento Fondu da LAFARGE. Nota-se nesta figura a grande eficiência desse composto em acelerar o tempo de pega do cimento. Tal eficiência é verificada pelo curto tempo (30 min) no qual se observa uma

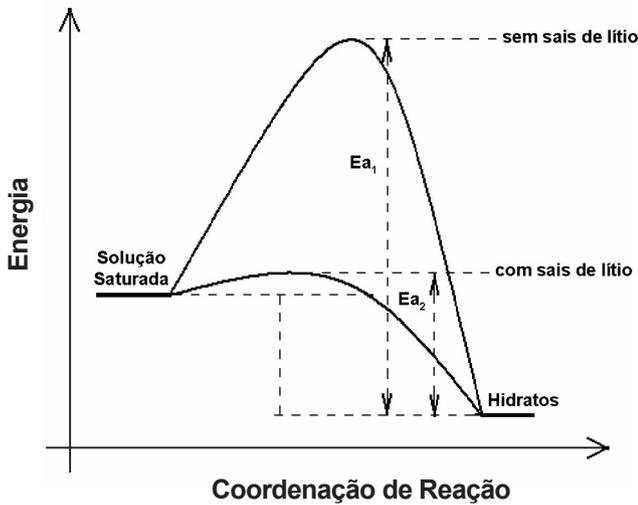


Figura 13: Diagrama de energia para a reação de hidratação do CAC mostrando a queda na barreira de  $E_a$  de ativação na presença de sais de lítio.

[Figure 13: Energy diagram of the CAC's hydration reaction presenting the  $E_a$  barrier decrease in the presence of lithium salts.]

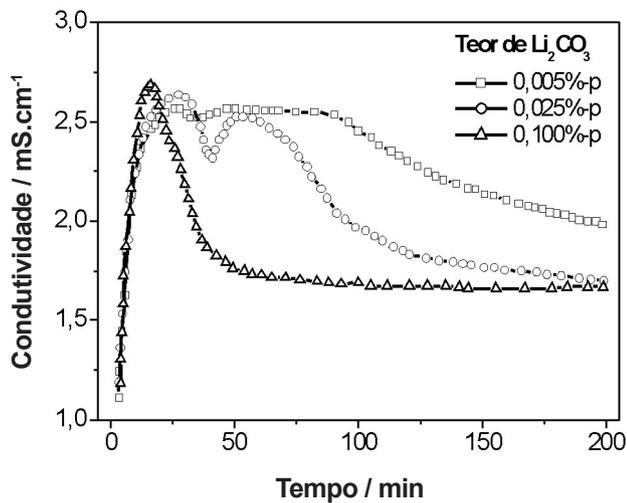
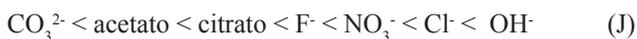


Figura 14: Influência do teor de carbonato de lítio no perfil da condutividade de suspensões de cimento Fondu (baseada na referência [44]).

[Figure 14: Influence of the lithium carbonate content on the conductivity profile of Fondu CAC suspensions (based on reference [44]).]

marcante queda no valor da condutividade da solução, para um teor de apenas 0,1% em massa de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

Apesar de ser observado um efeito marcante de aceleração do tempo de pega do CAC na presença dos sais de lítio, independentemente do ânion do sal, pequenas diferenças foram observadas por Rodger et al. [20] e estão ilustradas na Fig. 15. Nesta figura verifica-se que o início do processo de precipitação está associado a um aumento de temperatura do sistema e que a ação aceleradora aumenta na seguinte ordem.



