

## IMPLEMENTAÇÃO E APLICAÇÃO DE MODELO MATEMÁTICO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO NA HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

J. F. C. NETO, H. S. MANSUR

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais.  
Av. Antônio Carlos, 6627 – Bloco 2, sala 2230 – Pampulha – 21.270-901, Belo Horizonte/MG – Brasil.

[joao.carvalho@ifmg.edu.br](mailto:joao.carvalho@ifmg.edu.br)

### RESUMO

*A hidratação do cimento Portland é considerada uma reação complexa em virtude do número de processos e variáveis envolvidos durante a completa hidratação. A fim de se analisar a formulação matemática do modelo BNG (Boundary Nucleation and Growth), foram realizadas a implementação e simulações com parâmetros significativos de entrada baseados em dados recentes da literatura para diferentes valores estequiométricos de água e cimento (fator a/c), taxas de nucleação, hipóteses de surgimento de núcleos e anisotropia de crescimento. O software HydraC desenvolvido neste trabalho foi utilizado nas simulações computacionais para obtenção de valores da fração de volume material hidratado e retração química. Os resultados obtidos para os dados de saída (output) foram analisados sob o ponto de vista numérico e cinético em função das iterações dos parâmetros de entrada utilizados.*

*Palavras-chave: hidratação de cimento, nucleação, crescimento de cristais, retração química.*

## INTRODUÇÃO

Os mecanismos de hidratação do cimento são considerados de alta complexidade devido ao número de compostos presentes e, principalmente, pela interação durante a hidratação concomitante desses compostos. Os produtos da hidratação são originados pela nucleação e crescimento de cristais dos óxidos hidratados na superfície dos grãos de clínquer. Considerando-se a dependência das características finais desejadas do cimento Portland com a água, estudos do comportamento dos mecanismos de hidratação são de grande relevância prática e teórica. De maneira geral, pesquisas recentes como de SCHERER *et al.* <sup>(1)</sup> e THOMAS *et al.* <sup>(2)</sup> são baseadas na modelagem das etapas de nucleação e crescimento com a aplicação de modelos clássicos <sup>(3)</sup>, cujos conteúdos para interpretação da cinética de hidratação são baseados na teoria de Avrami para nucleação <sup>(4)</sup>. O estado da arte lida com adaptações de variáveis e considerações relacionadas a parâmetros como anisotropia, assimetria, impedimento espacial e taxas de crescimento. De acordo com BIRNIE, WEINBERG <sup>(5)</sup> alguns aspectos relevantes a respeito da hidratação de cimentos ainda necessitam de entendimento mais aprofundado.

O Modelo BNG (*Boundary Nucleation and Growth*) propõe o conceito de fronteira e estabelece um plano infinito para formação dos núcleos na superfície do material (no caso o clínquer) com uma taxa de nucleação dada por  $I_B$ . Dessa maneira, considera-se um plano de nucleação infinito  $\alpha$  e um plano arbitrário  $\beta$  paralelo a uma distância  $y$  de  $\alpha$ . A partir disso, adota-se o crescimento em três dimensões com taxas  $G$  iguais e, naturalmente, estruturas esferoidais de crescimento. Assim, considerando um tempo  $\tau$  para o início do crescimento do grão, a superfície circular formada pelo material em crescimento e o plano  $\beta$  terá raio dado pela Eq. (A).

$$[G^2(t-\tau)^2 - y^2]^{\frac{1}{2}} \begin{cases} \text{para } G(t-\tau) > y \\ 0 & \text{para } G(t-\tau) < y \end{cases} \quad (A)$$

Considerando-se a área de substrato por unidade de volume de pasta  $O_v^B$ , como um envelopamento de cada partícula com água <sup>(1)</sup>, tal que esse envelopamento tenha a espessura da relação estequiométrica entre água e cimento ( $a/c$ ), a fração de volume total de produto da hidratação será dada pela Eq. (B)

$$X = 1 - e^{-X_E} = 1 - e^{-2O_v^B r_G G_y t \int_0^1 Y du} \quad (B)$$

Onde  $r_G$  é o fator de assimetria de crescimento para produtos hidratados nas regiões internas e externas do substrato,  $G_y$  é a taxa de crescimento normal ao plano  $\alpha$ ,  $Y$  é a fração de área estendida,  $X_E$  é a fração de volume estendido em relação ao plano  $\beta$  e  $u$  é a variável muda dada por  $\frac{y}{G_y t}$ .

## MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de analisar o comportamento numérico e o nível de concordância do modelo de nucleação e crescimento na hidratação de cimento, foram implementados os sistemas citados na abordagem do modelo BNG. Simulações para diversos valores de taxas de nucleação, fator de simetria e taxas de crescimento foram realizadas. Inicialmente adotou-se valores de  $G_x$ ,  $G_z$  e  $G_y$  correspondentes à faixa de anisotropia proposta por VALENTINI *et al.* <sup>(6)</sup>, conforme Tab. 1, sendo o grau de anisotropia  $g = (G_x * G_z) / (G_y)^2$ . A fim de se analisar o comportamento das curvas de hidratação para diversos valores de  $a/c$ , foram realizadas simulações nas quais determinados valores constantes de taxa de nucleação e graus de anisotropia foram iterados com o fator  $O_v^B$  (área de substrato por unidade de volume de pasta), Tab. 2. De forma geral, pretendeu-se obter resultados sobre a fração de volume de material hidratado durante a formação de cristais e a retração química.

Tabela 1: Valores de taxas de crescimento ( $G_x, G_y, G_z$ ) e grau de anisotropia  $g$  utilizados.

$G_x$ /( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	$G_y$ /( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	$G_z$ /( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	$g$
0,0429	0,0859	0,0429	0,249
0,0429	0,0959	0,0429	0,200
0,0429	0,1059	0,0429	0,164
0,0429	0,1159	0,0429	0,137
0,0429	0,1259	0,0429	0,116
0,0429	0,1359	0,0429	0,099

Tabela 2: Valores de área superficial, densidades de água e cimento, fator água/cimento e área de substrato por unidade de volume de pasta.

<b>S / (m<sup>2</sup>/kg)</b>	<b>pw / (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>pc / (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>a/c</b>	<b><math>O_p^B</math> / (μm<sup>-1</sup>)</b>
597,7	1000	3150	0,35	0,895
597,7	1000	3150	0,40	0,833
597,7	1000	3150	0,45	0,779

### Simulação HydraC

A implementação do modelo BNG com adaptação a CAHN <sup>(3)</sup> proposta por SCHERER <sup>(1)</sup> foi realizada em linguagem Java utilizando-se o ambiente de desenvolvimento IDE (*Integrated Development Environment*) Eclipse versão Mars 64 bits (<http://www.eclipse.org/downloads/packages/release/Mars/1>, Copyright©2016, The Eclipse Foundation. All Rights Reserved). Para verificação dos resultados numéricos foram utilizadas as funções pré-definidas em biblioteca do software de análise numérica SciLab versão 5.5.2, disponível em (<http://www.scilab.org/download/latest>), Scilab® Enterprises S.A.S 2015 - All Rights Reserved). Durante as simulações foram utilizadas as configurações apresentadas na Tab. 3 e, com base no desempenho, sugere-se que tais configurações sejam adotadas como minimamente necessárias. A implementação desenvolvida neste trabalho, denominada HydraC, permite por meio do ajuste e variação de parâmetros de nucleação, crescimento e propriedades do material o estudo do comportamento de hidratação pelo modelo BNG.

Tabela 3 – Configurações mínimas de hardware utilizadas nas simulações

Sistema Operacional	Processador	Memória RAM
Windows™ 8.1 (© 2016 Microsoft) - 64 bits	Processador Intel® Core™ i5 - 2.20 GHz	4.0 GB

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Simulação de Hidratação com Taxa de Nucleação Constante

Considerando a hipótese de taxa de nucleação constante, os resultados para fração de material hidratado e retração são apresentados nas Fig. 1 e Fig. 2,

respectivamente. A Fig. 3 ilustra o processo de hidratação para diferentes taxas constantes de nucleação com a ocupação da área do plano de referência do modelo BNG. Os comportamentos observados para as curvas de fração de material hidratado estão de acordo com as curvas típicas de sistemas que apresentam fenômenos de nucleação e crescimento de cristais em materiais cimentícios <sup>(1)</sup>. As curvas com valores de  $I_B$  próximos a  $10^{-1}$  apresentam menor intervalo de tempo para hidratação, o que se justifica pela maior ocorrência de núcleos para crescimento por unidade de tempo e, conseqüentemente, mais quantidade de material hidratado.

