VALDECIR ANGELO QUARCIONI

**INFLUÊNCIA DA CAL HIDRATADA NAS IDADES
INICIAIS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND
– ESTUDO EM PASTA**

São Paulo
2008 – (Edição Revisada)

VALDECIR ANGELO QUARCIONI

**INFLUÊNCIA DA CAL HIDRATADA NAS IDADES
INICIAIS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND
– ESTUDO EM PASTA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

Área de concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto

São Paulo

2008 – (Edição Revisada)

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 04 de maio de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Quarcioni, Valdecir Angelo

Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland : estudo em pasta / V.A. Quarcioni. -- ed.rev. -- São Paulo, 2008.

172 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

**1.Cal 2.Cimento Portland 3.Hidratação 4.Química analítica
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.**

Aos meus pais João e Adelaide, que partiram do
nosso convívio no transcorrer deste projeto de
pesquisa. Pelo muito que fizeram por mim e pelo
apoio determinante na condução do doutorado.

AGRADECIMENTOS

Ao término desse trabalho, posso afirmar que este estudo só foi possível graças ao incondicional apoio de uma equipe de amigos e colaboradores, que compartilharam conquistas e vicissitudes dessa caminhada. Registro alguns agradecimentos pontuais, na impossibilidade de fazê-lo de forma abrangente:

À Prof^a. Dr.^a Maria Alba Cincotto, pela competente e dedicada orientação, levando-me continuamente a ultrapassar os próprios limites e avançar em direção à meta traçada. O êxito deste trabalho está muito vinculado ao seu espírito altruísta e amigo;

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Este estudo foi financiado com os recursos do IPT, ao disponibilizar sua infra-estrutura técnica e laboratorial. Em especial, o meu reconhecimento à Dr.^a Maria Aps, diretora interina do Centro de Tecnologia de Obras de Infra-estrutura – CT-Obras, a quem estamos diretamente vinculados;

Aos colegas do Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT, pelo apoio cotidiano e amigo, que superou em muito os limites de uma restrita colaboração profissional. Em especial aos químicos Mário Sérgio Guilge e Fabiano Ferreira Chotoli, e ao Eng. Dr. Sérgio Cirelli Angulo, que cooperaram mais diretamente neste estudo. Este reconhecimento é extensivo aos demais profissionais e colaboradores do laboratório;

Aos amigos, professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Construção Civil (PCC) da EPUSP. Em especial, ao técnico Mário Souza Takeashi, do Laboratório de Microestrutura desse Departamento, pela execução dos ensaios de TG, ao químico César Romano pela colaboração nos ensaios de reologia, ao doutorando eng^o Juarez Hoppe Filho, com que tive a oportunidade de compartilhar as etapas conclusivas deste estudo;

Às empresas Votorantin Cimentos e ICAL pela doação dos materiais;

À Grace do Brasil pela cooperação e disponibilização do calorímetro de condução, utilizado neste estudo. Especial reconhecimento ao Eng. Humberto Benini e ao técnico Rodrigo Gouvêa;

Ao geólogo Luciano de Andrade Gobbo, da empresa *Panalytical*, que muito colaborou com o desenvolvimento e a execução dos ensaios de DRX em pasta;

Ao Luiz Carlos Ferracin da Votorantin Cimentos, pela cooperação em alguns ensaios de DRX;

Aos meus familiares, pelo apoio e incentivo a este estudo que, por vezes, furtou-me do nosso convívio cotidiano;

Aos demais amigos que em diversas ocasiões me apoiaram, especialmente nos momentos em que as forças se esgotavam. Cito apenas alguns nomes: João Manoel, Celso, Aloísio, Dorival, Alexandre, André, Willian, Roberto, Ana, Glória e Maysa;

A Deus, a maior e eterna gratidão! A Sua paternal e providencial intervenção em minha vida suscitaram oportunidades impensadas, muito superiores aos meus anseios limitados, e toda sorte de bens e amigos que compartilharam desta etapa da minha vida.

RESUMO

Tese de Doutorado
Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil e Urbana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

INFLUÊNCIA DA CAL HIDRATADA NAS IDADES INICIAIS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND – ESTUDO EM PASTA

Autor: Valdecir Angelo Quarcioni
Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto

O progresso científico e tecnológico das últimas décadas registra um avanço significativo no processo de obtenção da cal, porém, há uma lacuna de conhecimento de base referente à sua ação quando empregada em conjunto com o cimento portland. O uso da cal nas argamassas mistas de acabamento tem sido associado positivamente apenas à plasticidade no estado fresco e à sua deformabilidade no estado endurecido. Maiores informações são necessárias sobre a ação da cal na evolução das propriedades da argamassa no estado fresco, vinculadas à hidratação do cimento. Este conhecimento é importante para o desenvolvimento de formulações que atendam ao desempenho desejado em diferentes aplicações. O entendimento do mecanismo de hidratação do cimento em presença da cal constitui uma plataforma para estudos de adições minerais ativas ao clínquer, com adição de cal hidratada como fonte externa de cálcio, na produção de novos materiais cimentícios sustentáveis. O estudo em pasta realizado teve como foco a interação cimento-cal visando identificar os fenômenos químicos e físicos relevantes que se sucedem à adição de água ao sistema. Foram caracterizadas as idades iniciais de hidratação do cimento por meio de ensaios de calorimetria de condução, termogravimetria (TG/DTG) e difratometria de raios X em material no estado fluido e em regime consecutivo de coleta de dados. Os experimentos envolveram as proporções 1:1 e 1:2 de cimento portland tipo CP II E com cales hidratadas tipos CH I e CH III de natureza cálcica e dolomítica, respectivamente. A cal CH I incorpora à mistura elevado teor de hidróxido de cálcio com imediata saturação do meio por íons hidroxila e íons cálcio; a cal CH III incorpora também, em maior quantidade, filler carbonático. Por efeito químico, devido à presença da cal, há alteração da velocidade de hidratação, mas com formação dos produtos de reação característicos da hidratação do cimento. Por efeito físico, o filler carbonático e a fração insolúvel do hidróxido de cálcio da cal, presente no meio saturado, atuam como nucleador para precipitação de fases hidratadas. O efeito combinado desses fenômenos promoveu aceleração da hidratação do cimento portland, principalmente no período de indução, quando prevalecem as reações de formação de etringita e de aluminatos de cálcio hidratados.

Palavras-chave: *Adição mineral. Cal hidratada. Cimento portland. Mecanismo de hidratação. Misturas cimento-cal hidratada. Pasta.*

ABSTRACT

Doctorate thesis
Post-Graduation in Civil Construction and Urban
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

INFLUENCE OF HYDRATED LIME ON INITIAL STAGES OF HYDRATION OF PORTLAND CEMENT – PASTE STUDY

Author: Valdecir Angelo Quarcioni
Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Alba Cincotto

In the last decades, scientific and technological progress has shown a significant advance in the process of obtaining lime; however, there is gap knowledge with relation to its action when employed together with Portland cement. The use of lime in finishing mix mortars has only been positively associated to the fresh state plasticity and ability to deformation in the hardened state. It is necessary to collect data about the role of lime in the gradual development of the properties of mortars in the fresh state, linked to cement hydration. Such knowledge is important to develop formulas which can meet the required performance in different uses. The current demand of sustainable materials has favored the addition of minerals to the composition of Portland cement, and hydrated lime as an extern source of calcium, is a feasible alternative to the composition of byproducts and mixtures to be used as alternative binders. This research focused the cement-lime interaction aiming at identifying relevant chemical and physical phenomena which succeed the addition of water to the system. The paste study characterized the early ages of hydration by means of isothermal calorimetric, thermogravimetric, X-ray diffraction in material in the fluid state analysis collecting data in a consecutive basis. The experiments were carried out by using two proportions of Portland cement type CP II E with hydrated lime types CH I and CH III, calcic and dolomitic, respectively. By adding lime CH I to the cement-water system, calcium hydroxide is abundantly incorporated, with immediate saturation by means of hydroxide ions and calcium ions. The addition of lime CH III, also incorporates, in greater amount, finely ground limestone. Due to chemical effect because of the presence of lime, there is alteration in speed of hydration, forming products characteristics to the cement hydration process. Due to physical effect, the filler and the lime insoluble fraction of calcium hydroxide, present in the saturated environment, work as facilitators to the precipitation of the hydrated phases. The combined effect of these two phenomena accelerated hydration of Portland cement, mainly in the induction period, when ettringite and hydrated calcium aluminates formation reactions prevail. The advancement made in terms of knowledge permits to broaden comprehension on the behavior of mixtures in early stages, when hardening and consolidation processes are applied to mortars and help rheologic studies which involve their application. The understanding of the hydration mechanism in the presence of lime sets a base to study additions of active minerals to the clinker and produce new sustainable cementitious compounds.

Key-words: Mineral addition. Hydrated lime. Portland cement. Hydration mechanism. Cement-hydrated lime mixes. Paste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática da liberação de calor (A) e a concentração de Ca^{2+} em solução (B) durante a hidratação do cimento portland. Indicações das etapas de reação: (I): Estágio inicial; (II): Período de indução; (III): Período de aceleração; (IV): Período de desaceleração; e (V): Estágio final. [(JAWED; SKALNY; YOUNG (1983) e ZAMPIERI (1989)].	8
Figura 3.1 - Resumo do Programa Experimental.	19
Figura 3.2 – Distribuição discreta de diâmetro das partículas dos aglomerantes e da fração filler da cal CH III.	30
Figura 3.3 – Distribuição acumulativa de diâmetro das partículas dos aglomerantes e da fração filler da cal CH III.	31
Figura 3.4 - Difrátômetro de raios X.	33
Figura 3.5 – Difratograma do cimento CP II E.	34
Figura 3.6 - Difratograma da cal CH I.	34
Figura 3.7 – Difratograma da cal CH III.	35
Figura 3.8 - Termobalança empregada nos ensaios de TGT/DTG.	37
Figura 3.9 - Curva TG/DTG do cimento CP II E.	38
Figura 3.10 - Curva TG/DTG da cal CH I.	38
Figura 3.11 Curva TG/DTG da cal CH III.	39
Figura 4.1 - Calorímetro de condução, com exposição dos frascos com as pastas ensaiadas.	47
Figura 4.2 - Representação esquemática de curva de calor de hidratação e critérios para determinação das variáveis [adaptação de Betioli (2007)].	49
Figura 4.3 - Curvas de calor de hidratação das pastas. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.	50
Figura 4.4 - Curvas de calor de hidratação acumulado das pastas. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.	51
Figura 4.5 - Calor de hidratação acumulado, por período de hidratação e por pasta.	53
Figura 4.6 - Tempo de hidratação, por período de hidratação e por pasta.	53
Figura 4.7 - Calor de hidratação acumulado nos períodos de indução e aceleração das pastas, em função do teor de cimento.	54
Figura 4.8 - Tempo de hidratação por período de hidratação, em função do teor de cimento e tipo das pastas.	54
Figura 4.9 - Calor acumulado no tempo para os três períodos da hidratação.	57
Figura 4.10 – Etapas de preparação de pastas liofilizadas para ensaio de termogravimetria	63
Figura 4.11 - Evolução do teor de água combinada presente nas pastas em função do tempo de hidratação.	67
Figura 4.12 - Evolução do teor de água combinada presente nas pastas em função do tempo de hidratação. Ampliação da área selecionada da Figura 4.11.	67
Figura 4.13 - Evolução do teor de portlandita presente nas pastas.	68
Figura 4.14 - Evolução do teor de calcita presente nas pastas.	69
Figura 4.15 – Preparação de pastas para ensaio de DRX.	73
Figura 4.16 - Pastas de cimento no porta-amostra, após 18h de moldagem: (a) sem a superfície coberta com o filme de plástico e com presença de fissuras de retração; (b) com a superfície coberta com filme de plástico.	75