Ainda segundo esses autores isto se deve à diferenças na solubilidade desses compostos, sendo maior para o  $\text{LiOH}$  e menor para o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

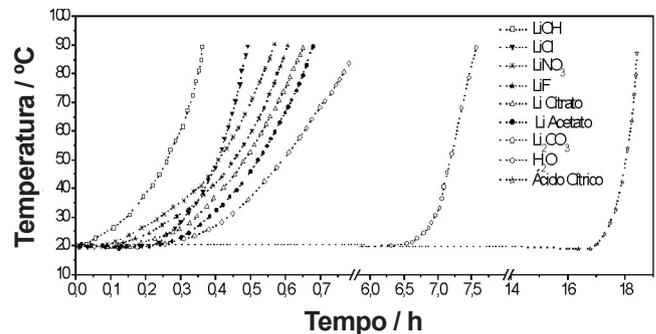


Figura 15: Perfis de temperatura em função do tempo para a reação de hidratação de CACs na ausência ou na presença de diferentes sais de lítio e ácido cítrico (baseada na referência [20]).

[Figure 15: Temperature profiles versus time for the CACs hydration reaction in the presence or in the absence of different lithium salts and citric acid (based on reference [20]).]

A ação dos silicatos pode ser entendida considerando que esses ânions podem formar compostos chamados de alumínio-silicatos que, em geral, são compostos insolúveis. Como no caso dos sais de lítio esse comportamento tem como consequência imediata o aumento da razão C/A para valores maiores que 1, pois a formação dos alumínio-silicatos envolve a retirada de íons  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  da solução.

Já os compostos que liberam  $\text{Ca}^{2+}$  em solução como por exemplo, os sais de cálcio, como era de se esperar, atuam como aceleradores aumentando a relação C/A. Dessa forma, estabilizam a formação do hidrato menos solúvel  $\text{C}_2\text{AH}_8$ , que nessas condições, podem nuclear mais rapidamente uma vez vencida a barreira de energia de ativação. É interessante notar que diferentemente dos sais de lítio o efeito acelerador desses compostos é observado pela adição de quantidades relativamente maiores, em torno de 1% a 2% em massa [35].

A ação dos compostos alcalinos como aceleradores ocorre de maneira inversa a ação dos ácidos (que atuam como retardadores). Os ácidos impedem o crescimento dos cristais de hidrato, reagindo com os grupos hidroxilas que, por sua vez são responsáveis pela ligação entre as moléculas dos hidratos de aluminato de cálcio (como indicado na Fig. 12). Já a presença de grupos alcalinos (que liberam  $\text{OH}^-$  em solução) disponibiliza uma grande quantidade desses grupos, ampliando as possibilidades de ligação entre as moléculas dos hidratos de aluminato de cálcio, aumentando assim a velocidade de nucleação e crescimento dos cristais dos hidratos.

Como no caso dos aditivos retardadores contendo o íon cloreto, o efeito de compostos contendo sulfato não é bem entendido. Acredita-se que se deva a uma mudança no diagrama de solubilidade dos hidratos formados [2], causada pela introdução do íon  $\text{SO}_4^{2-}$  na estrutura cristalina do hidrato de aluminato de cálcio. Esta hipótese é suportada por duas observações: primeiramente pelo fato do efeito acelerador

desses compostos ser detectado apenas com a adição de grandes quantidades (1-5% em massa) e em segundo lugar, a constatação de que o efeito acelerador pode ser revertido para retardador dependendo da estrutura cristalina do composto [35].

Outro grupo de compostos classificados como aceleradores (Tabela II), cujo mecanismo de ação não está definido é o grupo dos carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Como no caso dos sulfatos, Sorrentino *et al.* [2] discute a possibilidade desse ânion modificar a estrutura cristalina dos hidratos de aluminato de cálcio, alterando assim o diagrama de solubilidade do produto a ser formado.

Apesar de não estar diretamente relacionado com o comportamento de acelerar o tempo de pega do cimento, para ilustrar o pouco conhecimento da ação desse composto, a literatura indica que a adição de bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) à formulações de concreto teria um efeito estabilizante do pH. Esta classificação parece não ter embasamento, já que o íon  $\text{HCO}_3^-$  é utilizado como estabilizante do valor de pH em meios ácidos, sendo pouco eficiente em meios alcalinos, ainda mais em um meio fortemente alcalino como o concreto preparado com CAC.

