

# ENTALPIA DE HIDRATAÇÃO DO GESSO

EXPERIÊNCIA CA3

A. C. Neiva

# **BONS MOTIVOS PARA ESTA EXPERIÊNCIA**

- **Importância da entalpia de hidratação de produtos cimentícios**
- **Ajuste muito bom da relação temperatura vs tempo (no resfriamento do gesso formado) em relação à Lei de Resfriamento de Newton**
- **Possibilidade de obtenção de uma estimativa razoável da entalpia de hidratação com recursos muito simples**
- **Possibilidade de verificação da independência do método em relação à relação gesso/água**

Na verdade, realizamos paralelamente duas experiências

- **Hidratação do gesso**

- **Resfriamento de água em diferentes condições**

Esta segunda experiência, a de resfriamento da água, permite que verifiquemos novamente o atendimento à Lei do Resfriamento de Newton e que, além disso, comparemos os efeitos de três variáveis sobre a troca térmica entre um líquido dentro de um béquer e o ar fora do béquer:

- a) agitação da água
- b) agitação do ar
- c) grau de isolamento da parede do béquer

# HIDRATAÇÃO DO GESSO – VIDEOAULAS

- Importância da entalpia de hidratação de produtos cimentícios
- O que significa “entalpia de hidratação”?
- O experimento
- Roteiro para estimativa da entalpia de hidratação

} vídeo 1

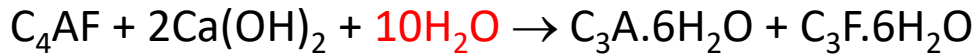
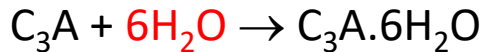
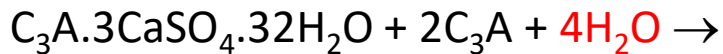
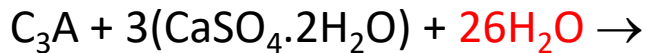
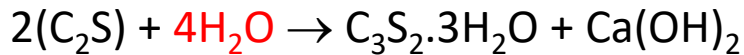
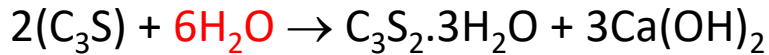
vídeo 2

## Fora deste power point ou pdf:

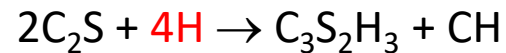
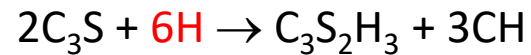
- Fazendo os cálculos com excel
  - introdução vídeo 3
  - como fazer ajustes vídeo 4
  - ajuste de uma região e conclusão vídeo 5

## Importância da entalpia de hidratação de produtos cimentícios

O processo de agregação e endurecimento do cimento consiste na hidratação de diferentes compostos do clínquer:



Algumas horas depois:



Após alguns dias:



Chin Tok Teng Júnior, "Estudo da Influência do Calcário Cru e Cinzas Volantes nas Propriedades Físico-Químicas e Mecânicas do Cimento Portland produzido em Moçambique." Universidade Eduardo Mondlane, Faculdade de Ciências, Departamento de Química, Maputo, 2011

onde

$C_3S$  - silicato tricálcico

$C_2S$  - silicato bicálcico

$C_3A$  - aluminato tricálcico

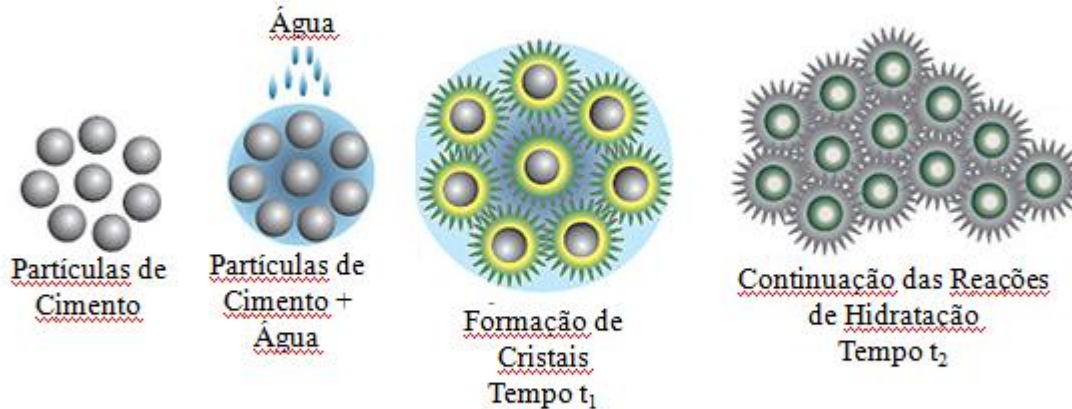
CA - aluminato de cálcio

$C_4AF$  - ferroaluminato tetracálcico

e assim por diante

**Estas reações são exotérmicas. Gradientes térmicos por elas gerados podem dar origem a trincas e tensões residuais.**

## POR QUE O CIMENTO ENDURECE?



**vejam esta  
apresentação**

A ESTRUTURA DO CIMENTO MUDA A TODO INSTANTE DEVIDO ÀS REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO

# Calorimetria aplicada a materiais cimentícios

DR. CESAR ROMANO

PROF<sup>a</sup>. DR<sup>a</sup>. MARIA ALBA CINCOTTO

*(com adendos do Prof. Antonio Carlos Vieira Coelho)*

## O que significa “entalpia de hidratação”?

- Entalpia é uma propriedade de estado (como a energia, por exemplo), e tem símbolo  $H$  ( $H = U + pV$ , onde  $U$  é a energia interna)
- Para uma dada reação  $A \rightarrow B$ , a entalpia de reação é a diferença entre a entalpia de produtos e reagentes:

$$\Delta H = H_{\text{produtos}} - H_{\text{reagentes}} \quad \text{OU} \quad \Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{início}}$$