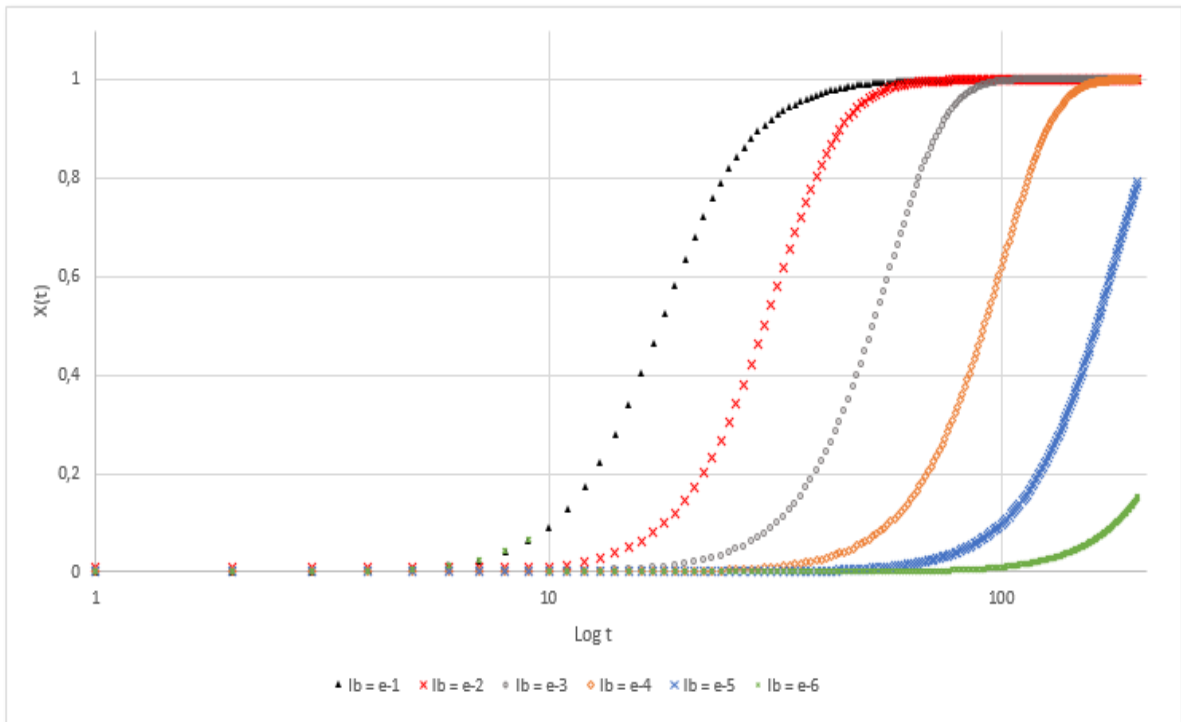


Figura 1– Fração de material transformado para diversos valores de taxa de nucleação  $I_B$  e fator de anisotropia  $g = 0,249$ .

