

## VALIDATION OF A PORTLAND CEMENT HYDRATION MODEL USING CALORIMETRY METHODS

**Victória D. Reis**

**Giuseppe C. Moita**

**Oscar A.M. Reales**

**Eduardo M.R. Fairbairn**

*victoria.reis@coc.ufrj.br*

*giuseppe.moita@coc.ufrj.br*

*oscar@coc.ufrj.br*

*eduardo@coc.ufrj.br*

*Programa de Engenharia Civil / COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.*

**Emílio C.C.M. da Silva**

*emiliosilva@petrobras.com.br*

*CENPES/PETROBRÁS, Cidade Universitária da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-915, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.*

**Abstract.** The exothermic characteristic of cement particles hydration is a widely studied phenomenon by academy, which uses calorimetric methods as a tool to describe the reactions of cementitious matrixes. The development of models that describe and predict the results of calorimetric tests from few experiments is essential, given the technical difficulties and time required to perform the tests. This work aimed to predict the adiabatic temperature rise of a concrete mass starting from the paste isothermal calorimetry results and thermal properties of its components, using a homogenization model developed by the authors. The experimental validation was done in comparison with results obtained by the elevation temperature of concrete of the same cementitious matrix in a full adiabatic calorimeter.

**Keywords:** Cement, Calorimetry, Thermal properties, Homogenization.

## 1. INTRODUÇÃO

A obtenção da curva de afinidade química normalizada para um dado concreto é fundamental para a modelagem numérica das estruturas massivas durante a fase construtiva. Esse dado é geralmente obtido tanto através de modelos [1]–[4], quanto através de ensaios longos e custosos.

No presente artigo, utiliza-se um modelo de homogeneização a fim de prever a elevação adiabática de uma massa de concreto a partir de ensaios experimentais de calorimetrias isotérmicas no material cimentante e caracterização térmica das matérias primas que compõe o material. Desta forma pode ser obtida uma curva de afinidade para qualquer composição de concreto, tornando possível a simulação numérica da construção de estruturas massivas sem a necessidade da realização de tais ensaios longos e custosos.

O modelo foi desenvolvido baseado o formalismo proposto por Ulm e Coussy e sua validação experimental será feita mediante uma série de ensaios, destacando calorimetrias isotérmicas e adiabáticas.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Modelo de Ulm e Coussy para hidratação do cimento

O formalismo proposto por [5]–[7], baseado na termodinâmica dos meios porosos, permite a dedução de equações constitutivas que consideram os diversos acoplamentos termo-químico-mecânicos e a elaboração de modelos para consequente implementação computacional.

Tal formalismo pode ser resumido na Equação (1) de evolução dos campos térmicos:

$$C_e \dot{T} = Q + L\dot{\alpha} + \lambda \nabla^2 T \quad (1)$$

Onde:

$C_e$  é o calor específico efetivo do concreto;

$Q$  é o fluxo de calor originário de uma fonte de calor interna;

$\lambda$  é a condutividade térmica efetiva;

$T$  é a temperatura;

$L$  é o calor de hidratação máximo liberado;

$\dot{\alpha}$  é a derivada do grau de hidratação em relação ao tempo.

Para representar a cinética e mecanismo de formação da massa de hidratos, fenômeno que descreve a extensão da reação de hidratação, os autores também propuseram uma variante da Lei de Arrhenius para evolução química dessa reação. Tal variante utiliza a afinidade normalizada como um parâmetro que engloba os efeitos físicos correspondentes ao aumento da massa de hidrato formada a partir do grão de cimento (Equação 2):

$$\tilde{A}(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2)$$

Onde

$\alpha$  é o grau de hidratação;  
 $Ea$  é a energia de ativação da mistura;  
 $R$  é a constante universal dos gases;  
 $T$  é a temperatura.

Destaca-se que a Energia de ativação é um importante parâmetro no estudo da hidratação do cimento, visto representar a quantidade de energia mínima necessária para começar a reação química.

### 3. OBTENÇÃO DA AFINIDADE NORMALIZADA A PARTIR DA CALORIMETRIA ISOTERMICA.

Considerando a equação dos campos térmicos (Equação 1) para condições isotérmicas, onde não há variações de temperatura ou fonte de calor externas nas amostras do ensaio, tem-se que (Equação 3):

$$0 = L\dot{\alpha} + \lambda\nabla^2 T \quad (3)$$

O valor  $L$ , como dito anteriormente é um parâmetro de exotermia da reação de hidratação, i.e., a quantidade de calor acumulado ao longo da reação (podendo ser reescrito como  $Q_{m\acute{a}x}$ ). Já a parcela  $\lambda\nabla^2 T$ , corresponde à taxa de calor lido por meio da condutividade do recipiente da amostra a uma certa temperatura, podendo ser reescrito como  $dq/dt$ .