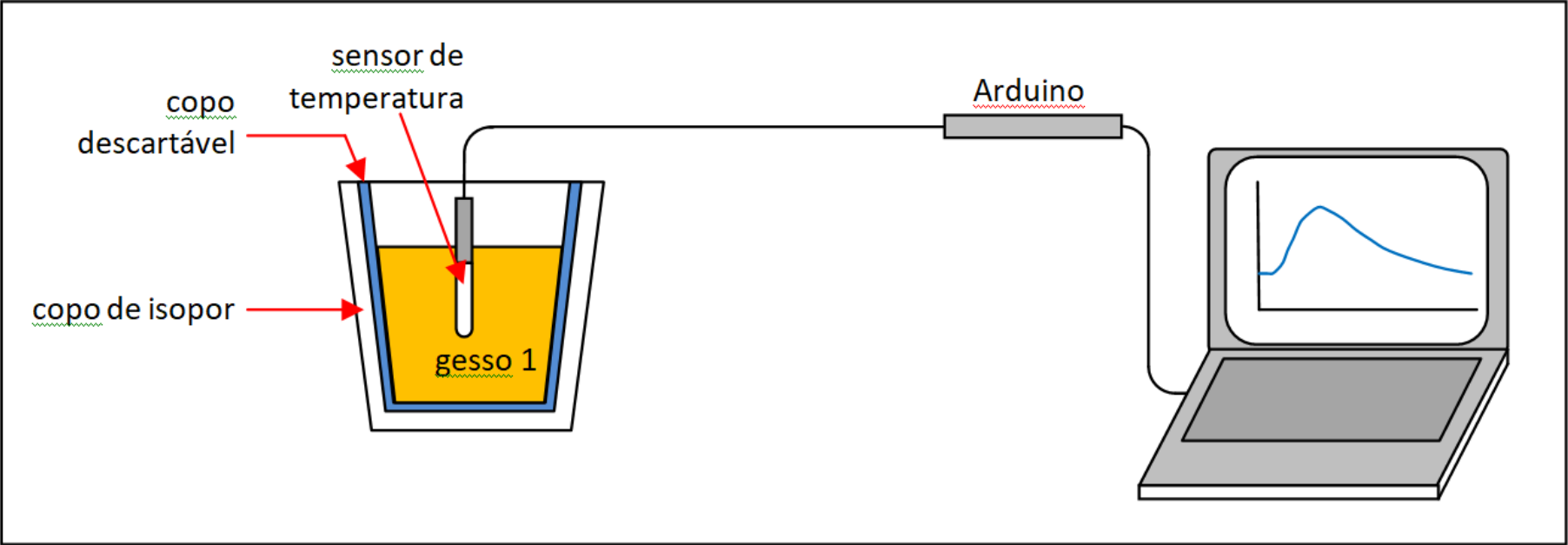


**Importante:  $\Delta H$  não depende do caminho**

- Para **T e p constantes** (e na ausência de trabalho elétrico, magnético, etc),  $\Delta H = \text{calor}$  (cedido ou recebido). Isto vem da Primeira Lei da Termodinâmica.

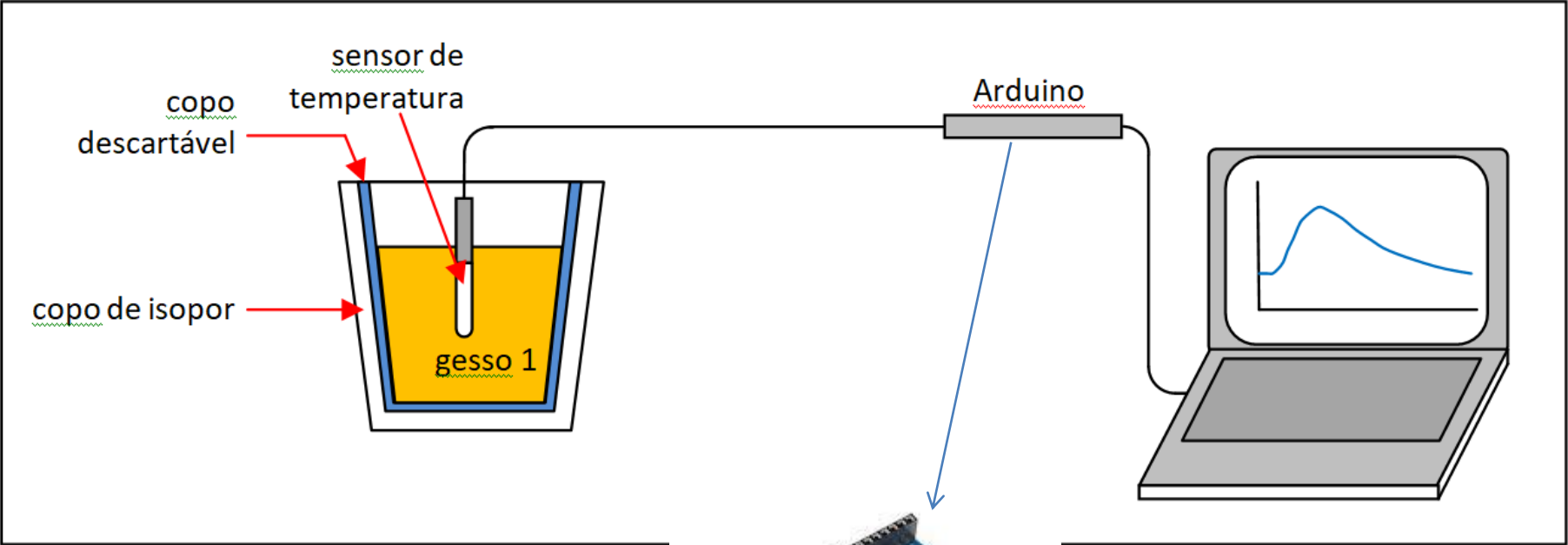
**Assim, a entalpia de hidratação corresponde ao calor liberado pela reação de hidratação, com início e final em uma mesma temperatura (e  $p$  cte, e  $w'=0$ )**