#### Combinação de aditivos aceleradores e retardadores

Conhecendo-se o mecanismo de ação, tanto dos aditivos retardadores, quanto dos aceleradores, verifica-se que alguns destes compostos agem em estágios distintos da reação de hidratação dos CACs. Os retardadores como os ânions hidróxi-carboxílicos agem, principalmente, dificultando o processo de dissolução das partículas do cimento, atrasando a saturação da solução com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Já os aceleradores como os sais de Li, agem no processo de nucleação, facilitando a formação de núcleos precursores para o crescimento dos cristais dos hidratos e, portanto, sua influência é detectada quando a solução atinge o estágio de saturação.

A constatação de que a ação dos aditivos retardadores e aceleradores se dão em estágios diferentes no processo de hidratação de CACs indica que, se forem utilizados em conjunto, a ação não será cancelada, uma pela outra. Dessa maneira, pode-se imaginar uma situação ideal em que um retardador aumente a trabalhabilidade de um concreto para tempos suficientemente seguros para o bombeamento do mesmo para os moldes e que depois de moldado o acelerador entre em ação e possibilite a desmoldagem da peça no menor tempo possível.

Esta idéia foi testada por Bier *et al.* [21], que estudaram a influência da combinação de um retardador e um acelerador no perfil de condutividade de uma suspensão do cimento, como mostra a Fig. 16.

Estes autores utilizaram citrato trissódico (CT) como retardador e carbonato de lítio como acelerador. Como pode ser observado na Fig. 16, aumentando o teor de CT (0,1 para 0,2%-p) este começa a agir logo no início do processo atrasando a dissolução do cimento. Terminada a ação do retardador a solução atinge o ponto de saturação e, a partir

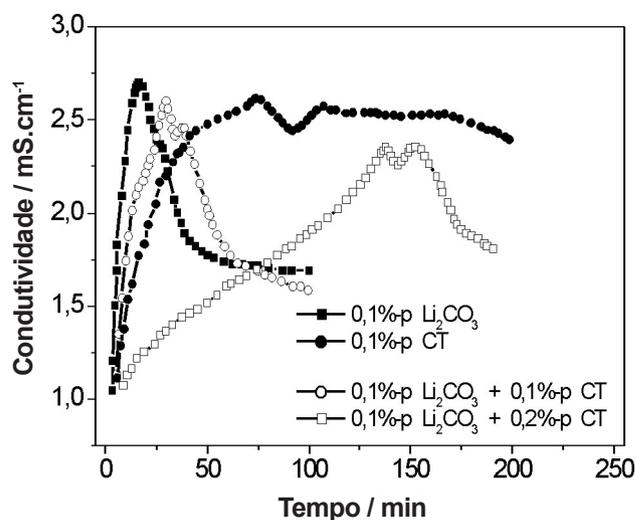


Figura 16: Influência da combinação do aditivo acelerador ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e retardador (citrato trissódico - CT) no perfil de condutividade de suspensões de cimento (baseada na referência [21]).

[Figure 16: Influence of the joint addition of accelerator ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) and retarder (trissodic citrate - CT) additives in the conductivity profile of CACs suspensions (based on reference [21]).]

daí, o acelerador entra em ação. Desta forma, assim que a concentração de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  atinge um valor limite inicia-se a precipitação de  $\text{LiAl}(\text{OH})_4$ . Este composto atua como núcleos que possibilitam o crescimento dos cristais de aluminato de cálcio, eliminando a necessidade do longo tempo de espera para formação dos núcleos de  $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2$ .

## CONCLUSÕES

A ação das diferentes substâncias químicas, utilizadas com aditivos retardadores e aceleradores da pega de concretos refratários, pode ser compreendida se, a influência destes compostos, na reação de hidratação do cimento de aluminato de cálcio, também o for. Para isto é preciso considerar não apenas a presença do aditivo, mas também as condições nas quais o processo de hidratação está sujeito. Isto porque, fatores como a temperatura, a disponibilidade de água, a razão entre as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , geradas em solução, e o tempo do experimento podem influenciar nos resultados observados.