Reescrevendo a Equação (3), tem-se que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} \left(\frac{dq}{dt}\right) \quad (4)$$

Substituindo a Equação (4), na equação de evolução química baseada na Lei de Arrhenius (Equação 2), tem-se que:

$$\tilde{A}(\alpha) = -\frac{1}{Q_{m\acute{a}x}} \frac{dq}{dt} \exp\left(\frac{Ea}{RT_c}\right) \quad (5)$$

Sendo

$T_c$ , a temperatura do ensaio de calorimetria isotérmica;  
 $Ea$  a energia de ativação da mistura ensaiada;  
 $R$  a constante universal dos gases.

Dispondo dos valores mostrados anteriormente na Equação (3), todos obtidos a partir dos ensaios de calorimetria isotérmica, é possível obter uma curva  $\tilde{A}(\alpha) - \alpha$ . Com a curva  $\tilde{A}(\alpha) - \alpha$  e o coeficiente  $Q_{m\acute{a}x}$ , é possível utilizar um algoritmo que calcula a elevação adiabática para diversas temperaturas iniciais a partir de um ensaio isotérmico.

Partindo de valores conhecidos de temperatura  $T_{n-1}$  e grau de hidratação  $\alpha_{n-1}$  para um tempo  $t_{n-1}$ . São determinados valores de  $T_n$  e  $\alpha_n$  para um tempo  $t_n$ , sendo o incremento de tempo definido como  $\Delta t = t_n - t_{n-1}$ .

Utilizando a Equação 6, a qual corresponde a equação de campos térmicos em condições adiabáticas, tem-se:

$$C_\varepsilon \dot{T}_n = Q_{m\acute{a}x} \dot{\alpha} \quad (6)$$

Definindo a derivada numérica:

$$\dot{T}_n = \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta t} \quad (7)$$

E substituindo a Equação (7) na Equação (6), tem-se que:

$$T_n = T_{n-1} + \frac{Q_{m\acute{a}x}}{C_\varepsilon} \dot{\alpha} \Delta t \quad (8)$$

Serão então realizadas iterações (k) para a solução da Equação (8). Conhecidos do passo de tempo anterior ( $T_{n-1}$  e  $\alpha_{n-1}$ ), calcula-se  $\dot{\alpha}_n^{(k)}(T_{n-1})$ , neste caso  $k = 1$ , por se tratar da primeira iteração (Equação 9).

$$T_n^{(k=1)} = T_{n-1} + \frac{Q_{m\acute{a}x}}{C_\varepsilon} \dot{\alpha}_n^{(k=1)}(T_{n-1}) \Delta t \quad (9)$$

Calcula-se então o erro entre os valores conhecidos e previstos de temperatura:

$$\varphi^{(1)} = T_n^{(1)} - T_{n-1} \quad (10)$$

Caso  $\varphi^{(1)}$  seja maior do que norma de convergência, o processo é interrompido. Caso contrário, faz-se a 2ª iteração. O processo se repete até que haja convergência.

Para o cálculo de  $\dot{\alpha}_n(T)$  e de posse da curva ( $\alpha, \tilde{A}(\alpha)$ ), deve-se apenas aplicar a Equação 2.

Trata-se então de determinar para cada iteração (k), qual o grau de hidratação  $\alpha_n^{(k)}$ , utilizando:

$$\dot{\alpha}_n = \frac{\alpha_n - \alpha_{n-1}}{\Delta t} \quad (11)$$

Utilizando a Equação (11) em (2), tem-se:

$$\alpha_n^{(k)} = \alpha_{n-1} + \tilde{A}(\alpha_n^{(k)}) \exp\left(-\frac{Ea}{RT_n^{(k-1)}}\right) \Delta t \quad (12)$$

O algoritmo para a solução de (12) corresponde então a um processo iterativo interior a iteração (k). Sabe-se que o grau de hidratação varia entre zero e 1 e que o grau de hidratação só pode aumentar devido ao caráter irreversível da reação. Assim sendo, os valores de  $\alpha_n^{(k)}$  deverão estar situados entre  $\alpha_{n-1}$  e 1, sendo utilizado um algoritmo simples de busca para o cálculo de (11).