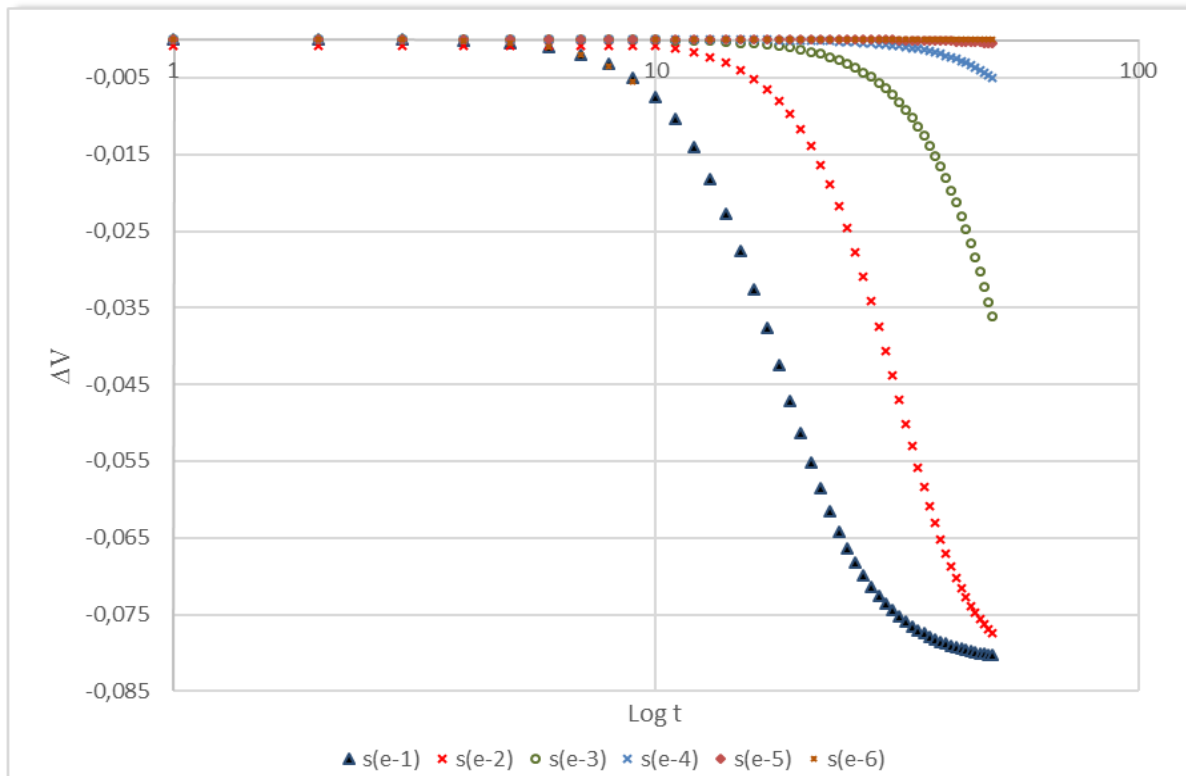


Figura 2– Retração para diversos valores de taxa de nucleação  $I_B$  com grau de anisotropia  $g = 0,249$  e fator  $A = -0,081$ .