A análise dos dados compilados da literatura permitiu concluir que a ação dos aditivos retardadores do processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio pode ocorrer por meio de dois mecanismos. O primeiro consiste na atuação destas substâncias diminuindo a concentração do íon  $\text{Ca}^{2+}$  em solução, favorecendo a formação de hidratos mais solúveis o que aumenta o tempo necessário a precipitação dos mesmos. O segundo é baseado na dificuldade imposta ao processo de dissolução do cimento anidro, por meio da formação de camadas adsorvidas sobre a superfície das partículas de cimento dificultando a aproximação das moléculas de água.

A ação dos aditivos aceleradores da pega do CAC, também pode ocorrer de duas formas: 1) complementar a

ação dos aditivos retardadores, ou seja, por meio da retirada de íons  $\text{Al}(\text{OH})_4$  da solução, favorecendo a formação de hidratos menos solúveis, diminuindo assim, o tempo necessário a nucleação deste material, 2) formação de compostos menos solúveis que os hidratos do cimento, que por sua vez tem uma estrutura cristalina ideal para servir de germes à nucleação dos hidratos de aluminato de cálcio eliminando a etapa lenta de nucleação. Entre os aditivos aceleradores estudados, este mecanismo de ação é específico de sais de lítio, mas há indícios que silicatos possam atuar de maneira semelhante.