#### 4. PROCEDIMENTO DE HOMOGENEIZAÇÃO

Destaca-se que a mistura a ser homogeneizada apresenta três fases distintas: a matriz cimentícia (a qual participa ativamente da exotermia da reação) e agregados, elementos passivos na liberação de calor do concreto.

O valor de calor específico efetivo do concreto ( $C_{ef}$ ) pode ser estimado a partir da homogeneização direta dos componentes da mistura de acordo com [8], baseado nas frações das massas de seus componentes  $m_i$ , sob condição de que os valores de calor específico de cada fase ( $C_i$ ) sejam conhecidos. Dessa forma, o calor específico do concreto pode ser descrito como (Equação 13):

$$C_\varepsilon = \sum m_i \cdot C_i \quad (13)$$

#### 5. VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

A validação experimental parte dos resultados das calorimetrias isotérmicas das pastas de cimento e da caracterização (tradicional e térmica), os quais são a entrada do algoritmo. Posteriormente foram moldados concretos para o ensaio no calorímetro adiabático. Por fim, os resultados serão comparados com a saída do modelo proposto no capítulo de resultados.

Os materiais utilizados para confecção das pastas e concretos foram cimento CP II E, brita 0 e agregado miúdo natural.

## 5.1. Calorimetrias isotérmicas

A taxa de evolução de calor e o calor acumulado das pastas são medidos em um calorímetro isotérmico do modelo TAM Air de 8 canais (TA Instruments), com precisão de  $20 \mu\text{W}$ , utilizando uma ampola com 2,5 g de água deionizada como referência. A mistura de aproximadamente 25 mL de pasta é realizada em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro, por 1 minuto e meio. Posteriormente, cerca de 6 g de cada pasta são colocadas nas ampolas e são vedadas. As ampolas devem ser colocadas nos canais do calorímetro por volta de 5 minutos, após a contatado da água com o cimento. Ressalta-se que os valores utilizados no modelo são normalizados por grama de cimento.

Para validação experimental foram realizadas calorimetrias isotérmicas nas pastas em três diferentes temperaturas: 25, 40 e  $55^\circ\text{C}$  (Figura 1).

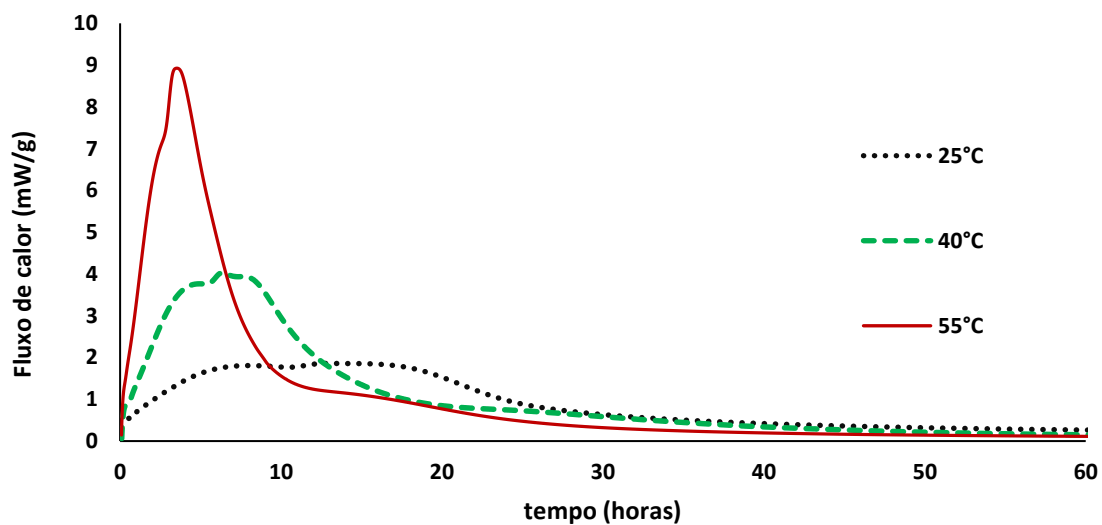


Figura 1-Resultado de fluxo de calor em três temperaturas

## 5.2. Propriedades térmicas

Foram realizadas caracterizações térmicas, tanto na pasta quanto nos agregados. Os ensaios foram realizados com o instrumento de modelo C-Therm TCi system, o qual é composto por um sensor, área de controle e software de leituras.