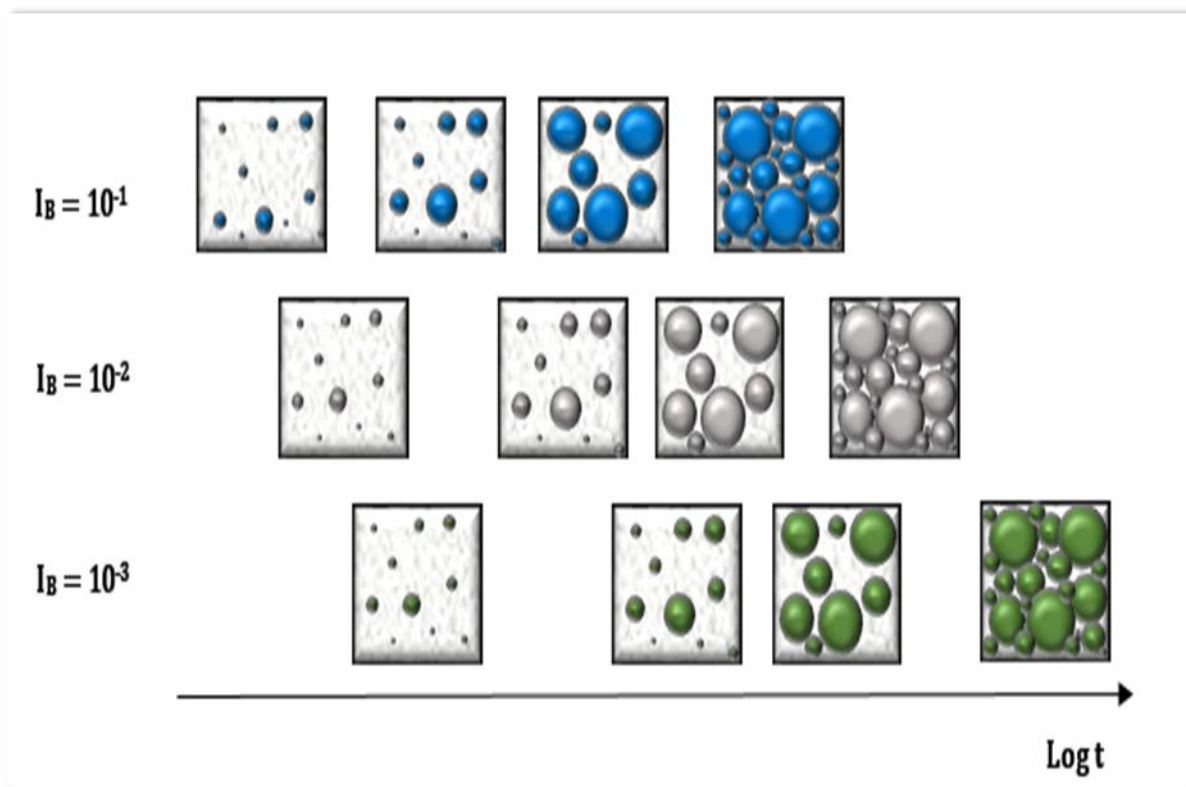


Figura 3 – Diagrama ilustrativo de nucleação e crescimento de cristais para diversas taxas de nucleação constante no tempo. A área ocupada no plano segue o comportamento da variável de área estendida  $X_e$ , sendo proporcional à taxa de nucleação.

## CONCLUSÕES

O modelo BNG apresentou respostas numéricas de comportamento para os valores de fração de material hidratado (grau de hidratação) e retração química consistentes com o fenômeno de hidratação de cimento Portland. A implementação do código para simulações possibilitou desenvolver novas asserções sobre o modelo estudado e o desenvolvimento de programa de código aberto (*open software*) com disponibilização para futuros aprimoramentos e implementações de outros modelos matemáticos utilizados na modelagem da hidratação de cimento Portland.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o fomento para pesquisa de CAPES, CNPq, FAPEMIG e FINEP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SCHERER, G. W.; ZHANG, J.; THOMAS, J. J. Nucleation and growth models for hydration cement. ***Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 982-993, 2012.**
2. THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J. J.; BULLARD, J. W.; SHASHANK, B.; DOLADO, J. S.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. ***Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1257-1278, 2011.**
3. CAHN, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. ***Acta Metall*, v. 4, p. 449-459, 1956.**
4. ARTIOLI, G.; BULLARD, J. W. Cement hydration: the role of adsorption and Crystal growth. ***Crystal Research and Technology*, v. 48, p. 903-918, 2013.**
5. BIRNIE, D. P.; WEINBERG, M.C. Kinetics of transformation for anisotropic particles including shielding effects. ***Journal Chemistry and Physical*, v. 103, p. 3742-3746, 1995.**
6. VALENTINI, L.; FAVERO, M.; DALCONI, M. C.; RUSSO, V.; FERRARI, G.; ARTIOLI, G. Kinect model of calcium-silicate hydrate nucleation and growth in the presence of PCE superplasticizers. ***Crystal Growth & Design*, v. 1155, p. 1-28, 2016.**

## **IMPLEMENTATION AND APPLICATION OF MATHEMATICAL MODEL OF NUCLEATION AND GROWTH IN THE PORTLAND CEMENT HYDRATION.**

### **ABSTRACT**

*The hydration of Portland cement is considered a complex reaction because the number of variables involved and processes for complete hydration. In order to analyze the mathematical formulation of the BNG model (Boundary Nucleation and Growth), were performed implementation and simulations based input significant parameters in recent literature data for different stoichiometric amounts of water and cement (w/c ratio), nucleation rates, hypothesis for rise chance of nuclei and growth anisotropy. The HydraC software developed in this work was used in the computer simulations in getting hydrated volume fraction values and chemical shrinkage. The results obtained for the output variables were analyzed from the numeric perspective and kinetics depending on the used iterations of input parameters.*

**KEYWORDS:** *cement hydration, nucleation, Crystal growth, chemistry shrinkage.*