Figura 4.17 - Pasta de cimento: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da alita (51,8°) e da gipsita (11,8°) ilustrando a evolução do seu consumo até 18h.	76
Figura 4.18 - Pasta de cimento: dados de contagens dos picos selecionados da etringita (9,25°) e da portlandita (18°) ilustrando a sua formação até 18h de hidratação.	76
Figura 4.19 - Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento nas idades iniciais de hidratação.	77
Figura 4.20 - Correlações entre as contagens dos compostos gipsita x etringita (a) e alita x portlandita (b) para a pasta de cimento.	78
Figura 4.21 - Pasta 1:1 CH I: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da alita (51,8°) e da gipsita (11,6°) ilustrando a evolução do seu consumo até 14h.	79
Figura 4.22 - Pasta 1:1 CH I: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da etringita (9,0°) e da portlandita (18,0°) ilustrando a evolução do seu consumo até 14h.	79
Figura 4.23 - Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta 1:1 CH I nos diferentes tempos de hidratação.	80
Figura 4.24 - Correlações entre as contagens dos compostos para a pasta 1:1 CH I – gipsita <i>versus</i> etringita (a) e alita <i>versus</i> portlandita (b).	80
Figura 4.25 - Pasta 1:1 CH III: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da alita (51,6°) e da gipsita (11,6°) ilustrando a evolução do seu consumo até 11h30min.	81
Figura 4.26 - Pasta 1:1 CH III: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da etringita (9,0°) e da portlandita (18,0°) ilustrando a evolução do seu consumo até 11h30min.	81
Figura 4.27 - Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta 1:1 CH III nos diferentes tempos de hidratação.	82
Figura 4.28 - Correlações entre as contagens dos compostos para a pasta 1:1 CH III – gipsita <i>versus</i> etringita (a) e alita <i>versus</i> portlandita (b).	82
Figura 4.29 - Evolução da contagem da alita (a) e gipsita (b) nas três pastas.	83
Figura 4.30 - Evolução da contagem da etringita (a) e portlandita (b) nas três pastas.	84
Figura 4.31 - Contagens de alita x portlandita para as três pastas.	85
Figura 4.32 - Resistência à compressão das pastas, por tempo de hidratação.	85
Figura 4.33 - Resistência à compressão aos 28 dias em função do teor de cimento nas pastas.	86
Figura 4.34 - Reômetro AR 550, utilizado para realização do trabalho (a) e ilustração do ensaio conforme o catálogo do fabricante, com a amostra entre os pratos paralelos (b).	90
Figura 4.35 – Sequência de ensaios para caracterização das pastas.	91
Figura 4.36 - Resultados de ensaios de fluxo: tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.	92
Figura 4.37 - Resultados de ensaios de fluxo: viscosidade em função da taxa de cisalhamento.	92
Figura 4.38 - Resultados de ensaio oscilatório: componente elástica (G') em função do tempo.	93
Figura 4.39 - Resultados de ensaio oscilatório: componente viscosa (G'') em função do tempo.	93
Figura 4.40 - Comparação das misturas das pastas de cimento, ilustrando as diferentes áreas de histerese.	95
Figura 4.41 - Comparações das tensões de cisalhamento das pastas mistas com cal CH I nas duas proporções utilizadas.	96
Figura 4.42 - Comparações das tensões de cisalhamento das pastas mistas com cal CH III, nas duas proporções 1:1 e 1:2.	96
Figura 5.1 - Contagens de portlandita por DRX <i>versus</i> teor de portlandita por TG (a) e contagens de etringita por DRX <i>versus</i> teor de água combinada por TG (b).	100
Figura 5.2 - Portlandita formada até 63 horas de hidratação, por tipo de pasta.	102

Figura 5.3 - Teor de portlandita formada <i>versus</i> calor acumulado, por tipo de pasta.	102
Figura 5.4 - Contagem de etringita, expressa em % de cimento, até 18 horas de hidratação.....	104
Figura 5.5 - Contagem de etringita <i>versus</i> calor acumulado, por tipo de pasta.	105
Figura 5.6 - Água combinada <i>versus</i> calor acumulado, por tipo de pasta.....	107
Figura 5.7 - Água combinada <i>versus</i> calor acumulado, por tipo de pasta.....	108
Figura 5.8 - Portlandita formada (determinada por TG) na hidratação <i>versus</i> resistência à compressão.....	109
Figura 6.1 - Curvas de calor de hidratação das pastas especiais. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.....	113
Figura 6.2 - Curvas de calor de hidratação acumulado das pastas especiais. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Proporções de mistura e parâmetros de dosagem das pastas. _____	20
Tabela 3.2 - Resultados de caracterização química do cimento CP II E. _____	22
Tabela 3.3 - Resultados de caracterização química de cal hidratada. _____	24
Tabela 3.4 - Resultados de caracterização física do cimento CP II E-32. _____	27
Tabela 3.5 - Resultados de resistência à compressão do cimento CP II E-32. _____	27
Tabela 3.6 – Resultados de caracterização física da cal hidratada. _____	28
Tabela 3.7– Dados de ensaio de granulometria a laser dos aglomerantes e da fração filler da cal CH III. _____	29
Tabela 3.8 – Valores de área específica BET dos aglomerantes. _____	32
Tabela 3.9 Compostos cristalinos identificados no cimento CP II E, por DRX. _____	35
Tabela 3.10 - Compostos cristalinos identificados na cal CH I, por DRX. _____	36
Tabela 3.11- Compostos cristalinos identificados na cal CH III, por DRX. _____	36
Tabela 3.12 Espécies químicas calculadas para os aglomerantes com base nas variações de massa (Δm) das curvas de TG. _____	41
Tabela 4.1 - Parâmetros de composição das pastas e resultados de tempo de pega. _____	45
Tabela 4.2 - Concentração de sólidos das pastas. _____	46
Tabela 4.3 - Parâmetros de composição das pastas empregadas no ensaio de calor de hidratação. _____	48
Tabela 4.4 - Dados de períodos de hidratação e calor acumulado das pastas, para o mesmo teor de cimento. _____	52
Tabela 4.5 - Parâmetros de tempo e calor de hidratação, calculados proporcionalmente para os três períodos de hidratação, tomando-se por base os valores de tempo e de calor de hidratação acumulado da pasta de cimento a/c 0,45. _____	58
Tabela 4.6 - Espécies químicas da pasta de cimento, determinadas a partir das curvas TG/DTG. _____	64
Tabela 4.7 - Espécies químicas da pasta 1:1 CH I, determinadas a partir das curvas TG/DTG. _____	65
Tabela 4.8 - Espécies químicas da pasta 1:1 CH III, determinadas a partir das curvas TG/DTG. _____	65
Tabela 4.9 - Espécies químicas da pasta 1:2 CH I, determinadas a partir das curvas TG/DTG. _____	66
Tabela 4.10 - Espécies químicas da pasta 1:2 CH III, determinadas a partir das curvas TG/DTG. _____	66
Tabela 4.11 - Condições instrumentais para a coleta dos difratogramas. _____	72
Tabela 4.12 – Parâmetros de composição das pastas para DRX. _____	73
Tabela 4.13 – Tempos de início de coleta de DRX contados a partir da adição da água no material pulverizado, por tipo de pasta. _____	74
Tabela 4.14 – Composições das pastas utilizadas neste estudo. _____	89
Tabela 5.1 – Teores acumulados de portlandita formada, por período de hidratação. _____	102
Tabela 5.2 – Equações da evolução da formação de etringita em função do tempo de hidratação (X) e por tipo de pasta. _____	104
Tabela 5.3 – Contagens acumuladas de etringita, por período de hidratação. _____	105
Tabela 5.4 – Teores acumulados de água combinada, por período de hidratação. _____	107
Tabela 6.1 – Composição das pastas especiais empregadas no ensaio de calor de hidratação. _____	112
Tabela 6.2 – Características distintivas dos estágios de hidratação do cimento portland e alterações em função da incorporação da cal hidratada. _____	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c	Relação água/cimento
a/s	Relação água/materiais sólidos
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Brünaer, Emmet e Teller (Método de área específica)
CH I	Cal hidratada - Tipo I
CH II	Cal hidratada - Tipo II
CH III	Cal hidratada - Tipo III
DRX	Difratometria de raio X
DTG	Termogravimetria diferencial
EB	Especificação Brasileira
EPUSP	Escola Politécnica da USP
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
%	Porcentagem
θ	Teta
τ	Tau
δ	Delta
λ	Lambda
α	Alfa
$\sim$	Aproximação
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
μm	Micrometro
$3\text{C}_4\text{A} \bar{\text{S}} \text{H}_{12}$	Monossulfoaluminato de cálcio ou fase AFm
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF – ferro aluminato tetracálcico
A	Ampère
AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Íon aluminato
C_2S	Silicato bicálcico ou belita
C_3A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico ou alita
$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$	Silicato de cálcio hidratado
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcico ou brownmillerita
$\text{C}_6\text{A} \bar{\text{S}}_3 \text{H}_{32}$	Etringita
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
Ca^{2+}	Íon cálcio
Ca_2SiO_4	C_2S – silicato dicálcico ou belita
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A – aluminato tricálcico
Ca_3SiO_5	C_3S – silicato tricálcico ou alita
CaCO_3	Carbonato de cálcio
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Carbonato de cálcio e magnésio ou dolomita
CaO	Óxido de cálcio ou cal livre
CaSO_4	Sulfato de cálcio ou anidrita
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio hemihidratado ou hemidrato
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio dihidratado ou gipsita
CH	Hidróxido de cálcio ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou portlandita
$\text{C} \bar{\text{S}} \text{H}_2$	Gipsita
cm	Centímetro
CO_2	Anidrido carbônico
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado ou tobermorita
Cu	Cobre
d	Distância interplanar
Fe_2O_3	Óxido de ferro III
g	Grama
G	Giga (10^9)
G'	Constante elástica ou módulo de armazenamento
G''	Constante viscosa ou módulo de perda

h	Hora
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$	Íon silicato
Hg	Mercúrio
Hz	Frequência
J	Joule
k	Kilo (10^3)
K^+	Íon potássio
$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Singenita
K_2O	Óxido de potássio
K_2SO_4	Sulfato de potássio
L	Litro
m	Metro
M	Mega (10^6)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidróxido de magnésio ou brucita
MgO	Óxido de magnésio ou periclásio
min	Minuto
min	Minuto
mm	Mílimetro
Mol	Molécula-grama
N	Newton
N_2	Nitrogênio
Na^+	Íon sódio
Na_2O	Óxido de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
OH^-	Íon hidroxila
Pa	Pascal
R^2	Raiz quadrada
rad	Radiano
Rc	Resistência à compressão
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
SiO_2	Quartzo ou óxido de silício ou dióxido de silício
SO_3	Trióxido de enxofre ou anidrido sulfuroso
SO_4^{2-}	Íon sulfato
V	Volt
W	Watt
γ	Gama
Δm	Variação de massa
ω	Ômega