O sensor aplica uma corrente constante de calor na amostra, a qual absorve uma certa quantidade desse calor. Tal absorção gera um aumento na temperatura na interface da amostra em contato com o sensor. A taxa do aumento na temperatura na interface amostra-sensor é inversamente proporcional à habilidade da amostra em transmitir calor. Dessa forma, é medida diretamente a condutividade térmica do material. Com os valores de densidade e condutividade térmica, o equipamento também fornece valores para calor específico.

Foram feitas 10 leituras em cada um dos materiais componentes do concreto estudado (pasta de cimento, brita 0 e agregado miúdo natural), ressalta-se que a relação  $a/c$  foi mantida fixada em 0.38, mesmo valor tanto do concreto quanto da pasta.

Nesse estudo, as proporções em massa para o cálculo do calor específico efetivo foram as mesmas utilizadas na dosagem do concreto. A tabela a seguir resume os resultados do ensaio e da homogeneização (Tabela 1):

Tabela 1-Resumo do cálculo de calor específico efetivo

Calor específico efetivo J/(kg.K)				
Material	Pasta	Brita	Areia	Concreto
Ci	0.668	0.302	0.328	1.298
mi	1.162	1.786	0.796	

### 5.3. Calorimetrias adiabáticas

O sistema adiabático é obtido através de um corpo de concreto isolado e submerso em um banho de água em constante circulação, ambos com sua temperatura medidas por um termômetro [9]. No início do processo ambos possuem temperatura igual ou próxima, com o aumento da temperatura do concreto devido as reações exotérmicas, o banho tem sua temperatura aumentada por resistências elétricas ligadas a um controlador que capta temperaturas dentro e fora do corpo. Um corte do calorímetro adiabático juntamente com a foto do que foi utilizado no trabalho pode ser observado na Figura 2.

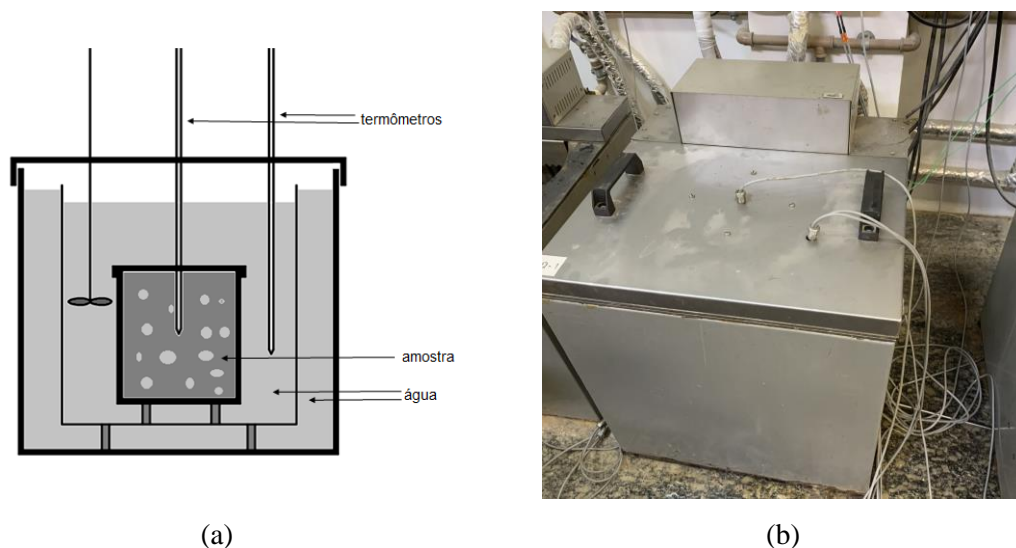


Figura 2- a) Esquema de funcionamento do calorímetro adiabático; b) Calorímetro adiabático

O experimento foi repetido várias vezes, variando a temperatura inicial. As curvas de elevação adiabática para temperaturas iniciais, 15, 17.7, 24.4 e 25 °C podem ser observadas na Figura 3:

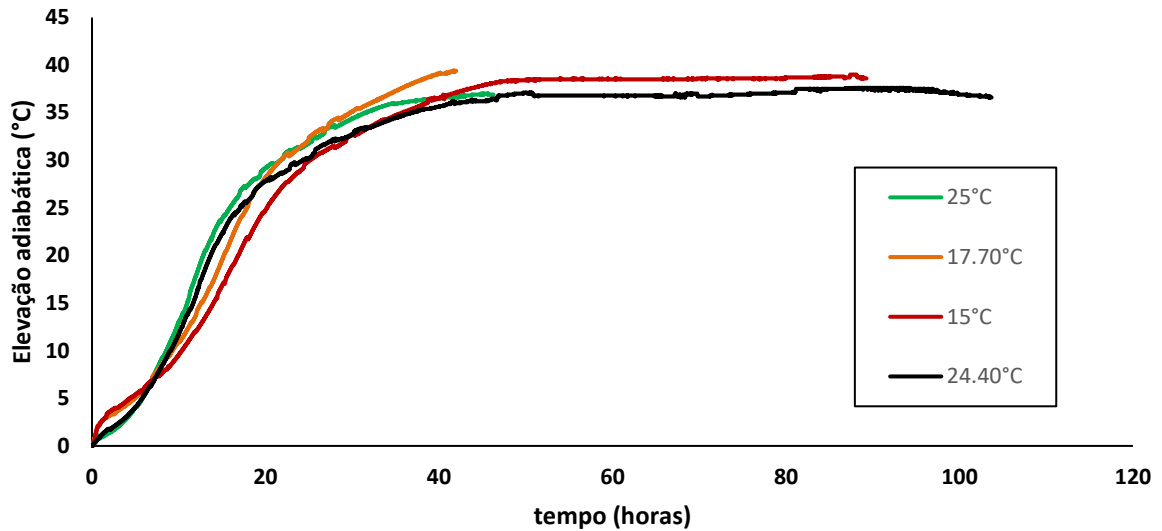


Figura 3-Resultados de elevação adiabática para diversas temperaturas iniciais.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. Energia de ativação

A partir dos resultados de fluxo de calor, calculou-se a energia de ativação da mistura. O método utilizado para calcular energia de ativação foi o descrito pela norma ASTM C1074 [10], o qual consiste na linearização da equação de Arrhenius (Equação 14):

$$k = Ae^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (14)$$

Onde:

k é taxa de geração de calor dependente da temperatura;

A é o fator pré-exponencial;

T é a temperatura de cada ensaio;

R é a constante universal dos gases (8.3144 J/mol·K).

Posteriormente, plotou-se o logaritmo natural de k versus o inverso da temperatura e a energia de ativação foi calculada a partir do gradiente da linearização, detalhada na Figura 4:



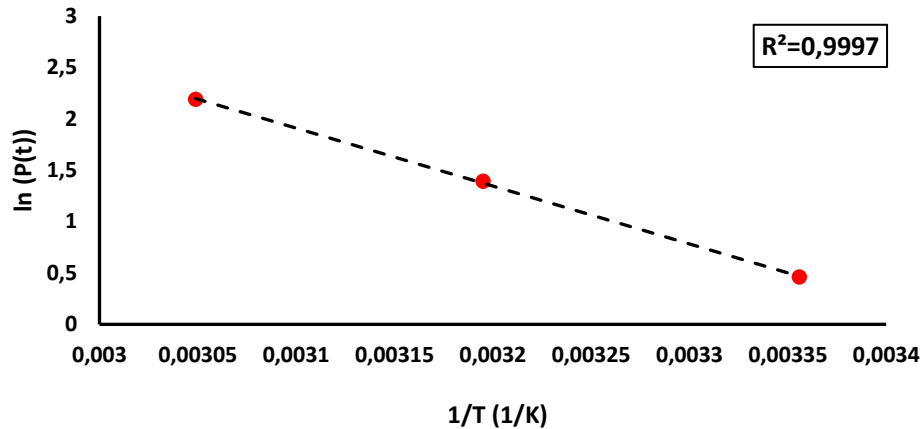


Figura 4-Logaritmo natural da taxa de reação versus o inverso da temperatura. Linha pontilhada corresponde a linearização da reação de Arrhenius

O valor de energia de ativação encontrado foi de 46.79 kJ/mol, o qual se mostrou coerente com o range apresentado na literatura para pastas de cimento [11].