Da constatação de que alguns aditivos retardadores e aceleradores podem agir em períodos distintos no processo de hidratação do CAC, surge a idéia de que o uso em conjunto destas duas classes de aditivos pode ser útil a fim de proporcionar uma trabalhabilidade adequada ao material cerâmico, no qual o CAC é usado como ligante, aliado a um curto tempo de espera para a desmoldagem.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. G. Ahari, H. Sarpoolaky, C. Parr; "Castable refractory concretes", *Int. Mater. Rev.* **46** (2001) 145-167.
- [2] D. Sorrentino, F. Sorrentino, M. George, "Mechanisms of Hydration of Calcium Aluminate Cements", *Material Science of Concrete IV*, Ed. J. Skalny, S. Mindess, ACS, Westerville, OH (1995) 41-90,
- [3] Disponível em [http://www.abcp.org.br/basico\\_sobre\\_cimento/historia.shtml](http://www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/historia.shtml), acessada em 05/07/2005.
- [4] A. Nishikama, *Technology of monolithic refractories*, Plibrico Japan Company (1984) 598p.
- [5] Disponível na base de dados [http://www.hca.com/gfx/download/lowres%20betoniek\\_brosch\\_01.pdf](http://www.hca.com/gfx/download/lowres%20betoniek_brosch_01.pdf), acessada em 05/07/2005.
- [6] M. O'Driscoll, "Alumina Cements - Lining up Against Steel and Sewage", *Ind. Min.* (2000) 35-45.
- [7] K. M. Parker, J. H. Sharp, "Refractory calcium aluminate cements", *Brit. Ceram. Trans. J.* **81** (1982) 35-42.
- [8] A. Buhr, G. Büchel, J. M. Aroni, R. P. Racher, "BONITE - A New Material Alternative for Refractory Innovations", *47<sup>th</sup> Int. Coll. Refractories*, Aachen (2004) 205-209.
- [9] P. Pena, A. H. de Aza, "Cemento de Aluminatos Cálcicos. Constitución, Características y Aplicaciones", In: C. Baudin, *Refractarios Monolithics*, Sociedad Española de Ceramica y Vidrio (1999) 85-106.
- [10] V. K. Singh, U. K. Mandal, "Hydration and some other properties of CA and CA2 and their mixes", *Trans. Indian Ceram. Soc.* **43** (1984) 15-18.
- [11] F. A. Cotton, G. Wilkinson, P. L. Gaus, "Basic Inorganic Chemistry", 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, Nova York, 1995.
- [12] C. M. George, "Aspects of calcium aluminat cement (CAC) hydration", *Refractories Symp. Am. Ceram. Soc., St. Louis* (1994) 1-21.
- [13] Disponível em [http://www.redemat.ufop.br/downloads/RED101/Extra-1\\_Nucleacao.doc](http://www.redemat.ufop.br/downloads/RED101/Extra-1_Nucleacao.doc), acessada em 05/07/2005.
- [14] R. K. Hart, "The Formation of Films on Aluminium Immersed in Water", *Trans. Faraday Soc.* **53** (1957) 1020-1027.
- [15] M. R. Nilforoushan J. H. Sharp, "The Effect of the Time on the Hydration Reactions of a Refractory Calcium Aluminate Cement Investigated by SEM", *UNITECR 2001 (Unified Int. Techn. Conf. Refract.) Proc.*, Cancun (2001) 1586-1596.
- [16] S. M. B. Watson, J. H. Sharp, "The Effect of Temperature upon the Setting Behaviour of Refractory Calcium Aluminate Cements", *Cement and Concrete Res.* **16** (1986) 875-884.
- [17] ALCOA - Industrial Chemicals Europe, "High Alumina Cements and Chemical Binders", Seminar "Refractories Technology - an Introduction and Update", Ire. (1996) 1-15.
- [18] C. M. M. Freitas, P. R. G. Brandão, R. P. Rettore, "Hydration Conditions and Microstruture Development in Calcium Aluminate Cements' Paste", *UNITECR 93 (Unified Int. Techn. Conf. Refract.) Proc.*, S. Paulo (1993) 684-696.
- [19] W. G. Lei, L. J. Struble, "Microstructure and Flow Behavior of Fresh Cement Paste", *J. Am. Ceram. Soc.* **80** (1997) 2021-2028.
- [20] S.A. Rodger, D.D. Double, "The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the Presence of Accelerating and Retarding Admixtures", *Cement and Concrete Res.* **14** (1984) 73-82.
- [21] T. A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa, J. P. Bayoux, "The use of conductimetry to characterize the reactivity of calcium aluminate cements", *UNITECR 93 (Unified Int. Techn. Conf. Refract.) Proc.* S. Paulo (1993) 705-716.
- [22] C. Alt, L. Wong, C. Parr, "Measuring Castable Rheology by Exothermic Profile", *Refractories Applications and News* **8** (2003) 15-18.
- [23] K. L. Scriver, A. Capmas, "Calcium Aluminate Cements"; Chapter 13 in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4<sup>th</sup> Ed., Ed. P. C. Hewlett, John Wiley and Sons, Nova York, 1998.
- [24] J. Bensted, "High Alumina Cement - Present State of 24Knowledge", *Zement - Kalk - Gips* **46** (1993) 560-566.
- [25] C. Parr, R. Roesky, C. Wöhrmeyer, "Calcium Aluminate Cement for Unshaped Refractories", *CN Refractories* **5** (2001) 6-12,
- [26] H. Fryda, K. Scrivener, T. Bier, B. Espinosa, "Relation Between Setting Properties of Low Cement Castables and Interactions Within the Binder System (CAC-Fillers-Admixtures-Water)", *UNITECR 95 (Unified Int. Techn. Conf. Refract.) Proc.*, Kyoto (1995) 1316-1323.
- [27] N. Bunt, C. Revais, M. Vialle, "Additives in Calcium Aluminate Cement Containing Castables", *UNITECR 97 (Unified Int. Techn. Conf. Refract.) Proc.*, New Orleans (1997) 1347-1354.
- [28] C. Alt, C. Parr, C. Revais, "The Effect of Environmental Temperature Conditions on the Rheology of Deflocculated Refractory Castable" *Refractories Applications and News* **7** (2002) 9-15.
- [29] C. Parr, C. Wöhrmeyer, B. Valdelievre, A. Namba, "Effect of Formulation Parameters upo the Strength Development of Calcium Aluminate Cement Containing

Castable”, *J. Tech. Ass. Refract.* **23** (2003) 231-238.

[30] Y. Fu, J. Ding, J. J. Beaudoin, “Study of Hydration Mechanism in the High Alumina Cement - Sodium Silicate System”, *Cement and Concrete Res.* **26** (1996) 799-804.

[31] E. García-Alcocel, P. Garcés, S. Chinchon, “General Study of Alkaline Hydrolysis in Calcium Aluminate Cement Mortars Under a Broad Range of Experimental Conditions”, *Cement and Concrete Res.* **30** (2000) 1689-1699.