# O experimento

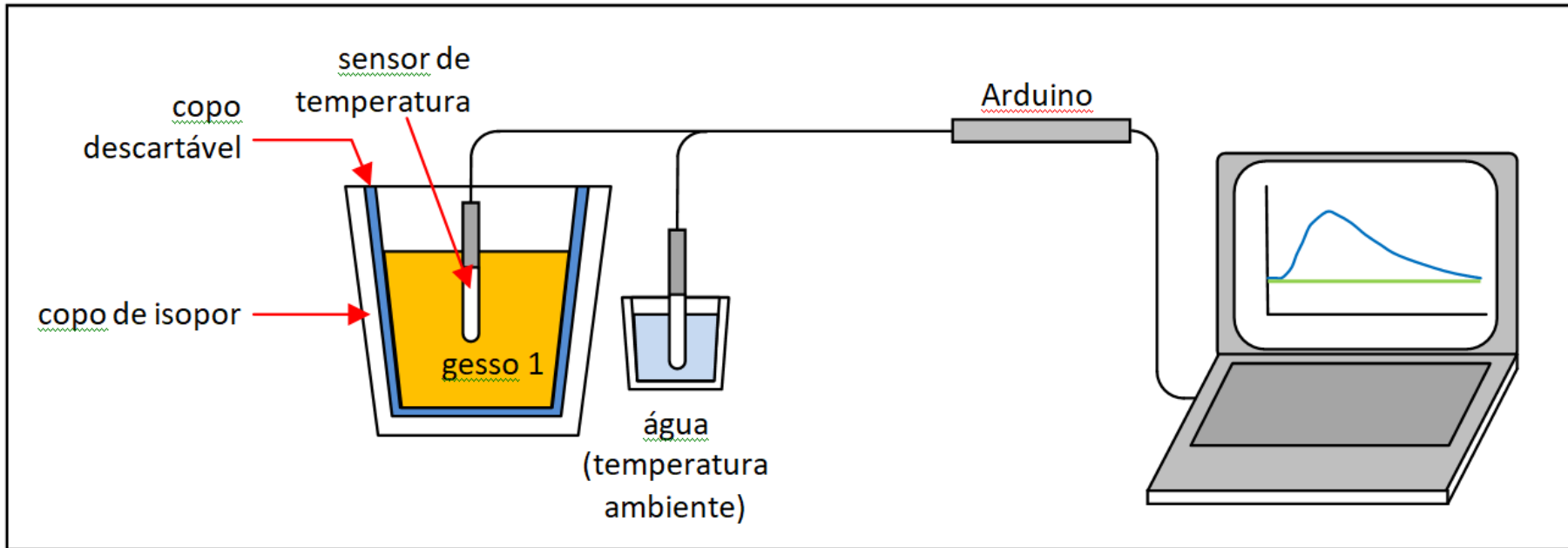




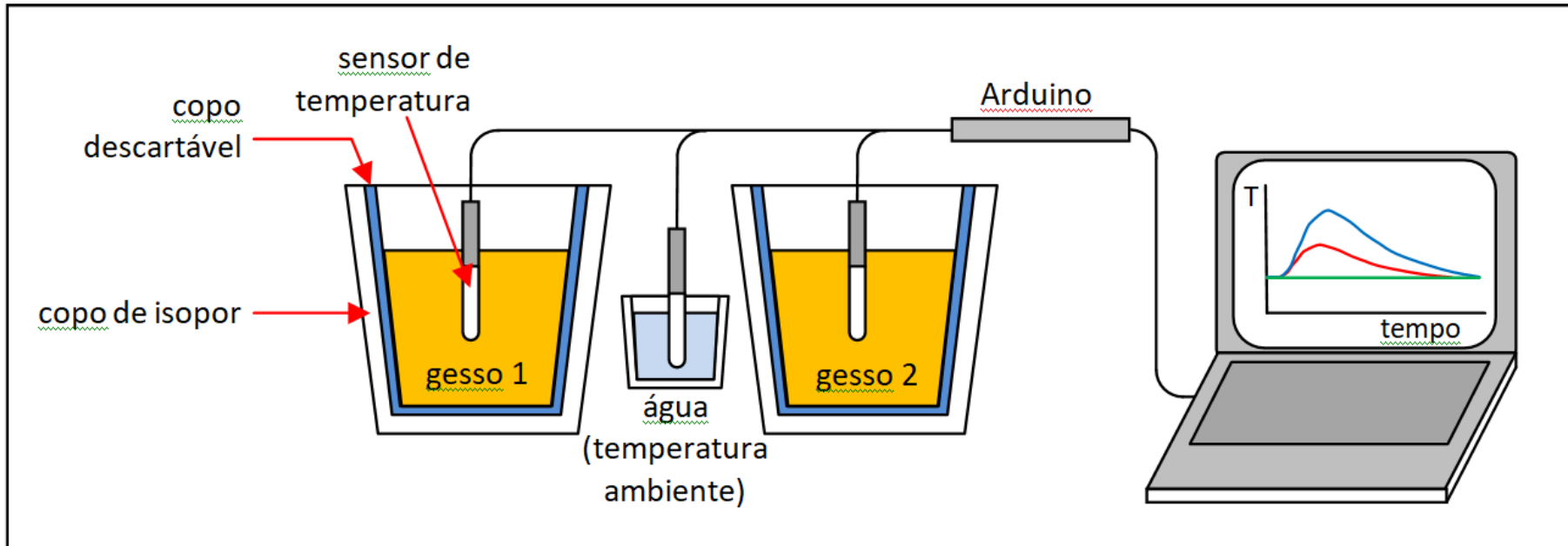
# O experimento



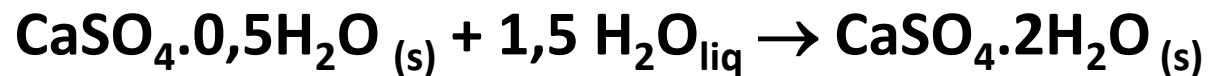
## O experimento



## O experimento

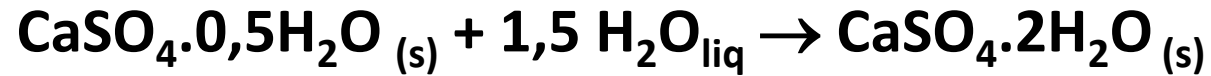


# RELAÇÃO ÁGUA/GESSO OU ÁGUA/TOTAL



	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$1,5 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ca	40,08		40,08
S	32,07		32,07
O	72	24	96
H	1	3	4
g/mol	145,2	27,0	172,2

## RELAÇÃO ÁGUA/GESSO OU ÁGUA/TOTAL



	água/pó	água/total
estequiométrico	15.7%	18.6%
gesso construção civil (dados da internet)	50.0%	33.3%
gesso construção civil (dados da embalagem)	75.0%	42.9%
nosso mínimo (para estudar efeito)	49.9%	33.3%
nosso máximo (para estudar efeito)	185.7%	65.0%