## 6.2. Afinidade química

Para garantir um valor de calor acumulado máximo mais acurado, optou-se por utilizar os valores da calorimetria isotérmica a 55°C, visto a mesma ter a maior duração (aproximadamente 600 horas). As curvas calorimétricas provenientes do ensaio a 55°C encontram-se na Figura 5:

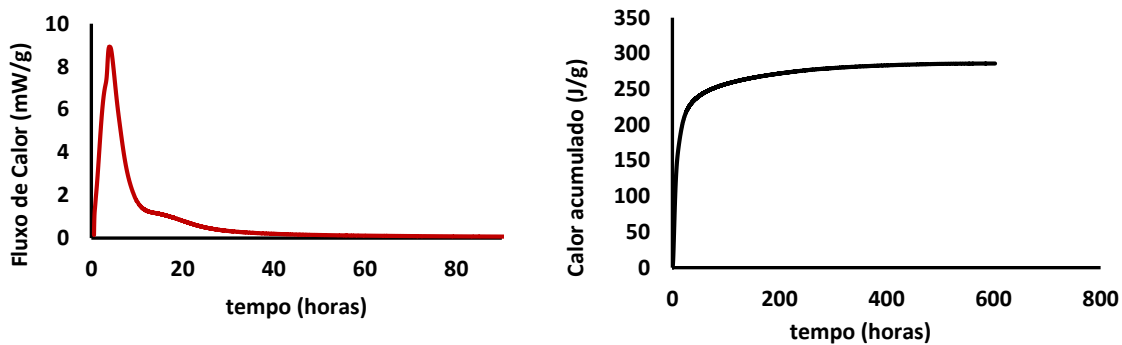


Figura 5-Resultados de calor acumulado e fluxo de calor da calorimetria a 55°C.

Sabendo que a hidratação é uma reação exotérmica, tem-se que a quantidade de calor liberado se relaciona diretamente com a evolução da reação de hidratação, de forma que se considera o  $Q_{\max}$  o total de calor de hidratação correspondente a determinadas condições de ensaios (Equação 15).

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad (15)$$

A partir da relação descrita na Equação 15 calculou-se o grau de hidratação utilizando os valores de calor acumulado das calorimetrias isotérmicas.

Em seguida, utilizando os valores de  $Q_{\text{máx}}$  e  $dq/dt$ , saídas primárias dos testes isotérmicos, calculou-se a Afinidade química (Equação 5) versus grau de hidratação (Figura 6).

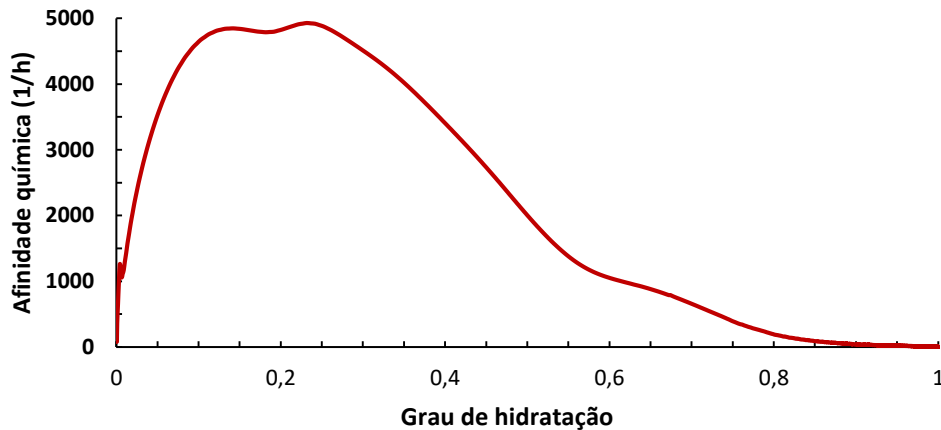
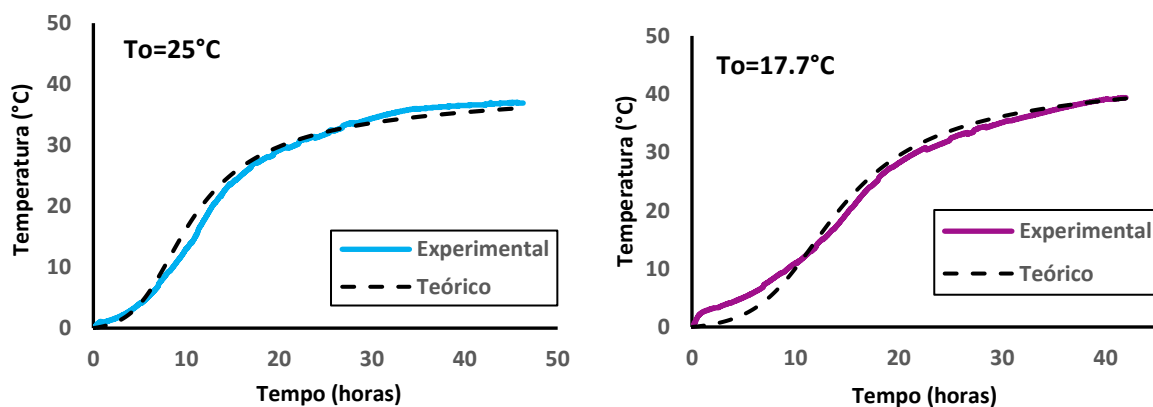