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 JUSTIFICATIVA	1
1.2 OBJETIVO E PROPOSIÇÃO.....	2
1.3 ORIGINALIDADE DO TEMA.....	2
1.4 ESTRUTURA DA TESE.....	3
2. HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND – ABORDAGEM BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 INTRODUÇÃO	5
2.2 O MECANISMO DA HIDRATAÇÃO	7
2.3 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO EM PRESENÇA DE ADIÇÕES MINERAIS ATIVAS	12
2.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE O CAPÍTULO	15
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL: PLANEJAMENTO DA PESQUISA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	16
3.1 PLANEJAMENTO DA PESQUISA	16
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
3.2.1 <i>Análise química</i>	21
3.2.2 <i>Caracterização físico-mecânica</i>	26
3.2.3 <i>Distribuição granulométrica por difratometria a laser</i>	28
3.2.4 <i>Área específica BET</i>	31
3.2.5 <i>Difratometria de raios X</i>	32
3.2.6 <i>Análise termogravimétrica (TG/DTG)</i>	36
4. ESTUDO EM PASTA: ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	42
4.1 INTRODUÇÃO	42
4.2 TEMPOS DE PEGA.....	44
4.3 CALORIMETRIA DE CONDUÇÃO	47
4.3.1 <i>Preparação e execução do ensaio</i>	48
4.3.2 <i>Tratamento de dados de ensaio</i>	48
4.3.3 <i>Discussão dos resultados</i>	51
4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG).....	60
4.4.1 <i>Preparação das pastas e execução dos ensaios</i>	60
4.4.1.1 <i>Preparação das pastas</i>	61
4.4.1.2 <i>Execução de ensaio</i>	62
4.4.2 <i>Resultados de ensaio</i>	63
4.4.3 <i>Discussão dos resultados</i>	66
4.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	69
4.5.1 <i>Parâmetros pré-definidos para o ensaio</i>	70

4.5.2	<i>Execução dos ensaios</i>	71
4.5.3	<i>Discussão dos resultados</i>	75
4.6	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	85
4.7	CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS PASTAS	87
4.7.1	<i>Introdução e princípios básicos</i>	87
4.7.2	<i>Execução dos ensaios de fluxo e oscilatório</i>	89
4.7.2.1	Características do reômetro	89
4.7.3	<i>Execução dos ensaios</i>	90
4.7.4	<i>Resultados de ensaio</i>	91
4.7.5	<i>Discussão dos resultados</i>	94
4.7.5.1	Ensaio de fluxo contínuo.....	94
4.7.5.2	Ensaio oscilatórios.....	97
4.7.5.3	Considerações gerais	98
5.	ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CAL NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	99
5.1	INTRODUÇÃO	99
5.2	ANÁLISE COMPARATIVA DA EVOLUÇÃO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS FORMADAS, POR TG/DTG E DRX .	99
5.3	DESENVOLVIMENTO DAS ESPÉCIES QUÍMICAS NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	101
5.3.1	<i>Evolução da portlandita</i>	101
5.3.2	<i>Evolução da etringita (fase AFt)</i>	103
5.3.3	<i>Evolução da água combinada</i>	106
5.4	A CAL E A EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AO LONGO DAS IDADES	108
5.5	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	109
6.	CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO	111
6.1	QUANTO À HIDRATAÇÃO DO CIMENTO EM PRESENÇA DE CAL	111
6.2	QUANTO AO OBJETIVO DA TESE.....	118
6.3	QUANTO À HIDRATAÇÃO NO SISTEMA CIMENTO-CAL E SUA RELAÇÃO COM ARGAMASSAS MISTAS E COM ESTUDOS ENVOLVENDO ADIÇÕES MINERAIS	118
6.4	CONTINUIDADE DA PESQUISA.....	120
	APÊNDICE A	122
	APÊNDICE B	133
	APÊNDICE C	149
	APÊNDICE D	163
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	166

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

A cal é um dos materiais mais antigos empregados na construção civil, pois o seu uso remonta à civilização romana. O progresso científico e tecnológico das últimas décadas registra um avanço significativo no processo de obtenção da cal. Porém, há uma lacuna no conhecimento da sua ação quando empregada em combinação com o cimento portland, como ocorre frequentemente nas argamassas de revestimento e assentamento tradicionais. Em consonância, há também um déficit de conhecimento e de tecnologia de argamassas com uso de cal com aditivos modificadores de propriedades, para potencializar e complementar o desempenho das argamassas de cimento e cal.

O uso milenar de cal em argamassas de edificações históricas em todo o mundo testemunha a sua durabilidade. Porém, o conhecimento limitou-se ao empirismo dos artesãos da construção civil e pouco ficou registrado nos dias atuais. O que se conhece sobre o tema é decorrente do estudo de caracterização de edificações históricas, ou focado na busca de soluções para o seu restauro (ELSEN, 2006; MERTENS, 2005; MIDDENDORF, 2005; PAPAYIANNI, KONOPISSI, 2005; HENRIQUES, 2002; MARGALHA, 1997; SCHÄFER; HILSDORF, 1993). Neste contexto, tem sido objeto de pesquisas recentes, questões vinculadas a transporte de massa, como estrutura porosa e a porosidade capilar de pastas de cal e de cimento-cal, pois estão relacionados à vida útil do material destinado a trabalhos de restauro, que não se detém na interação cimento-cal (ARANDIGOYEN et al., 2005; ARANDIGOYEN et al., 2006).

Os benefícios do uso da cal nas argamassas mistas de acabamento têm sido associados restritamente ao aumento da plasticidade, dada a sua capacidade de retenção de água, e por favorecer a deformabilidade da argamassa endurecida (RATO, 2006; SÉBAÏBI, 2000; SÉBAÏBI; DHEILLY; QUÉNEUDEC, 2003, TATE, 2005).

O cenário atual requer nova abordagem tecnológica para o estudo dos materiais de construção constituintes das argamassas. É preciso considerar na sua formulação a ação dos diferentes constituintes dos aglomerantes, inclusive do ponto de vista do comportamento reológico, uma vez que as propriedades no estado endurecido são conseqüentes às propriedades no estado fresco (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005). Não se pode prescindir do emprego sustentável dos materiais. As adições minerais ativas ao clínquer ou o emprego de um conjunto de adições minerais associadas como aglomerantes alternativos para aplicação em compósitos cimentícios estão assumindo também a sua importância. Informações detalhadas sobre a influência da ação da cal na evolução das propriedades de argamassas mistas cimento-cal, desde o estado fresco, são importantes para o desenvolvimento de formulações que atendam o desempenho desejado em diferentes aplicações (JOHN, 2003).

1.2 Objetivo e proposição

Identificar os fenômenos químicos e físicos relevantes que se sucedem com a adição de água aos aglomerantes anidros, por meio de um estudo em pasta nas idades iniciais de hidratação do cimento portland em presença de cal hidratada. Propõe-se focar a interação cimento-cal, com a caracterização dos períodos de indução, aceleração e desaceleração da hidratação do cimento, com base em duas proporções cimento:cal, empregando-se dois tipos de cales amplamente utilizadas no país.

1.3 Originalidade do tema

A compreensão da interação do cimento com a cal nas primeiras idades de hidratação é fundamental para que se avance no conhecimento necessário ao desenvolvimento de técnicas de aplicação mecanizada e o emprego de aditivos cujo conhecimento é incipiente no meio técnico nacional.

A partir do conhecimento da cal na hidratação do cimento se poderá analisar o efeito de um terceiro constituinte que são os aditivos modificadores de propriedades e assim obter as bases para a formulação de argamassas para

diferentes aplicações. Para tanto, utilizou-se a técnica mais recente apresentada no XII Congresso Internacional de Química do Cimento realizado em Montreal em 2007, que é a difratometria de raios X no estado fresco, durante o período em que se dá o endurecimento inicial da pasta. A interpretação quantitativa foi feita pela termogravimetria e a análise conjunta desses resultados, somando-se aos dados de calor de hidratação, permitiu o conhecimento da evolução efetiva da hidratação.

O conhecimento gerado nesta pesquisa permitirá avançar na compreensão do comportamento da mistura nas idades iniciais, quando se dá o enrijecimento e a consolidação das argamassas. O desenvolvimento das propriedades mecânicas, que está intimamente vinculado à hidratação do cimento, é determinante para a projeção e sarrafeamento de argamassas e no entendimento da fissuração dos revestimentos, uma vez que nesta etapa ocorrem as microfissuras que podem originar as patologias.

A sociedade contemporânea demanda a disponibilidade de materiais alternativos de baixo impacto ambiental, que coopere na obtenção de um nível de sustentabilidade viável para as nossas edificações. Neste contexto uma das alternativas mais promissoras é o uso de adições minerais ativas ao clínquer ou mesmo substituindo-o completamente. A cal assume assim uma relevância enorme como fonte de cálcio e poderá viabilizar composições de subprodutos e misturas para uso como aglomerantes alternativos. O conhecimento do mecanismo de hidratação do cimento em presença da cal constitui-se numa plataforma para o avanço nos estudos das adições minerais ativas.

1.4 Estrutura da tese

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

O capítulo apresenta a justificativa da pesquisa, objetivo focado e a atualidade do tema escolhido.

Capítulo 2 – HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND – ABORDAGEM BIBLIOGRÁFICA

O capítulo registra elementos do levantamento bibliográfico sobre hidratação do cimento portland em presença de cal e em presença de adições minerais ativas.

Capítulo 3 – PROGRAMA EXPERIMENTAL: PLANEJAMENTO DA PESQUISA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Apresenta-se o planejamento da pesquisa, a metodologia aplicada e a caracterização dos materiais.