[32] Y. Fu, J. Ding, J. J. Beaudoin, “Zeolite-Based Additives for High Alumina Cement Products”, *Adv. Cement Basic Mater.* **3** (1996) 37-42.

[33] Y. Fu, J. Ding, J. J. Beaudoin, “Effect of Different Inorganic Salts/Alkali on Conversion-Prevention in High Alumina Cement Products”, *Adv. Cement Basic Mater.* **4** (1996) 43-47.

[34] B. R. Currel, R. Grzeskowlak, H. G. Midgley, J. R. Parsonage, “The acceleration and retardation of set high alumina cement by additives”, *Cement and Concrete Res.* **7** (1987) 420-432.

[35] J. E. Kopanda, G. MacZura, “Production Processes, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements”, In: L. D. Hart, *Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook* (1990) 171-184.

[36] W. Schwartz, “Novel Cement Matrices by Accelerated Hydration of the Ferrite Phase in Portland Cement via Chemical Activation: Kinetics and Cementitious Properties”, *Adv. Cement Based Mater.* **2** (1995) 189-200.

[37] A. J. Varma V. B. Chavan, “Calcium Complexation by Low Molecular Weight Dicarboxycellulose in Aqueous Solution”, *Carbohydrate Polymers* **45** (2001) 101-103.

[38] J. P. Bayoux, C. M. George, L. P. Letoumeux, “Theory and practice of the fume silica-aluminous cement interaction”, Parts 1 and 2, Lafarge Aluminates Internal Report (1991) 42p.

[39] Disponível em <http://www-lgit.obs.ujf-grenoble.fr/users/charlet/equilibreinterface.pdf>, acessada em 01/08/2005

[40] C. Jolicoeur, M. A. Simard, “Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-Chemical Concepts”, *Cement and Concrete Composites* **20** (1998) 87-101.

[41] S. Chstterji, “Colloid Electrochemistry of Saturated Cement Paste and Some Properties of Cement Based Materials”, *Adv. Cement Basic Mater.* **7** (1998) 102-108.

[42] J. D. Cox, J. H. Sharp, “The Use of Admixtures with Calcium Aluminate Cements”, *Concrete Chem. J.* **4** (1996) 130-136.

[43] T. Bohn, “Magnesium Absorption in Humans”, Doctor of Natural Sciences Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich (2003)

[44] T. A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa, C. Marcelon, “Admixture and Their Interactions with High Range Calcium Aluminate Cement”, UNITECR 95 (Unified Int. Techn. Conf. Refract.) Proc., Kyoto (1995) 357-361.

[45] J. Chappuis, A. Mathieu, A. Capmas, J.P. Bayoux, R. Montgomery, “Admixtures and calcium aluminates”, Lafarge Aluminates Internal Report (1991) 26p.

[46] Disponível em [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc05/icsc0566.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc05/icsc0566.htm), acessada em 01/08/2005.

[47] Disponível em [http://research.umbc.edu/~fabris/102L\\_00/Quiz\\_2.pdf](http://research.umbc.edu/~fabris/102L_00/Quiz_2.pdf), acessada em 01/08/2005.

[48] Disponível em <http://www.digitalfire.ab.ca/cermat/material/231.html>, acessada em 01/08/2005.

[49] M. C. G. Juenger, H. M. Jennings, “New Insights into the Effects of Sugar on the Hydration and Microstructure of Cement Pastes”, *Cement and Concrete Res.* **32** (2002) 393-399.

[50] C. Parr, B. Valdelièvre, C. Wöhrmeyer, “Application of Calcium Aluminate Cement to Dense Low Water Demand Refractory Castables”, *Refract. Appl. News* **7** (2002) 17-23.

[51] L. R. F. Alleoni, O. A. de Camargo, “Boron adsorption in soils from the state of São Paulo, Brazil”, *Pesquisa Agropecuária Brasileira* **35** (2000) 413-421.

(*Rec. 13/10/2005, Ac. 01/06/2006*)