**MASSA TOTAL ADEQUADA AO COPO DESCARTÁVEL: desde 65 até 120g**

## Roteiro para estimativa da entalpia de hidratação

**O que temos?** Temperatura ao longo do tempo (gesso e ambiente).

**O que queremos?** Calor fornecido pelo sistema (gesso + água) ao ambiente ao longo de todo o experimento.

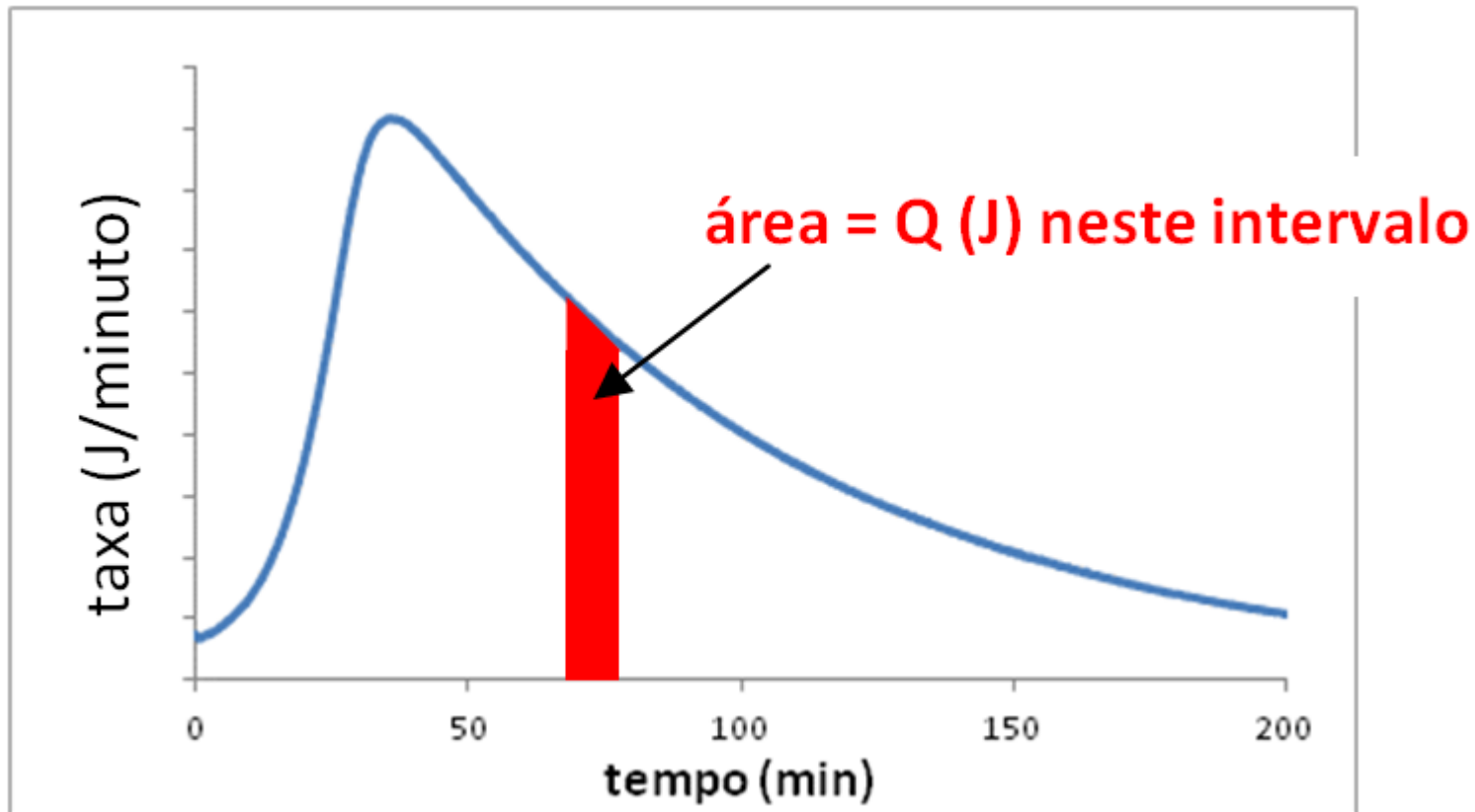
Por quê?

Do vídeo 1:

• Para **T e p constantes** (e na ausência de trabalho elétrico, magnético, etc),  $\Delta H = \text{calor}$  (cedido ou recebido). Isto vem da Primeira Lei da Termodinâmica.

**Assim, a entalpia de hidratação corresponde ao calor liberado pela reação de hidratação, com início e final em uma mesma temperatura (e p cte, e  $w' = 0$ )**

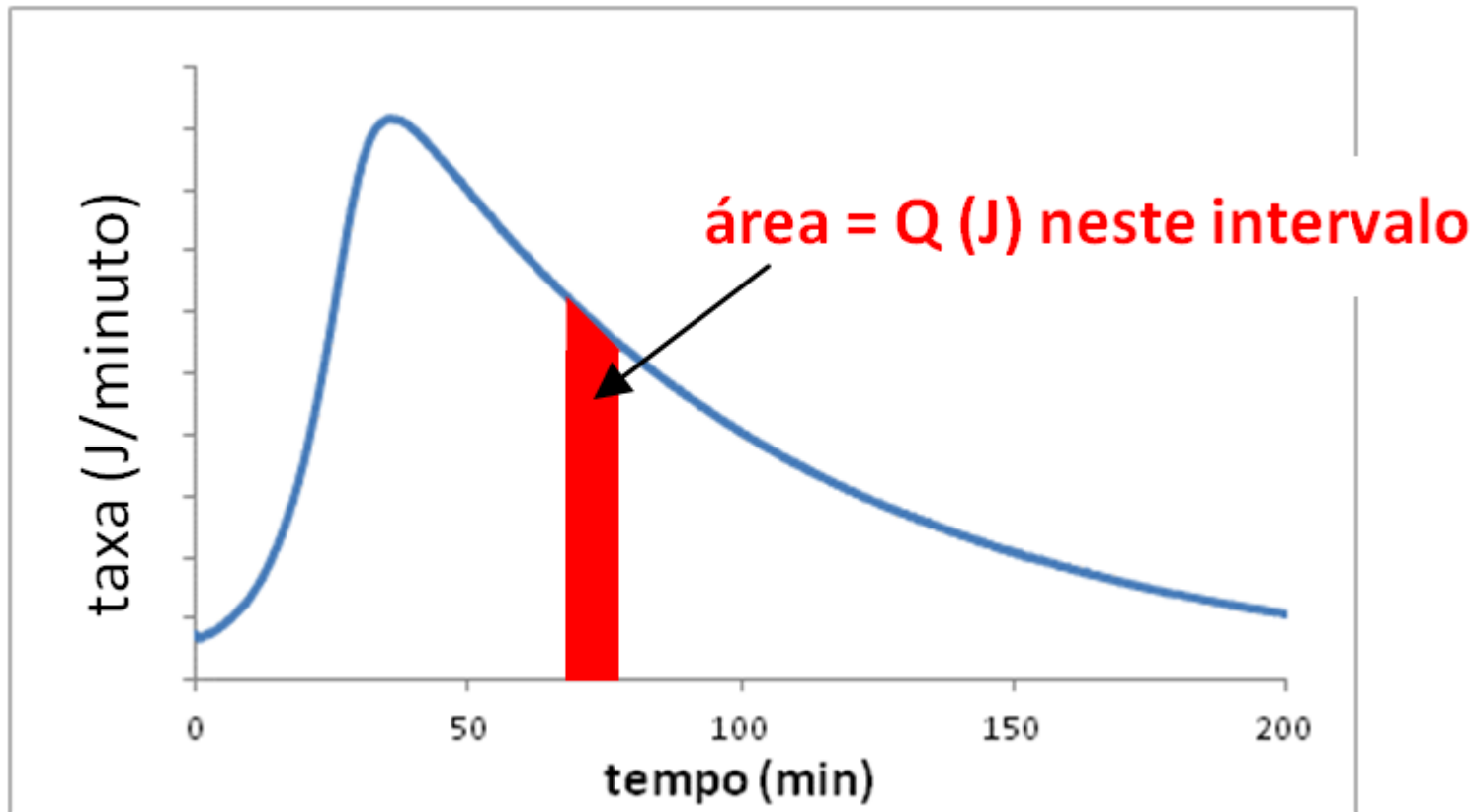
O calor fornecido ao ambiente em cada intervalo de tempo ao longo do experimento corresponde à taxa de fornecimento de calor (J/minuto, por exemplo) multiplicada pelo tamanho do intervalo.