Figura 6-Afinidade química versus grau de hidratação.

Dispondo de valores experimentais de energia de ativação,  $Q_{\text{máx}}$ , calor específico e afinidade química por grau de hidratação é possível utilizar as equações (9) e (12), partindo de valores conhecidos ao passo de tempo estimado. Nesse estudo utilizou-se  $\alpha(t_0) = 0$  e  $T_0$  variando de acordo com as elevações adiabáticas experimentais explicitadas em Figura (3).

### 6.3. Modelo de previsão adiabática

Na Figura 7 encontram-se os comparativos entre as curvas teóricas obtidas através do modelo, e as curvas experimentais de elevação adiabática. Nota-se que apenas as curvas de 15 e 24.4 °C apresentam estabilização da temperatura, enquanto as curvas de 17.7 e 25°C tem o processo interrompido em cerca de 40 horas.



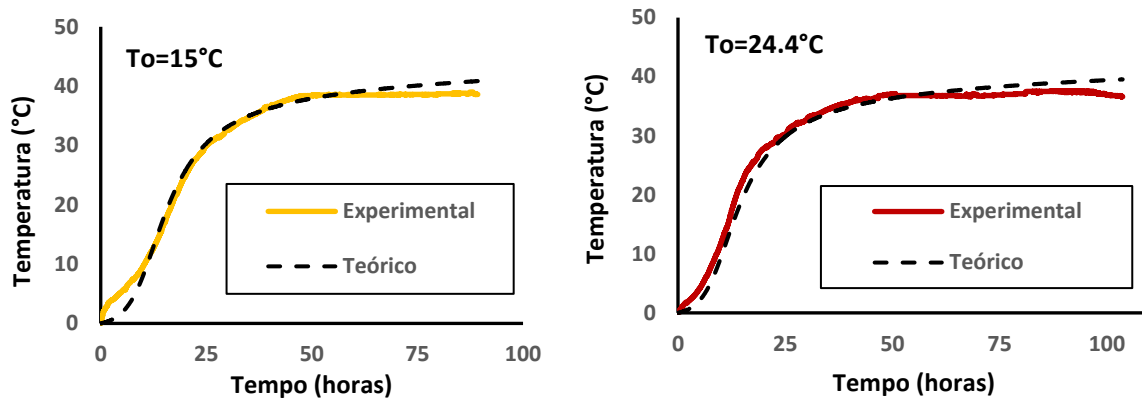


Figura 7-Comparação entre curvas de elevação adiabática experimentais com curvas teóricas proveniente do modelo, em diversas temperaturas iniciais.

Para análise da média de erros quadráticos, optou-se por primeiramente dividir a curva em estágios. Tal forma de verificação é comum no estudo de curvas de hidratação, visto as mesmas, tanto calor quanto temperatura, apresentam três fases distintas (primeira fase linear, *slope* e segunda fase linear). Procurou-se então emular a divisão da curva e analisar cada uma separadamente, de forma discretizada e total, como detalhado na Tabela 2.

Tabela 2-Resumo dos erros médios quadráticos, discretizados por estágio e totais.