Capítulo 4 – ESTUDO EM PASTA: ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

O capítulo apresenta a etapa experimental do estudo em pasta, envolvendo a descrição das técnicas analíticas empregadas para a caracterização, os resultados obtidos e as discussões pertinentes para cada técnica de caracterização aplicada.

Capítulo 5 – ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CAL NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

São apresentadas e discutidas comparações e correlações de dados obtidos no programa experimental.

Capítulo 6 - CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO

São apresentados e discutidos os elementos de ordem geral depreendidos do estudo e as conclusões da pesquisa à luz do objetivo do estudo e da bibliografia consultada.

O capítulo também registra sinteticamente proposições de continuidade do estudo a partir dos dados obtidos na pesquisa, focando-se demandas de aprofundamento e desdobramentos do tema, considerando-se o meio técnico-científico, a indústria da construção civil e o consumidor final.

2. HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND – ABORDAGEM BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

O termo hidratação, por definição, indica a reação química de uma dada espécie química com água convertendo-se em hidrato, pela introdução de água em sua molécula. No âmbito restrito da química do cimento este termo refere-se ao conjunto de mudanças que ocorrem quando o cimento anidro ou uma de suas fases constituintes é misturado com a água. O fenômeno é complexo envolvendo reações químicas que superam a simples conversão de espécies químicas anidras em hidratos correspondentes (TAYLOR, 1998).

Nas reações de hidratação do cimento portland comercial, o teor de sulfato de cálcio exerce influência retardando a pega com conseqüente redução da velocidade de endurecimento da pasta de cimento. A etapa de enrijecimento ou densificação da pasta é conseqüência da mudança de um sistema de núcleos aglomerados em uma suspensão concentrada e, a seguir, em um sólido estruturado viscoelástico, capaz de suportar tensões aplicadas em tempos reduzidos sem deformações significativas (DIAMOND, 1981).

Assim, o desenvolvimento de resistência mecânica de uma pasta de cimento ou seus compósitos decorre da hidratação do cimento, especificamente dos silicatos tricálcico (C_3S) e bicálcico (C_2S)¹. Esta reação resulta na formação de hidróxido de cálcio ou portlandita $[(Ca(OH)_2)]^2$ que cristaliza no meio após saturação da água de mistura e início da formação dos silicatos de cálcio hidratados ($C-S-H$)³, que liberam calor. Na sua completa hidratação, a composição aproximada corresponde ao $C_3S_2H_3$, adotada em cálculos estequiométricos.

¹ Os silicatos C_3S e C_2S constituem tipicamente cerca de 75% da composição do cimento portland, sem adições minerais (METHA; MONTEIRO, 1994).

² Constitui, em geral, de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento hidratado (METHA; MONTEIRO, 1994).

³ Consolida-se como um sólido poroso, essencialmente amorfo ou pouco cristalino, com características de um gel rígido. Em geral, possui estrutura lamelar em forma acicular, mas pode não apresentar esta morfologia específica devido à redução do espaço suficiente para a sua precipitação, quando há redução da relação a/c.

Devido à complexidade de mistura que é o cimento portland, muitos estudos foram conduzidos trabalhando-se inicialmente com as fases isoladas do clínquer, sintetizadas em laboratório, e após o Congresso Internacional de Química do Cimento no Rio de Janeiro, em 1986, com as fases do clínquer obtidas por dissolução seletiva. Esses dados oferecem embasamento aos estudos da hidratação do cimento e permitem uma compreensão clara das mudanças químicas e físicas que ocorrem durante a sua evolução. Assim, por exemplo, para uma dada distribuição de tamanho de partículas e de relação água/cimento, o C_3S (alita) enrijece e, a seguir, desenvolve resistência mecânica de forma similar ao que ocorre no cimento portland. Um amplo registro da evolução desses estudos, a nível mundial, encontra-se nos Anais dos doze Congressos Internacionais de Química de Cimento, cujo primeiro evento se realizou em Londres em 1918, e o décimo segundo ocorreu em Montreal no Canadá, em agosto de 2007.

Associando-se dados de difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) pôde-se determinar que cerca de 70% de C_3S presente no cimento reagiu até aos 28 dias e, praticamente, 100% em um ano, e que os produtos de reação são etringita, portlandita (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Uma pasta de C_2S com 23 anos de idade apresentou absoluta semelhança com uma pasta de C_3S mais jovem, à exceção da intensidade bem maior dos picos de CH o que indica um grau de cristalinidade superior da pasta mais antiga (TAYLOR, 1998).

Admitir que os compostos do cimento hidratem-se independentes entre si é uma simplificação válida para diversas finalidades na pesquisa sobre o tema, mas não pode ser o modelo para representar efetivamente o que ocorre quando se trata da hidratação do clínquer de cimento portland. Por exemplo, o C_2S hidrata mais rapidamente em presença de C_3S devido às alterações de concentração de íons hidroxila (OH^-) no meio. São condições que também afetam a hidratação do C_3A e do C_4AF .

Já a reatividade do clínquer polifásico é influenciada pelo tamanho e distribuição das partículas, determinadas por sua vez pela moagem e taxa de resfriamento do clínquer. A reatividade das fases do clínquer é também afetada pela presença de elementos substituintes. Por exemplo, a alita (C_3S) e a belita (C_2S) com

elementos substituintes sódio e potássio, como encontrados no clínquer, hidratam-se mais rapidamente que o C_3S e o C_2S puros. A hidratação do C_3A e do C_4AF também é afetada pelos mesmos fatores. A taxa de hidratação durante os primeiros dias obedece à seguinte ordem, aproximada: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983).

Dessa forma, nas pastas de cimento com cal ou, igualmente, nas argamassas mistas, ocorrem simultaneamente reações de hidratação das fases do cimento, com distintas velocidades de reação, por influência de parâmetros como indicados acima e adicionalmente devido à presença da cal no sistema que representa um aporte abundante de íons cálcio e hidroxila ao meio aquoso.

Neste capítulo, são abordados parâmetros e dados da hidratação do cimento portland com foco na compreensão dos fenômenos químicos decorrentes da presença de cal no meio. Dada a escassez de literatura específica sobre hidratação do sistema cimento-cal, são evidenciados e discutidos estudos selecionados de hidratação de cimento em presença de adições minerais ativas pela proximidade dos fenômenos envolvidos, e cujos programas experimentais serviram como subsídios ao plano de pesquisa implementado (Anexo A).

2.2 O mecanismo da hidratação

Imediatamente após o contato do cimento com a água, inicia-se uma troca de espécies iônicas entre os sólidos e a fase líquida. A elevada solubilidade de alguns componentes do clínquer dá origem a um rápido aumento na concentração de aluminatos, sulfatos e álcalis (sódio, potássio e cálcio) na fase líquida. As maiores contribuições para a composição da fase aquosa em contato com o cimento (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983), são:

- Silicatos de cálcio (C_3S e C_2S): Ca^{2+} e OH^-
- Aluminatos de cálcio (C_3A) e ferritas (como C_4AF): Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$
- Sulfato de cálcio ($CaSO_4$): Ca^{2+} e SO_4^{2-}
- Sulfatos alcalinos (Na_2SO_4 e K_2SO_4): Na^+ , K^+ e SO_4^{2-}

Com a dissolução das fases anidras do clínquer ocorre a formação de compostos com solubilidade menor, o que leva à precipitação de hidratos, que constituem a pasta endurecida (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983).

O mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido didaticamente em cinco etapas: estágio inicial (I), período de indução (II), período de aceleração (III), período de desaceleração (IV); estágio final (V) ou período de reação lenta. A termodinâmica das reações químicas permite visualizar esse perfil a partir da determinação do calor de hidratação de uma pasta de cimento portland. A Figura 2.1 associa a taxa de liberação de calor de hidratação de uma pasta de cimento portland à variação da concentração de íons cálcio em solução, com o tempo de hidratação.

Figura 2.1 - Representação esquemática da liberação de calor (A) e a concentração de Ca^{2+} em solução (B) durante a hidratação do cimento portland⁴. Indicações das etapas de reação: (I): Estágio inicial; (II): Período de indução; (III): Período de aceleração; (IV): Período de desaceleração; e (V): Estágio final. [(JAWED; SKALNY; YOUNG (1983) e ZAMPIERI (1989)].

Estágio inicial ou de pré-indução (I): o pico inicial é atribuído a uma combinação exotérmica de molhagem das partículas e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} , dissolução do sulfato de cálcio até a saturação, à liberação de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} . A hidratação do

⁴ Jawed; Skalny; Young (1983) apresentam curvas semelhantes para o sistema C_3S -água para relação $a/c < 1,0$.

sulfato de cálcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) para dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) também contribui para a ocorrência do primeiro pico de liberação de calor.

Neste estágio inicia-se a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF dando origem a uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que reveste a superfície dos grãos anidros do clínquer. Os íons liberados com a dissolução do C_3A e do C_4AF reagem com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} dando origem a um gel amorfo, rico em aluminato, sobre a superfície dos grãos do clínquer e de bastões ou pequenas e espessas agulhas de etringita (fase AFt).

Período de indução (II): uma camada de gel se deposita sobre os grãos anidros de cimento que forma uma espécie de barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Este gel amorfo e coloidal é originado a partir da precipitação inicial da etringita, e em menor escala, de C-S-H, sendo rico em sílica e alumínio e com presença de íons cálcio e sulfato (KADRI; DUVAL, 2002). Ocorre aumento nas concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- em solução. A concentração de íons cálcio na fase aquosa atinge o seu patamar de saturação e inicia-se o declínio (HEWLETT, 2006). Este período, que também é denominado de dormência, tem duração aproximada entre 30 minutos e 3 horas, que se finaliza quando a camada de gel depositada sobre os grãos de clínquer é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica.

Este período é caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor. Continuam a crescer as concentrações de íons Ca^{2+} e OH^- , mas de forma não linear. Verifica-se um elevado grau de supersaturação quanto ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até atingir o patamar, quando se inicia a precipitação. O tempo necessário para atingir a supersaturação depende fortemente da relação a/c e do tamanho do cristal de C_3S . (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983).

Período de aceleração (III): predomina o mecanismo de dissolução-precipitação, com conseqüente supersaturação iônica da fase aquosa e rápida formação de C-S-H. Os principais produtos formados são C-S-H e CH [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Correspondem à reação do estágio III, que resulta em um declínio gradual da concentração de íons Ca^{2+} na solução. Este período finaliza com o aparecimento do

segundo pico na curva (Figura 2.1) e sinaliza o início da desaceleração na geração de calor do sistema.