A taxa depende de

- diferença de temperatura entre o gesso e o ambiente
- arranjo (paredes do béquer, isolamento de isopor, agitação do ar, etc).

Estas últimas podem ser consideradas constantes ao longo do experimento.

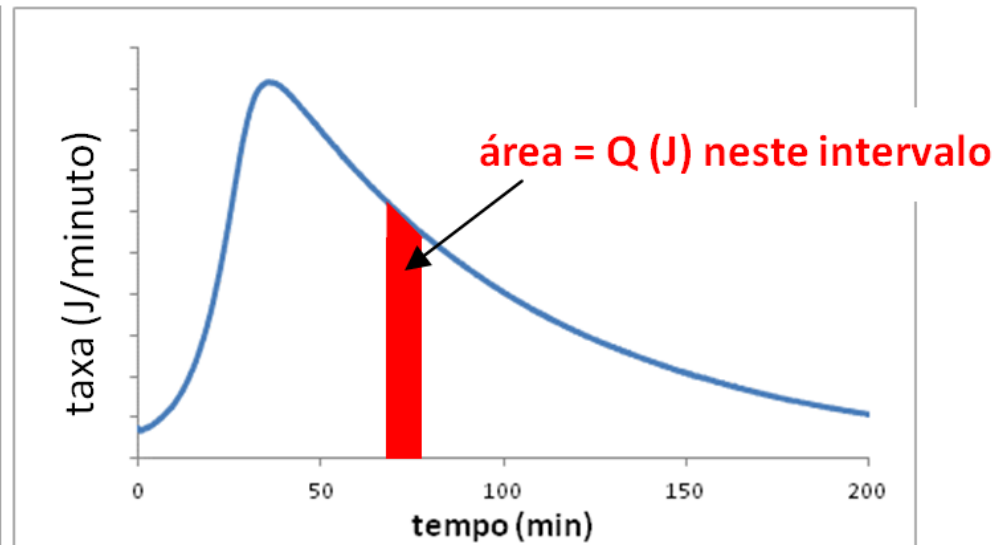
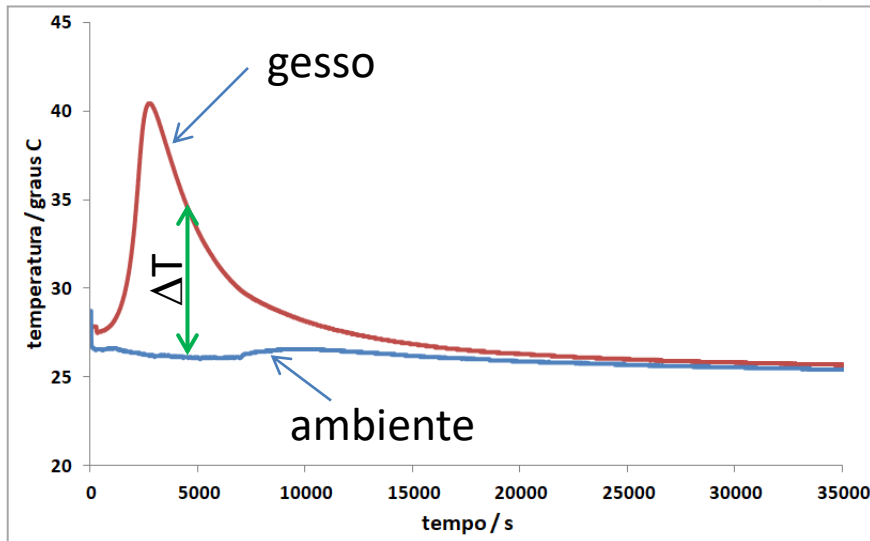




A taxa depende de

- diferença de temperatura entre o gesso e o ambiente
- arranjo (paredes do béquer, isolamento de isopor, agitação do ar, etc).

Estas últimas podem ser consideradas constantes ao longo do experimento.



Nós temos  $\Delta T$  em função do tempo do nosso experimento.

Precisamos descobrir a relação entre este  $\Delta T$  e a taxa, para obtermos o gráfico da direita.

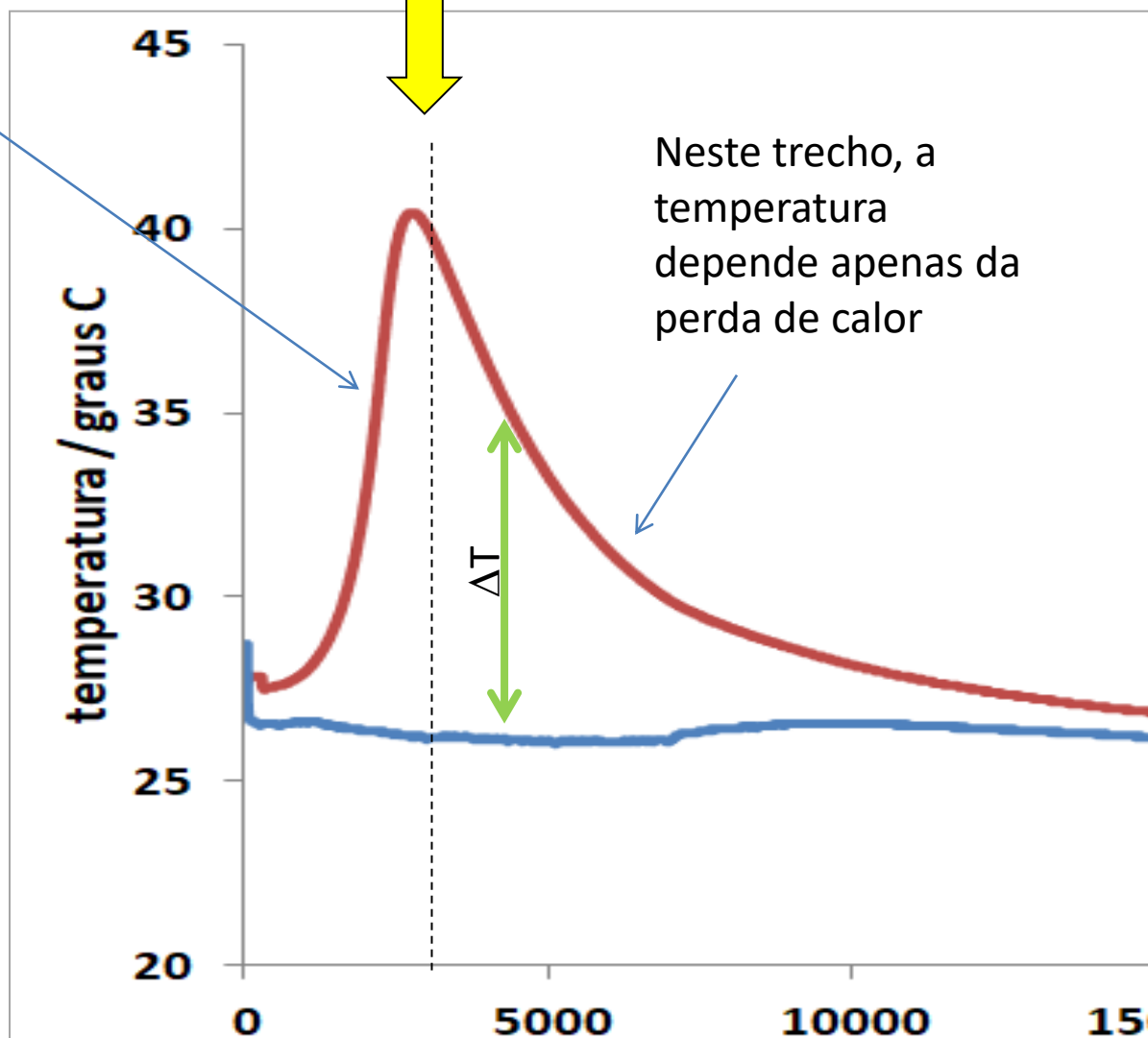
## Descobrimos a relação entre $\Delta T$ e a taxa de retirada de calor