$T_0$ (°C)	Estágio (h)	Erro médio por estágio	Erro médio total
17.7	0-20	4.37E+00	2.59E+00
	20-30	1.75E+00	
	30-40	3.35E-01	
25	0-20	2.13E+00	1.82E+00
	20-30	2.12E+00	
	30-40	1.25E+00	
15	0-20	4.96E+00	1.94E+00
	20-40	2.73E-01	
	40-100	1.39E+00	
24.4	0-20	4.48E+00	2.26E+00
	20-40	5.11E-01	
	40-100	2.04E+00	

Percebe-se que para temperaturas mais baixas (15 e 17,7 °C) o erro médio é superior para as primeiras horas de reação (primeiro estágio). Tal comportamento pode ser explicado pela energia gerada com a dissociação das partículas de cimento na água. Em temperaturas mais altas, essa energia é liberada rapidamente, não sendo captada pelos sensores, devido ao espaço de tempo entre a moldagem e o depósito do concreto no equipamento. Com temperaturas iniciais menores, a dissociação é retardada, de modo que o aumento de temperatura resultante é captado pelos sensores do calorímetro adiabático.

Na curva de 24.4°C, que corresponde ao ensaio mais longo, o ajuste no primeiro estágio foi satisfatório, porém no final nota-se que a curva teórica não acompanha a tendência da curva experimental. A elevação adiabática, segundo o modelo utilizado, é uma relação entre o calor total

acumulado com o calor específico efetivo da mistura, considerando tal relação é provável que o valor utilizado como  $Q_{\text{máx}}$  não seja de fato o maior valor a ser atingido em condições isotérmicas.

Melhores comparativos entre as elevações adiabáticas e resultados obtidos a partir da modelagem propostas poderiam ser feitos a partir de tratamento dos dados experimentais, suprimindo o correspondente a energia gerada pela dissociação de partículas de cimento. Apesar disso, a modelagem se mostra eficaz na predição de resultados de elevação adiabática do concreto, principalmente a longo prazo.

## 7. CONCLUSÃO

Após análise dos resultados é possível afirmar que a validação do modelo foi bem sucedida, apesar das particularidades experimentais discutidas no tópico anterior. Como sugestão para melhoria do modelo, sugere-se ensaios mais abrangentes no que tange os *inputs* do algoritmo.

Calorimetrias isotérmicas mais longas se fazem necessárias pois, como visto o calor máximo acumulado é um parâmetro importante para o funcionamento do modelo. Calorimetrias adiabáticas com valores maiores de temperatura inicial também serão essenciais, de modo a testar a sensibilidade do modelo a esse critério. Além da proposição de um parâmetro de correção das curvas de elevação adiabáticas experimentais para eliminar a parte referente a energia de dissociação das partículas de concreto.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Referências

- [1] M. Rita, E. Fairbairn, F. Ribeiro, H. Andrade, and H. Barbosa, “Optimization of Mass Concrete Construction Using a Twofold Parallel Genetic Algorithm,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 3, p. 399, 2018.
- [2] E. M. R. Fairbairn, M. M. Silvano, and R. D. Toledo Filho, “Industrial applications of the thermochemo-mechanical model,” *Proc. Symp. Mech. Phys. Porous Solids A Tribut. to Pr. Oliv. Coussy*, 2011.
- [3] E. M. R. Fairbairn, M. M. Silvano, F. L. B. Ribeiro, and R. D. Toledo Filho, “Determining the adiabatic temperature rise of concrete by inverse analysis: Case study of a spillway gate pier,” *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, 2017.
- [4] E. M. R. Fairbairn and M. Azenha, *Thermal Cracking of Massive Concrete Structures*. .
- [5] F.-J. Ulm and O. Coussy, “Modeling of Thermochemomechanical Couplings of Concrete at Early Ages,” *J. Eng. Mech.*, vol. 121, no. 7, pp. 785–794, 1995.
- [6] F. J. Ulm and O. Coussy, “Couplings in early-age concrete: From material modeling to structural design,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 35, no. 31–32, pp. 4295–4311, 1998.
- [7] F.-J. Ulm and O. Coussy, “Strength Growth as Chemo-Plastic Hardening in Early Age Concrete,” *J. Eng. Mech.*, vol. 122, no. 12, pp. 1123–1132, 1996.
- [8] D. P. Bentz, “A review of early-age properties of cement-based materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 196–204, 2008.
- [9] K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. .

- [10] ASTM, “Estimating Concrete Strength by the Maturity Method,” *Astm C1074*, pp. 1–10, 2015.
- [11] L. P. Jonathan, A. R. Kyle, J. F. Kevin, C. G. J. Maria, and K. S. Anton, “Methods for Calculating Activation Energy for Portland Cement,” *ACI Mater. J.*, vol. 104, no. 1, p. 303, 2007.