O fenômeno da pega se dá no decorrer do período de aceleração, em que os silicatos, sobretudo a alita (C_3S), passam a se hidratar rapidamente até atingir a taxa máxima de hidratação ao final desse período, que corresponde ao máximo de calor liberado. Ocorre também precipitação da etringita. A taxa de hidratação neste período é controlada pela formação do C-S-H. Durante o período de aceleração, a taxa e a extensão da hidratação são dependentes da área específica do clínquer (MOSTAFÁ; BROWN, 2005).

Período de desaceleração (IV): tem início com diminuição gradual da taxa da evolução do calor, dado à redução gradual na concentração de íons em solução, em decorrência da precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras (KADRI; DUVAL, 2002). Após o período aproximado de 24h tem-se continuidade das reações lentas que dão origem também a C-S-H e CH. O mecanismo de reação passa a ser controlado por difusão iônica ou por reação topoquímica. Alguns tipos de cimentos com C_3A , em geral, maior que 12% exibem um ombro característico na curva de calor de hidratação, em aproximadamente 16h, e está associado a uma nova formação de etringita (fase AFt). Silva; Cincotto e Roman (2004) observaram o crescimento de cristais aciculares (agulhas) de etringita ainda aos 152 dias de reação.

Estágio final (V): um novo ombro seqüencial que pode ocorrer, porém menos distinto que o anterior, tem sido associado à hidratação da fase ferrita ou a conversão da fase AFt para AFm (EMOTO, 2007). A formação de placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio (fase AFm), a partir de reação do trissulfoaluminato de cálcio (fase AFt) com o C_3A e o C_4AF , ocorre por indisponibilidade de sulfato de cálcio no sistema (TAYLOR, 1998).

Com o crescimento dos produtos de hidratação são preenchidos gradativamente os espaços, ocupados inicialmente pelo excesso de água de mistura, com densificação da pasta, e as reações de hidratação prosseguem por mecanismo topoquímico (TAYLOR, 1998).

As reações químicas de hidratação das principais fases podem ser representadas simplificadamente (TAYLOR, 1998):

A hidratação do C_4AF em presença de gipsita dá origem à formação de fases similares às obtidas na hidratação do C_3A , as quais se distinguem pela substituição parcial do alumínio pelo ferro com composições químicas variáveis, mas estruturas similares às da etringita e do monossulfoaluminato.

A dissolução dos silicatos de cálcio do cimento dá origem à formação da portlandita (CH). A partir da estequiometria da reação tem-se que 1 mol de C_3S em solução aquosa libera 3 moles de Ca^{2+} e 1 mol de $H_2SiO_4^{2-}$. Assim, a precipitação do C-S-H ocorre numa relação de 2 moles de Ca^{2+} (ou menos) para 1 mol de $H_2SiO_4^{2-}$. Portanto, aumentam-se as concentrações de Ca^{2+} e de OH^- em solução até a saturação do meio e precipitação de CH, que se verifica quando a concentração de Ca^{2+} é de aproximadamente 22 mMol/L. O íon Ca^{2+} é o principal agente que controla as reações de hidratação do cimento (NACHBAUR et al. 1998, *apud* BETIOLI, 2007).

Uma forma simplificada e eficiente de monitorar a velocidade da hidratação é acompanhar o desenvolvimento das reações por meio de curvas da evolução do calor, usual em estudos dos componentes puros do clínquer. Embora estas curvas não representem respostas a questões de mecanismo são úteis para a correlação de dados experimentais conhecidos com parâmetros individuais envolvendo evolução de calor.

De acordo com JAWED; SKALNY e YOUNG (1983) pode-se considerar que há três dificuldades nesta abordagem: (1) as curvas de evolução de calor da hidratação do cimento indicam a quantificação global no calorímetro em relação ao conjunto das reações químicas que ocorrem sem precisar informações das reações de cada fase do cimento; (2) os estudos de hidratação isotérmicos não representam

propriamente o que ocorre na prática, onde o compósito de cimento desenvolve propriedades mecânicas em condições prevalentemente semi-adiabáticas e não em condições isotérmicas; (3) a taxa de evolução do calor não é proporcionalmente linear ao grau de hidratação ou ao desenvolvimento das propriedades físicas.

A abordagem acima referida sobre hidratação do cimento é clássica e freqüente na literatura. Como o objetivo da pesquisa é avaliar a influência da cal na hidratação do cimento e há carência de informações acerca do tema, foram levantados dados sobre os efeitos das adições minerais ativas na hidratação quando um material finamente particulado e ativo circunda os grãos de cimento. Considerando que a cal não é totalmente solúvel⁵, uma elevada parcela do teor adicionado ao cimento permanece insolúvel, ao menos no período estudado, em suspensão, espera-se analogia de fenômenos atuantes nas reações de hidratação, o que será comprovado com a realização desta pesquisa.

2.3 Hidratação do cimento em presença de adições minerais ativas

A atenção dos pesquisadores está se voltando sempre mais aos materiais residuais, por exemplo, para reciclagem em composição com o cimento visando redução de custo e atendimento à sustentabilidade. Dessa forma, estudos recentes apontam avanços e novos conhecimentos para adições minerais consagradas, como a cinza volante, cinza de casca de arroz, sílica ativa e o metacaulim (ISAIA, 1995; HOPPE FILHO; CINCOTTO, 2007). São estudos que podem oferecer subsídios na abordagem da hidratação de cimento em presença de cal, pouco tratada na literatura. Os efeitos observados são resumidos em seguida.

A interação da cinza volante com cal hidratada tem efeito positivo sobre o desempenho de sistemas binários cimento-cinza volante (HOPPE FILHO; CINCOTTO, 2007).

Em estudo de adição de cal virgem em cimento composto com cinza volante que envolveu dois tipos de cinza volante: uma com elevado teor de cálcio ($\text{CaO} = 34,13\%$) e outra com teor moderado de cálcio ($\text{CaO} = 13,80\%$). Os resultados

⁵ A solubilidade do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é 1,1 g/L a 25 °C (GLASSER, 2003).

experimentais evidenciaram que a cal virgem incorporada acelerou a hidratação da cinza volante com maior teor de CaO, nas idades de 2, 7, 28 e 90 dias. No sistema com cinza volante com moderado teor de CaO a adição de cal virgem impactou positivamente apenas os primeiros estágios de hidratação e, nas idades mais avançadas, atuou propriamente como um retardador. Foi observado que o melhor desempenho de cinza volante nas primeiras idades está vinculado à área específica e à reatividade do CaO presente na própria cinza volante, potencializado pela adição de CaO da cal virgem. O menor teor de cal promove uma reação secundária com a sílica reativa dissolvida da cinza volante e dá origem a um maior teor de C-S-H (ANTIOHOS et al., 2007).

A atividade pozolânica requer a presença de Ca(OH)_2 e de álcalis do cimento, pH elevado para a solubilização da fase vítrea da pozolana resultando na formação de hidratos com maior ganho de resistência mecânica. (BROWN (1986) apud ANTIOHOS et al. (2007).

A presença de adições nas idades iniciais da hidratação do cimento tem dois efeitos determinados pelo calor liberado: um é o de desaglomeração das partículas de cimento e, o outro, é de constituir pontos de nucleação para a precipitação do C-S-H, ambos acelerando as reações de hidratação do cimento. Estes efeitos foram comprovados por MOSTAFÁ e BROWN (2005).

Na hidratação do cimento com substituição progressiva de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC), foi observado que, acima de 10% de substituição, ocorre aumento significativo no tempo de início e de fim de pega devido à elevada área específica da CBC, que retém água por adsorção. Assim, quantidades crescentes de água retardam ainda mais a pega. O menor teor de cimento na mistura pode também ter contribuído para retardar a pega (SINGH; SINGH; RAI, 2000).

HOLTEN e STEIN (1977) constataram significativa aceleração na taxa de hidratação do C_3A em presença de gipsita e de quartzo finamente moído, e atribuíram inicialmente à formação de etringita na superfície das partículas de quartzo, que atua como agente nucleador para precipitação e minimiza a formação da camada de etringita na superfície do C_3A .

O impacto da calcita na mineralogia da pasta de cimento com até 5% de filler⁶ calcário foi estudado quantitativamente envolvendo cálculos de equilíbrios de fases envolvidas nas primeiras idades de hidratação do cimento. Os dados indicam que, para a maioria dos cimentos, senão todos, com até 5% de filler, a calcita adicionada reage com o cimento formando um carboaluminato de cálcio. Os cálculos de equilíbrio de fases apontam também para dois efeitos: o filler como participante ativo na hidratação e como inerte. O limite entre a zona “ativa” e “inerte” foi calculado hipoteticamente por meio de soluções gráficas e por meio de cálculo quantitativo das espécies químicas envolvidas na hidratação, com discussão da influência na microestrutura da pasta endurecida (MATSCHEI et al, 2007).

Estes cálculos também evidenciaram que o sulfato liberado pelo sulfoaluminato devido a carbonatação da pasta reage dando origem a etringita. A formação de etringita adicional aumenta o volume molar dos sólidos, sendo este o possível mecanismo de preenchimento dos vazios da pastas, com redução da porosidade e da permeabilidade da pasta endurecida de cimento. As reações que promoveram a colmatação dos vazios ocorrem rapidamente, em poucos dias, quando há calcário presente e tão finamente moído como o clínquer e serão mais lentas na presença de agregado calcário, naturalmente mais grosso (MATSCHEI et al, 2007).

Supõe-se que a utilização de cal em substituição parcial ao cimento interfira de forma similar às adições ativas e também inertes, porém como há carência de informações no meio técnico e científico, este trabalho vai atuar nesta lacuna de informações, buscando subsídios que contribuam para o entendimento da ação da cal na hidratação do cimento.

⁶ Neste trabalho o termo filler (ou igualmente filler calcário ou filler carbonático) será empregado para designar a fração carbonática do cimento e a fração carbonática remanescente nas cales hidratadas, não significando necessariamente tratar-se de um material destinado ao preenchimento de vazios da matriz cimentícia, a exemplo da zona de interface aglomerante-agregado em concreto.

2.4 Considerações sobre o capítulo

As cales empregadas neste estudo por apresentarem composição química bem distintas representam um potencial de atuação como fonte abundante de hidróxido de cálcio e de filler calcário: a cal CH I, de natureza cálcica, possui elevada pureza e o teor mais elevado de hidróxidos, ao passo que a cal CH III apresenta um teor elevado de filler, sendo uma cal de natureza dolomítica.

O hidróxido de cálcio terá atuação significativa nas primeiras horas de hidratação, uma vez que a extensão da indução depende do intervalo de tempo para a concentração de íons cálcio atingir a supersaturação. A cal hidratada atua física e quimicamente no sistema. Fisicamente pela ação do filler calcário e pela fração residual silicosa e, quimicamente, pela atuação do hidróxido de cálcio ao intervir na concentração de íons cálcio no sistema.