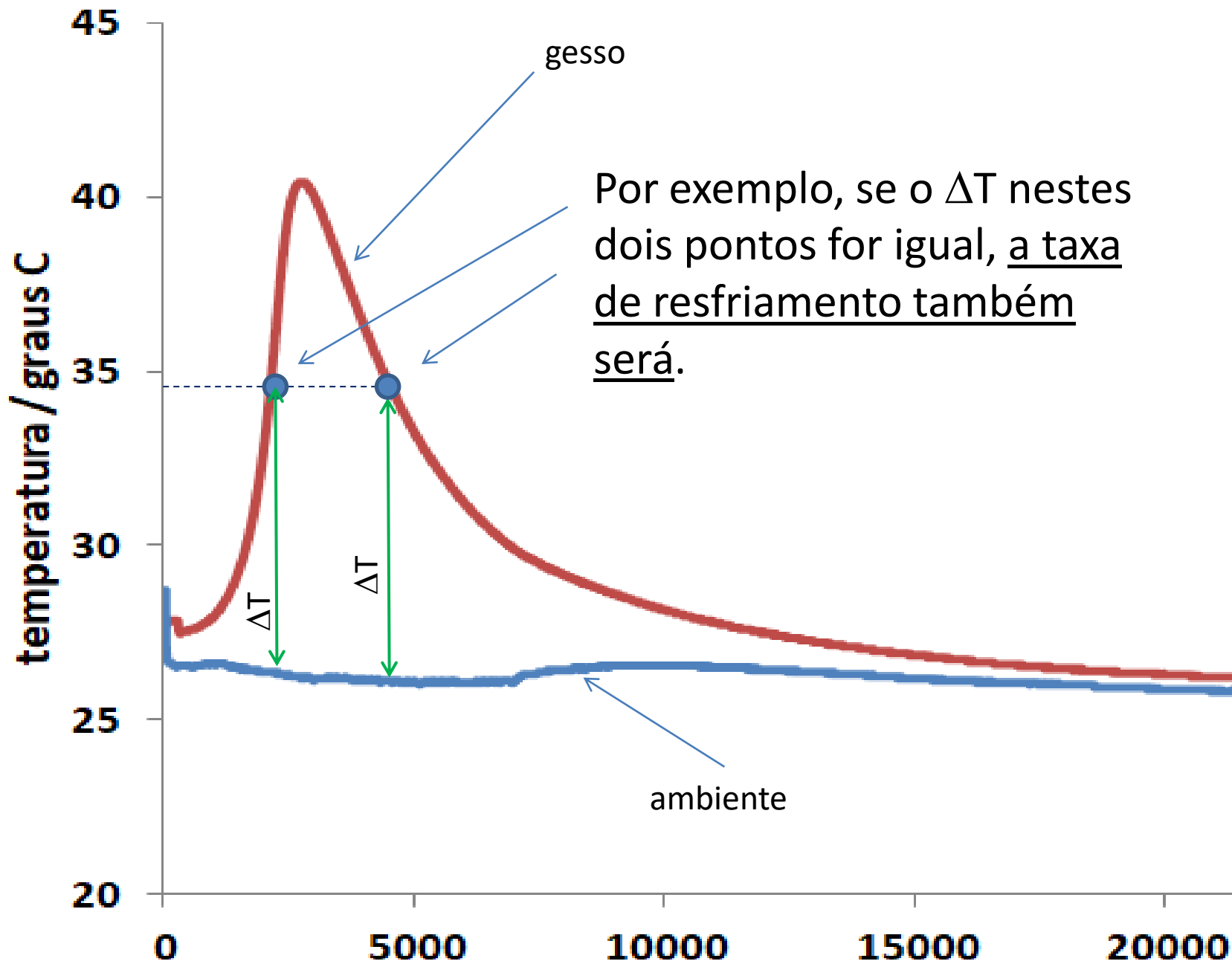
Neste trecho, a temperatura depende da reação e da perda de calor

Em qualquer momento, a retirada de calor só depende da diferença de temperatura.

Em qual trecho conseguimos descobrir a lei?