A literatura consultada não aborda a atuação do hidróxido de cálcio da cal por efeito físico. Como a cal tem baixa solubilidade para saturar o meio, a maior parte das partículas de hidróxido de cálcio permanecerão insolúveis no sistema com potencial de atuar fisicamente na hidratação do cimento como nucleador das fases hidratadas.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL: PLANEJAMENTO DA PESQUISA E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1 Planejamento da pesquisa

Para atender ao objetivo desta pesquisa foi implementado um programa experimental em pasta visando monitorar a influência da cal hidratada – teor e composição química – na velocidade de hidratação do cimento, em função da determinação das fases anidras e hidratadas e do teor de água quimicamente combinada (TAYLOR,1998) nas idades iniciais de hidratação.

Na estruturação desse programa foram eleitos alguns parâmetros constituindo-se nas variáveis de análise experimental, ao longo do período de hidratação: teor de portlandita e teor de água quimicamente combinada, conseqüentes à hidratação do cimento; calor de hidratação e resistência mecânica à compressão.

Foram fixadas as seguintes variáveis intervenientes:

- *Um único tipo de cimento Portland*, ou seja, tipo CP II-E 32, composto com escória de alto-forno e material carbonático⁷, selecionado por se tratar de um tipo de cimento amplamente comercializado no mercado sudeste do País;

- *Dois tipos de cal hidratada*⁸: uma cálcica tipo CH I (elevado teor de óxido de cálcio) e outra dolomítica (elevado teor de óxido de magnésio) tipo CH III, que apresentam também significativa diferença em relação ao teor de material carbonático residual⁹ limitado pela NBR 7175/03 em, no máximo, 7% de CO₂ para a cal CH I e em 15% para cal CH III;

⁷ Neste estudo, o material carbonático do cimento será referido com o termo filler ou filler calcário.

⁸ Neste estudo, adotou-se a nomenclatura definida pela NBR 7175/03 para referir-se às duas cales hidratadas empregadas, ou seja, CH I e CH III. Cabe esclarecer que os resultados obtidos nos diversos ensaios aplicados devem ser interpretados como válidos unicamente para as cales empregadas e não devem, necessariamente, ser extrapolados para as respectivas classes de cal hidratada. De fato, é possível encontrar no mercado nacional cal CH I de natureza dolomítica, bem como cal CH III de natureza cálcica.

⁹ Neste estudo, o material carbonático residual das cales será referido como filler ou filler calcário ou ainda como filler carbonático.

- *Proporção cimento:cal 1:1 e 1:2, em volume, para a composição das pastas mistas.* São proporções de cimento e cal hidratada consagradas e muito usuais, comumente referidas em volume, empregadas em argamassas de revestimento. Os dados devem permitir traçar um paralelo da hidratação do cimento na presença dos dois tipos de cal e a consolidação de argamassas, nas idades iniciais de aplicação.

- *Relação água-sólido¹⁰ 0,45, em massa, aplicada para o conjunto principal de pastas estudadas.* Este parâmetro comum possibilitou obter-se pastas sem exsudação aparente e trabalháveis, definidos a partir de uma etapa preliminar de testes exploratórios.

TAYLOR (1998) ao introduzir o capítulo que trata da hidratação do cimento portland informa que a maioria dos estudos de hidratação de cimento, genericamente, referem-se a pastas com relação água/cimento entre 0,45 e 0,65 e realizados entre 15-25°C. Há carência de referências específicas sobre a hidratação de cimento em presença de cal, o que denota a atualidade do tema.

O Apêndice A apresenta uma síntese de dados da bibliografia selecionada, com informações experimentais mais relevantes tabeladas, que ofereceram subsídios na definição da metodologia adotada (ANTIOHOS et al., 2007; FELDMAN et al., 2007; BOUASKER et al., 2007; YILMAZ; OLGUN, 2007; CYR; COUTAND; CLASTRES, 2007; ANTIOHOS; PAPAGEORGIOU; TSIMAS, 2006; YE et. al., 2006; ROJAS, 2006; MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2006; PAPAYIANNI; KONOPISSI, 2005; MOSTAFÁ; BROWN, 2005; ANTIOHOS; TSIMAS, 2004; SCRIVENER et al., 2004; SILVA; CINCOTTO; ROMAN, 2004; SINGH; SINGH; RAI, 2000; PÉRA; HUSSONB; GUILHOT, 1999; SINGH; BHATTACHARJEE; SHUKLA, 1995).

Na Figura 3.1 está esquematizado o Programa Experimental, relacionando-se os ensaios aplicados na caracterização dos materiais aglomerantes e das pastas estudadas, evidenciando-se o enfoque dos ensaios selecionados. A Tabela 3.1 resume os parâmetros de dosagem das pastas estudadas, ou seja, pastas de cimento e pastas mistas de cimento e cales hidratadas CH I e CH III. Houve

particularização no tipo de pasta ou na quantidade de água de mistura, em função de características específicas dos ensaios aplicados.

¹⁰ Indicada no texto doravante com a notação a/s.

Figura 3.1 - Resumo do Programa Experimental.

Tabela 3.1 - Proporções de mistura e parâmetros de dosagem das pastas.

Identificação	Proporções dos constituintes, em massa				Teor de aglomerantes na pasta, em massa		Dados de dosagem, em massa	
	Cimento CP II E (g)	Cal CHI (g)	Cal CHIII (g)	Água (g)	Cimento (%)	Cal (%)	Relação a/c	Relação a/s
Pasta de cal CH I ⁽¹⁾	-	100	-	82	-	55,0	-	0,82
Pasta de cal CH III ⁽¹⁾	-	-	100	45	-	69,0	-	0,45
Pasta de cimento a/c 0,26 ⁽²⁾	100	-	-	26	79,4	-	0,26	0,26
Pasta de cimento a/c 0,40 ⁽³⁾	100	-	-	40	71,4	-	0,40	0,40
Pasta de cimento a/c 0,45	100	-	-	45	69,0	-	0,45	0,45
Pasta 1:1 CH I ⁽⁴⁾	70,4	29,6	-	45	48,6	20,4	0,64	0,45
Pasta 1:1 CH III ⁽⁴⁾	60,6	-	39,4	45	41,8	27,2	0,74	0,45
Pasta 1:2 CH I ⁽⁴⁾	54,0	46,0	-	45	37,3	31,7	0,83	0,45
Pasta 1:2 CH III ⁽⁴⁾	45,0	-	55,0	45	31,0	38,0	1,00	0,45

(1) Pastas caracterizadas somente por ensaio de calor de hidratação; (2) Pasta de consistência normal, caracterizada unicamente por tempos de pega; (3) Pasta caracterizada por ensaios de tempos de pega, calor de hidratação e caracterização reológica; (4) A notação 1:1 ou 1:2 representa a proporção cimento:cal hidratada, em volume, que é comumente empregada na dosagem de argamassas. O detalhamento e justificativas de aplicação das diversas pastas são registrados no item 4.1.

3.2 Caracterização dos materiais

Na seleção dos ensaios foram observadas, respectivamente, as indicações das duas especificações nacionais de cimento CP II E e de cal hidratada, NBR-11.578 e NBR-7175, complementadas por ensaios que permitem detalhar a composição desses materiais e importantes na interpretação da evolução da hidratação. Os ensaios realizados são abordados a partir de uma introdução do fundamento da técnica e justificativa específica de sua aplicação, seguindo-se a apresentação e discussão dos resultados.

3.2.1 *Análise química*

O conhecimento da composição do material é fundamental para interpretar o comportamento das pastas com a evolução da hidratação.

- Cimento portland

A análise química do cimento CP II E 32, com os limites especificados pela NBR-11.578/91, estão apresentados na Tabela 3.2. Para execução da análise química foram empregados métodos clássicos, conforme indicação da referida norma, ou seja, gravimétricos, titrimétricos e gasométricos (BASSETT et al., 1981).

O cimento CP II E, conforme definido pela NBR 11.578/91, é constituído de valores máximos de: 94% de clínquer e sulfatos de cálcio; 34% de escória de alto-forno e 10% de material carbonático (filler). Adiciona-se sulfato de cálcio, mais comumente como gipsita, em geral, entre 1% a 4,0%, como regulador do tempo de pega.

Pela análise química é possível quantificar alguns constituintes do cimento e inferir a sua composição.

Tabela 3.2 - Resultados de caracterização química do cimento CP II E.

Constituintes	Resultados (%)	Limites especificados (NBR 11.578/91)
Constituintes maiores		
Perda ao fogo	5,90	≤ 6,5 %
Dióxido de silício (SiO ₂)	23,1	-----
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	6,74	-----
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	2,43	-----
Óxido de cálcio (CaO)	55,3	-----
Óxido de magnésio (MgO)	3,77	≤ 6,5 %
Trióxido de enxofre (SO ₃)	1,89	≤ 4,0 %
Constituintes menores		
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,05	-----
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,52	-----
Sulfeto (S ²⁻)	0,29	-----
Equivalente alcalino (em Na ₂ O)	0,39	-----
Determinações em separado		
Óxido de cálcio livre (CaO)	0,39	-----
Resíduo insolúvel (RI)	1,09	≤ 2,5 %
Anidrido carbônico (CO ₂)	4,33	≤ 5,0 %
Teor de material carbonático, calculado a partir do anidrido carbônico (CO₂)		
Material carbonático (em CaCO ₃)	9,82	0 a 10%

O clínquer é constituído majoritariamente por C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF. A escória de alto forno é um material vítreo, fundamentalmente formado pelos mesmos elementos químicos encontrados no clínquer, porém em teores diferenciados. Portanto, os óxidos quantificados pela análise química do cimento são a somatória do clínquer, da escória e do sulfato de cálcio presentes.

Não é possível aplicar o cálculo de Bogue (TAYLOR, 1998) para quantificar as fases anidras do clínquer devido à presença da escória no cimento, que compromete a lógica seqüencial do cálculo estequiométrico¹, uma vez que a composição química da escória é semelhante à do clínquer, em relação aos seus óxidos principais.

O sulfeto no cimento provém da escória, e está vinculado ao processo siderúrgico de obtenção do ferro. É possível inferir o teor de escória no cimento a

¹ Refere-se ao cálculo das relações mensuráveis quantitativas de reagentes e produtos em reações químicas, prescritas por equações químicas. A estequiometria baseia-se na lei da conservação das massas, na lei das proporções definidas e na lei das proporções múltiplas, quando então as reações

partir do teor de sulfeto. Considerando-se a faixa característica de 0,5 a 1,5% de sulfeto presente, como indicado por BATTAGIN; ESPER, 1988 *apud* John (1995) para as escórias básicas, teríamos então um teor de escória no cimento CP II E (Tabela 3.2) entre 19,3% e 58%. A partir da experiência acumulada do IPT na caracterização química de cimentos compostos com escória e considerando-se a procedência desse cimento, estima-se 29% o teor de escória no cimento, considerando-se o uso de uma escória com 1% de sulfeto, sendo coerente com o limite máximo de 35% de escória, como especificado para cimento CP II E (NBR 11.578/91).

O anidrido sulfúrico é proveniente da gipsita presente no cimento como regulador de pega. Por meio de cálculo estequiométrico, de acordo com a Equação 3.1, estima-se que o cimento foi produzido com 4,1% de gipsita.

O filler calcário do cimento é calculado pelo teor de CO₂ dosado na análise química. Igualmente, por cálculo estequiométrico, e de acordo com a Equação 3.2, pode-se inferir o teor de filler incorporado no cimento. Considerando-se o uso de um calcário com um grau de pureza mínimo de 85% (NBR 11.578/91), tem-se 11,6% de filler adicionado ao cimento.

A perda ao fogo do cimento deve-se, sobretudo à fração volátil (CO₂) do filler calcário e à água de composição da gipsita. Então, calculando-se 5,90% de perda ao fogo – 4,33% de CO₂ = 1,57%, a ser atribuído a H₂O combinada da gipsita. Aplicando-se 1,57% de H₂O combinada na Equação 3.1, obtém-se 7,50% de gipsita.

Este valor (7,50%) está superestimado em relação ao teor de gipsita obtido pelo anidrido sulfúrico (4,10%), possivelmente porque há voláteis de outra natureza que estão afetando este cálculo, especialmente o sulfeto da escória, que sofre oxidação

químicas combinam proporções definidas de reagentes e geram proporções definidas de produtos (BASSETT et al., 1981).

parcial no ensaio de perda ao fogo, e que influi no balanço de massas, ou água de cristalização de outros compostos químicos presentes.

Os teores de filler, escória e gipsita estão vinculados à evolução da hidratação do cimento, portanto, os dados da análise química, relativos a estes constituintes do cimento serão considerados no estudo em pasta (Capítulo 4).

- Cal hidratada

A análise química das cales CH I e CH III empregadas neste estudo, com os respectivos limites especificados pela NBR 7175/03, estão apresentados na Tabela 3.3. Para execução da análise química foram empregados igualmente métodos clássicos, conforme indicação da referida norma, isto é, gravimétricos, titrimétricos e gasométricos (BASSETT et al., 1981).

Tabela 3.3 - Resultados de caracterização química de cal hidratada.

Constituintes	Resultados (%)		Limites especificados (NBR 7175/03)	
	CH I	CH III	CH I	CH III
Constituintes				
Umidade	0,62	0,11	-----	
Perda ao fogo	25,5	27,3	-----	
Insolúveis em ácido clorídrico	1,13	6,56	-----	
Óxido de ferro e alumínio (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	0,74	0,73	-----	
Óxido de cálcio (CaO)	71,7	38,2	-----	
Óxido de magnésio (MgO)	0,75	27,1	-----	
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	0,25	0,08	-----	
Anidrido carbônico (CO ₂)	1,59	11,1	≤ 5,0 % ² ≤ 7,0 % ³	≤ 13,0 % ² ≤ 15,0 % ³
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,02	<0,01	-----	
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,07	0,07	-----	
Óxido de manganês (Mn ₂ O ₃)	0,02	0,02	-----	
Na base de material original				
Óxidos não hidratados	0,00	9,69	≤ 10 %	≤ 15 %
Na base não volátil				
Óxidos totais (CaO + MgO) ¹	97,2	89,8	≥ 88 %	

¹ Valores calculados a partir da análise química considerando como não voláteis: % de umidade + % de perda ao fogo; ² Na fábrica; ³ No depósito; CH-I: Cal hidratada especial; CH-III: Cal hidratada comum com carbonato.

Uma cal hidratada de elevada pureza é composta basicamente por hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e também por hidróxido de magnésio $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. A análise química da cal permite inferir sobre a composição mineralógica do material, o grau de pureza da matéria prima, parâmetros da produção da cal, acondicionamento e conservação do produto, como segue:

- O elevado teor de 71,7% de CaO da cal CH I, associado ao baixo teor de MgO (0,75%), caracteriza-a como cal cálcica ou alto cálcio. Os baixos teores de óxido de ferro e alumínio (0,74%), de insolúveis em ácido clorídrico (1,13%) e anidrido sulfúrico (0,25%) indicam que o material tem elevado grau de pureza, coerente com os óxidos totais (CaO + MgO) de 97,2%, que constituem predominantemente a fração aglomerante da cal CHI.

- A ausência de óxidos não hidratados é decorrência de um processo industrial eficiente de hidratação da cal, e o teor de 1,59% de anidrido carbônico, correspondente a 3,61% de CaCO_3 , significa que a transformação do calcário foi quase completa. Este teor de CaCO_3 pode também indicar carbonatação insipiente da cal.

A perda ao fogo total (perda ao fogo + umidade) menos o CO_2 é a água combinada como hidróxidos de cálcio e de magnésio, que para a cal CH I é predominantemente $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

A relação $\text{CaO}/\text{MgO} = 1,41$ da cal CH III caracteriza-a com dolomítica, ou seja, obtida a partir de um calcário tipicamente dolomítico (CINCOTTO; QUARCIONI; JOHN, 2007). Além de sua natureza química, outros parâmetros importantes indicam a diversidade da cal CH III analisada em relação à cal CH I.

O teor de insolúveis em ácido clorídrico (6,56%) representa uma fração quartzosa considerável sem função aglomerante, sendo mineral acessório da rocha matriz. O teor de 89,8% de óxidos totais também confirma que se trata de uma cal com capacidade aglomerante inferior à cal CH I, dado o menor teor de hidróxidos presentes, pois a função aglomerante é representada pelo teor de hidróxidos. Assim sendo, a cal CH I com 84,1% (Tabela 3.12), tem maior capacidade aglomerante que a cal CH III,

com 54,3% de hidróxidos (Tabela 3.12). Os óxidos não hidratados são potencialmente aglomerantes, pois o magnésio hidrata mais lentamente ao longo do tempo, desde que exista umidade presente.

O teor elevado de óxidos não hidratados (9,69%) indica que a hidratação da cal não foi completa. Cales com teores elevados de magnésio hidratam com maior dificuldade. Os óxidos não hidratados serão hidratados lentamente no decorrer da vida útil dos revestimentos com danos devido à expansão das argamassas pela formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ao longo do tempo (CINCOTTO, 1977).

O teor de CO_2 na cal CH III é muito expressivo e representa o filler presente devido à calcinação incompleta do calcário.

A partir das curvas de TG/DTG das duas cales (ver item 3.2.6), calcula-se a composição desses materiais, com um nível de detalhamento maior que pelos dados exclusivos da análise química (ver Tabela 3.12 no item 3.2.6).

3.2.2 Caracterização físico-mecânica

A caracterização do cimento e das cales foram executadas de acordo com as especificações brasileiras NBR 11.578/91 e NBR 7175/03, respectivamente. Os resultados de caracterização do cimento estão apresentados na Tabela 3.4 e Tabela 3.5 e de caracterização das cales apresentados na Tabela 3.6. São indicados também os respectivos limites especificados por norma.

Tabela 3.4 - Resultados de caracterização física do cimento CP II E-32.

Ensaio físico	Resultados	Limites especificados (NBR 11.578/91)
Finura #325 (%)	5,8	≤ 12,0 %
Massa específica (g/cm ³)	3,02	-----
Área específica Blaine (m ² /kg)	389,0	≥ 260,0
Água para pasta normal (% em massa de cimento)	25,8	-----
Início de pega (min)	300	≥ 60 min
Fim de pega (min)	435	≤ 600 min
Expansibilidade a frio (mm)	0,0	≤ 5,0 mm
Expansibilidade a quente por 5h (mm)	0,0	≤ 5,0 mm

Tabela 3.5 - Resultados de resistência à compressão do cimento CP II E-32.

Ensaio mecânico							Limites especificados (NBR 11.578)
Resistência à compressão (MPa)					Resultado médio (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	
Idades (dias)	Corpo-de-prova nº						
	1	2	3	4			
3	13,0	12,6	12,7	12,5	12,7	2,4	≥ 10,0 MPa
7	21,0	21,5	20,9	21,1	21,1	1,9	≥ 20,0 MPa
28	36,3	35,9	35,5	36,0	35,9	1,1	≥ 32,0 MPa

Tabela 3.6 – Resultados de caracterização física da cal hidratada.

Ensaio físico		Resultados		Limites especificados (NBR 7175/03)	
		CH-I	CH-III	CH-I	CH-III
Finura Material retido acumulado (%)	Peneira nº 200 (0,075 mm)	0,00	0,00	≤ 0,5	≤ 0,5
	Peneira nº 30 (0,600 mm)	1,70	12,7	≤ 15	≤ 15
Estabilidade		Ausência de cavidades e de protuberâncias			
Plasticidade	Relação água/cal (g/g)	1,01	0,58	---	---
	Consistência na pasta (mm)	18	20	---	---
	Plasticidade	122	145	≥ 110	≥ 110
Retenção de água	Relação água/cal (g/g)	0,91	0,85	---	---
	Consistência na argamassa (mm)	213	210	---	---
	Retenção de água(%)	90	89	≥ 80	≥ 70
Capacidade de incorporação de areia no Plastômetro de Voss	Traço (cal: areia), em massa	1,00:4,80	1,00:3,50	≥ 2,5	≥ 2,2
	Relação água/cal (g/g)	1,11	0,91	---	---
	Consistência na argamassa (mm)	240	236	---	---
	Altura da argamassa não extrudada (cm)	2,4	3,0	---	---
Massa específica (g/cm ³)		2,25	2,49	---	----

3.2.3 Distribuição granulométrica por difratometria a laser

O ensaio fornece o perfil de distribuição e de frequência de diâmetro do material pulverizado. A demanda de água empregada na confecção das pastas está relacionada com a distribuição granulométrica e forma das partículas, portanto, com o seu comportamento reológico e propriedades no estado fresco. O conhecimento da distribuição granulométrica permite a avaliação do potencial de ocorrência de fenômenos de superfície, e de interações na precipitação das fases hidratadas do cimento.

A caracterização da distribuição de tamanho de partículas dos aglomerantes é uma medição em volume, por difração de raios laser, realizado no Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas do IPT empregando-se um equipamento modelo Malvern Mastersizer/2000 Versão 2.0 nº de série 34205-99. O ensaio foi efetuado com base na norma ISO 13.320-1/99 (E), empregando-se etanol com aplicação de ultra-som para favorecer a dispersão das partículas. As medições

foram efetuadas de maneira consecutiva até atingir-se uma diferença inferior a 2% nos resultados de diâmetro médio ($D_{[4,3]}$), determinado experimentalmente para duas medições defasadas de cinco minutos, com preconiza o método de ensaio.