Em algum momento mais ou menos por aqui, a reação se completa





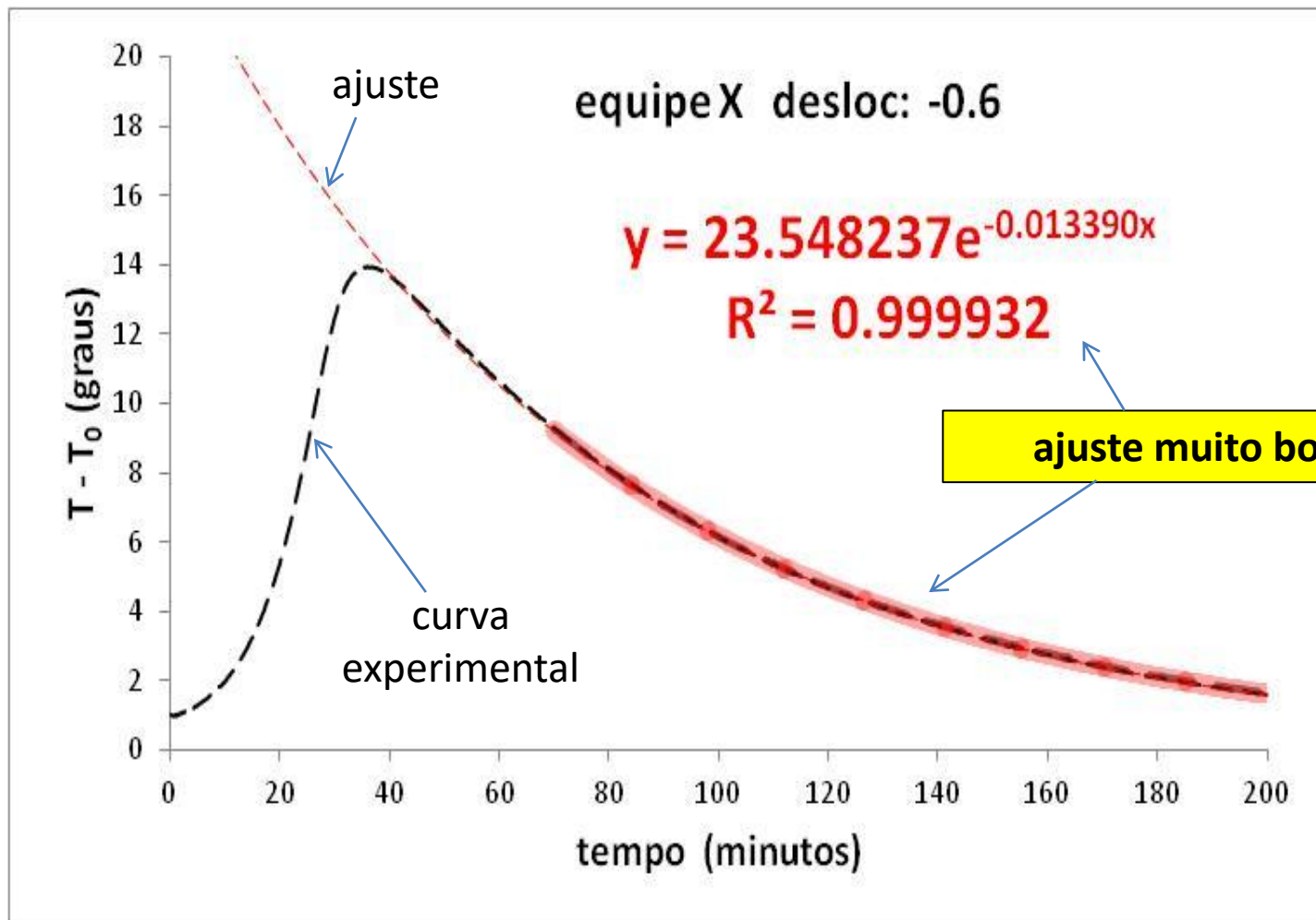
Na segunda parte da curva, o único fenômeno relevante é o fluxo de calor do gesso para o ambiente. Assim, neste trecho podemos encontrar a relação entre  $\Delta T$  e fluxo.

Provavelmente, a Lei de Resfriamento de Newton, embora simples, dará conta:

$$\Delta T = \alpha e^{\beta t}$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes que dependem do arranjo experimental.

por exemplo:



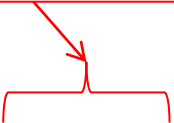
Assim, conseguimos obter valores numéricos para  $\alpha$  e  $\beta$  deste experimento específico. Mas continuemos com a expressão geral:

$$\Delta T = T_{\text{gesso}} - T_{\text{ambiente}} = \alpha e^{\beta t}$$

Como obter a relação entre  $\Delta T$  e taxa de resfriamento?

A taxa é o calor transferido (J) por unidade de tempo (minutos, por exemplo).

O calor transferido (efeito) é função linear de  $\Delta T$  (causa) e da capacidade térmica do sistema gesso + água (constante de proporcionalidade):


$$\text{calor } q = m C_p \Delta T$$

onde  $m$  é a massa (g) e  $C_p$  a capacidade calorífica sob pressão constante ( $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$ ).

A taxa é a derivada do calor em relação ao tempo:

$$\text{taxa} = dq/dt = d(m C_p \Delta T)/dt = m C_p (d\Delta T/dt)$$

A derivada de  $\Delta T$  em relação ao tempo pode ser obtida da Lei do Resfriamento de Newton:

$$\Delta T = \alpha e^{\beta t}$$

$$d\Delta T/dt = d(\alpha e^{\beta t})/dt = \beta \alpha e^{\beta t} = \beta \Delta T$$

Assim,

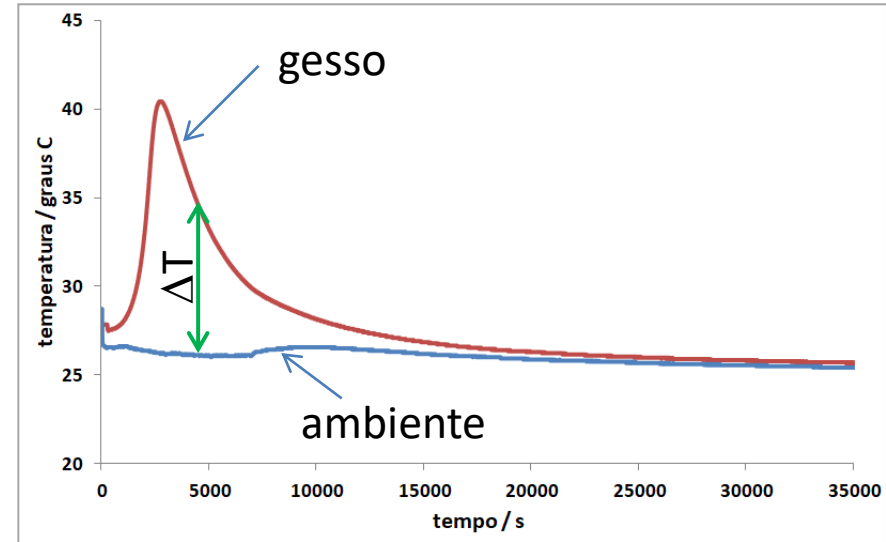
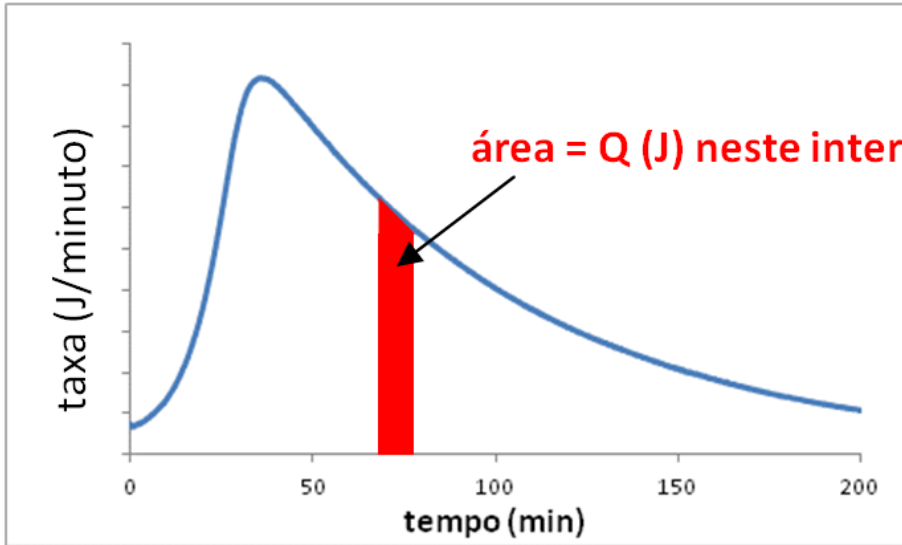
$$\text{taxa} = m C_p (d\Delta T/dt) = m C_p \beta \Delta T$$

tabelado para  
gesso e água

do ajuste  
experimental



Assim, para cada ponto, calculamos a taxa a partir de  $\Delta T$ :



$$\text{taxa} = m C_p (d\Delta T/dt) = m C_p \beta \Delta T$$

tabelado para  
gesso e água

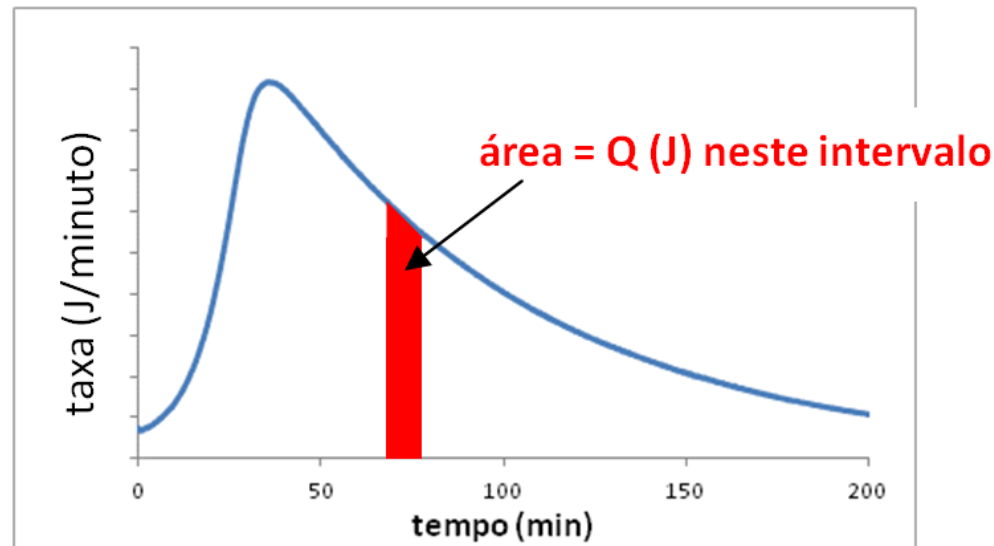
do ajuste  
experimental

Para calcularmos o calor total ao longo do experimento, somamos as áreas:

$$Q_{\text{total}} = \sum(\text{taxa}_{\text{intervalo}} \cdot \text{intervalo}) \quad (\text{J})$$

Se todos os intervalos forem iguais:

$$Q_{\text{total}} = \text{intervalo} \cdot \sum \text{taxa}_{\text{intervalo}} \quad (\text{J})$$



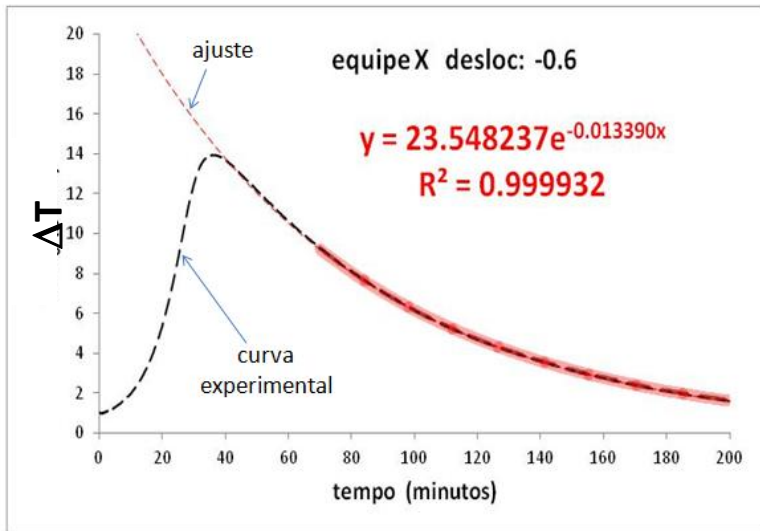
A variação de entalpia para a massa utilizada de gesso será:

$$\Delta H_{\text{gesso total}} = Q_{\text{total}} \quad (\text{J})$$

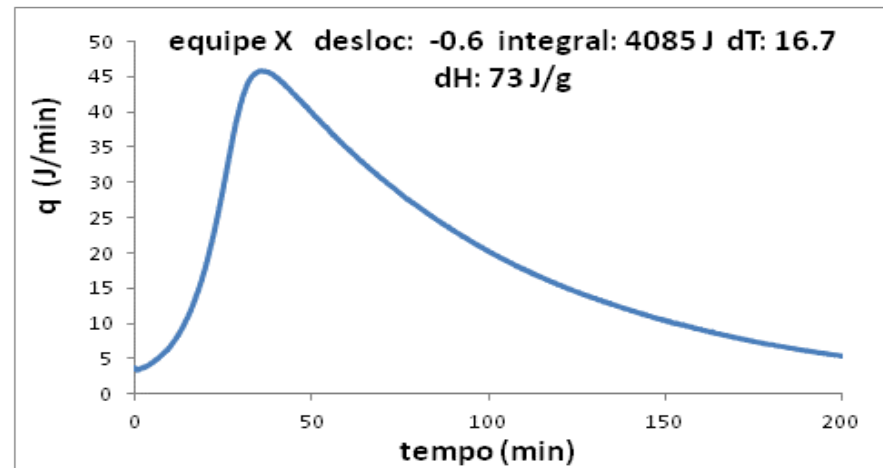
Usualmente, utilizamos valores específicos:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{gesso total}} / m_{\text{gesso}} = Q_{\text{total}} / m_{\text{gesso}} \quad (\text{J/g})$$

## Exemplo numérico (experimento: 56g gesso / 44g água)



$$\text{taxa} = m C_p \beta \Delta T$$



Usando

- $\beta = -0,01339 \text{ min}^{-1}$
- $m C_p = 245 \text{ J/K}$

$$m C_p = 56 \cdot 1,09 + 44 \cdot 4,187 = 245 \text{ J/K}$$

$C_p$  ( $\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) para gesso e água

A área sob a curva resultou em  $Q_{\text{total}} = -4085 \text{ J}$ .

$$\Delta H = \Delta H_{\text{gesso total}} / m_{\text{gesso}} = -4085 / 56 = -73 \text{ J/g}$$

obrigado