Na Tabela 3.7 estão relacionados os parâmetros granulométricos obtidos nos ensaios. A Figura 3.2 apresenta o perfil da distribuição discreta do tamanho de partículas dos três aglomerantes e da fração filler presente na cal CH III, sendo que a Figura 3.3 apresenta o perfil da distribuição acumulativa.

É interessante determinar a distribuição granulométrica do filler, pois a sua atuação como agente nucleador depende do tamanho dos grãos em relação às partículas de cimento. As partículas devem necessariamente ter dimensão igual ou inferior às partículas do cimento para atuar como agente nucleador das fases hidratadas (LAWRENCE, 2003).

Tabela 3.7– Dados de ensaio de granulometria a laser dos aglomerantes e da fração filler da cal CH III.

Material	Diâmetro médio das partículas, em μm (*)				
	D_{10}	D_{50}	D_{90}	$D_{[3,2]}$	$D_{[4,3]}$
Cimento CP II E	1,87	18,02	52,42	4,67	23,23
Cal hidratada CH I	1,76	8,67	19,72	4,20	10,70
Cal hidratada CH III	1,33	26,53	118,85	4,37	48,17
Filler da cal CH III	2,73	41,02	146,87	6,53	62,60

(*) D_{10} , D_{50} e D_{90} representam diâmetros de partículas em que, respectivamente, 10%, 50% e 90% do total das partículas são menores do que os valores indicados.

$D_{[3,2]}$ = valor médio da distribuição do tamanho de partículas em função da superfície. Parâmetro conhecido como diâmetro médio de Sauter.

$D_{[4,3]}$ = valor médio da distribuição do tamanho de partículas em função do volume. Parâmetro conhecido como diâmetro médio de Herdan ou de Brouckere.

O perfil granulométrico da cal CH III é bem distinto do cimento e da cal CH I (Figuras 3.2 e 3.3), pois exhibe uma curva de distribuição de partículas bi modal, com volumes significativos de partículas tanto abaixo de $8\mu\text{m}$ como acima desse valor.

Considerando que a cal CH III contém 28,9% (Tabela 3.12) de fração carbonática, foi determinada a distribuição do diâmetro dessas partículas, após a sua separação dos demais constituintes da cal.

Para separação da fração carbonática foi empregado o procedimento químico especificado na NBR NM 13/04. Cerca de cinco gramas de cal CH III foram tratados com 100mL de etilenoglicol aquecido a 65°C, agitando-se a suspensão, mecanicamente, por 30 minutos. Em seguida, filtrou-se em papel de filtração lenta, lavando-se o resíduo com água destilada abundante. O resíduo obtido foi seco em estufa a 100°C por uma hora e reservado para o ensaio de granulometria. Uma pequena porção desse resíduo foi tratada com algumas gotas de ácido clorídrico que se decompôs com forte efervescência, confirmando-se a presença de material carbonático.

As curvas de distribuição granulométrica estão apresentadas nas Figura 3.2 e Figura 3.3, incluindo-se os dados de granulometria da fração carbonática da cal CH III.

Figura 3.2 – Distribuição discreta de diâmetro das partículas dos aglomerantes e da fração filler da cal CH III.

Figura 3.3 – Distribuição acumulativa de diâmetro das partículas dos aglomerantes e da fração filler da cal CH III.

3.2.4 Área específica BET

A área específica dos aglomerantes foi determinada por adsorção física de nitrogênio a partir do modelo BET e indica a área acessível ou detectável da superfície do sólido pulverizado por unidade de massa de material. Estes dados são auxiliares na interpretação dos resultados dos ensaios de evolução da hidratação nas idades iniciais.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Análises Químicas do IPT empregando-se o equipamento Micromeritics Gemini II, modelo *ASAP 2010*. A amostra foi previamente seca a 110 °C a pressão inferior a 3µmHg. A determinação da área específica se dá a partir da adsorção de gás nitrogênio na amostra sólida, em várias pressões conhecidas, ou seja, por meio de comparação de distintas pressões aplicadas. A partir do equilíbrio estabelecido do gás que se deposita na superfície e no interior dos poros da amostra com o meio gasoso externo, obtém-se a área específica das amostras por meio do modelo matemático BET. A Tabela 3.8 apresenta os resultados de área específica para os materiais ensaiados.

Tabela 3.8 – Valores de área específica BET dos aglomerantes.

Material	Área específica BET (m ² /g)*
Cimento CP II E	1,1 ± 0,3
Cal hidratada CH I	9,2 ± 1,3
Cal hidratada CH III	10,8 ± 0,4

(*) A incerteza foi calculada com 95% de confiança pelo método de propagação de erros.

Comparativamente, a área específica Blaine do cimento é 0,39m²/g (Tabela 3.8), pois o método Blaine mede a área específica a partir de um fluxo contínuo de ar, limitando-se à superfície externa das partículas, enquanto o método BET mede também a superfície interna dos poros abertos e interconectados.

3.2.5 Difratometria de raios X

Por meio da DRX são identificadas as fases cristalinas do material, ou seja, os compostos cristalinos presentes no cimento anidro e nas cales CH I e CH III. O objetivo da aplicação desta técnica é identificar as fases anidras presentes nas misturas e, na sequência, monitorar o desaparecimento das fases anidras e a formação fases hidratadas do cimento.

A técnica de difratometria de raios X consiste em submeter uma amostra à radiação de um feixe monocromático de raios X e analisar o comportamento dessas ondas ao se colidirem com as estruturas cristalinas da amostra. Por meio da lei de Bragg, representada por $\lambda = 2d \sin(\theta)$, é possível avaliar os raios difratados pela amostra em ângulos que dependem basicamente da estrutura cristalina da mesma, que é um hábito repetitivo dos materiais. Assim tem-se:

λ = comprimento de onda do feixe monocromático incidente;

d = distância entre dois planos de átomos quaisquer de um cristal;

θ = ângulo de difração ou de incidência do feixe monocromático.

Na interpretação são comparados os valores de "d" com os dados de referência do catálogo mundial de padrões de difração (ICDD-JCPDS).

Os materiais anidros, cimento Portland, cal CH I e cal CH III, foram preparados manualmente para a DRX, empregando-se porta-amostra com 27 mm de diâmetro. Os ensaios foram executados no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, em difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro, provido do detector X'Celerator (Figura 3.4).

Figura 3.4 - Difratômetro de raios X.

As coletas de dados ocorreram entre 3° e 70° 2θ , com passo angular de 10 segundos, com 30 rpm de rotação da amostra, empregando-se tubo de Cu, 45 kV e 40mA e com fenda divergente de $\frac{1}{2}$ grau.

Na Figura 3.5, Figura 3.6 e Figura 3.7 são apresentados os difratogramas dos três aglomerantes e a Tabela 3.9, Tabela 3.10 e Tabela 3.11 resumizam os compostos identificados por DRX, completando-se as informações com dados da bibliografia.

Figura 3.5 – Difratoograma do cimento CP II E.

Figura 3.6 - Difratoograma da cal CH I.

Figura 3.7 – Difratograma da cal CH III.

Não foram identificadas espécies mineralógicas típicas da escória (Figura 3.5) ou presença de halo de amorfismo entre 5º e 30º, característico das escórias (CINCOTTO; BATTAGIN; AGOPYAN, 1994).

A DRX do cimento identifica o resíduo insolúvel do cimento, obtido pela análise química, ou seja, 1,09% (Tabela 3.2) como quartzo; a alita, belita, o aluminato tricálcico, ferroaluminato de cálcio e cal livre como constituintes presentes no clínquer e o sulfato de cálcio presente como gipsita.

Tabela 3.9 Compostos cristalinos identificados no cimento CP II E, por DRX.

Nome do composto químico	Fórmula química	Mineral	Referência: Ficha ICDD-JCPDS
C ₃ S – silicato tricálcico	Ca ₃ SiO ₅	Alita	42-0551 / 49-0442
C ₂ S – silicato dicálcico	Ca ₂ SiO ₄	Belita	49-1673
C ₃ A – aluminato tricálcico	Ca ₃ Al ₂ O ₆	-	06-0495
C ₄ AF – ferro aluminato tetracálcico	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	Brownmillerite	30-0226 / 42-1469
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	Calcita	24-0027 / 47-1743
Óxido de cálcio – cal livre	CaO	-	77-2376
Óxido de silício	SiO ₂	Quartzo	02-0458 / 46-1045
Sulfato de cálcio dihidratado	CaSO ₄ .2H ₂ O	Gipsita	33-0311

Com relação à cal CH I, por DRX foi identificada calcita, presente em teor de 3,60%, calculado a partir do CO_2 na análise química, isto é, 1,59% (Tabela 3.3). O teor de quartzo identificado corresponde a 1,13% de insolúveis em ácido clorídrico (Tabela 3.3).

Na cal CH III identificou-se presença de dolomita que é a fração residual do dolomito não calcinado, mas também há presença de calcita, gerada nos fornos de calcinação, na primeira etapa de dissociação do dolomito (CINCOTTO, 1977). A calcita também pode estar presente por recarbonatação da cal durante o período de armazenamento. A hidratação incompleta é indicada pela presença de CaO e de periclásio (MgO).

Tabela 3.10 - Compostos cristalinos identificados na cal CH I, por DRX.

Nome do composto químico	Fórmula química	Mineral	Referência: Ficha ICDD-JCPDS
Carbonato de cálcio	CaCO_3	Calcita	47-1743 / 24-0027
Hidróxido de cálcio	Ca(OH)_2	Portlandita	44-1481
Óxido de silício	SiO_2	Quartzo	46-1045 / 02-0458

Tabela 3.11- Compostos cristalinos identificados na cal CH III, por DRX.

Nome do composto químico	Fórmula química	Mineral	Referência: Ficha ICDD-JCPDS
Hidróxido de cálcio	Ca(OH)_2	Portlandita	44-1481
Hidróxido de magnésio	Mg(OH)_2	Brucita	01-082-2453
Óxido de cálcio	CaO	-	01-077-2376
Óxido de magnésio	MgO	Periclásio	01-089-4248
Carbonato de cálcio	CaCO_3	Calcita	47-1743 / 24-0027
Carbonato de cálcio e magnésio	$\text{CaMg(CO}_3)_2$	Dolomita	01-071-1662
Óxido de silício	SiO_2	Quartzo	46-1045 / 02-0458

3.2.6 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A técnica consiste em aquecer progressivamente uma amostra em termobalança, em atmosfera definida e a uma taxa de aquecimento fixada, registrando-se continuamente a variação de massa do material. O equipamento basicamente consiste em um forno e uma balança, o que permite a pesagem contínua da amostra durante o aquecimento.

A técnica passou a ser aplicada em química do cimento a partir do empirismo pioneiro do químico francês Le Chatelier (RAMACHANDRAN, 1969).

Com os dados do ensaio obtém-se curvas de variação contínua de massa *versus* temperatura ou gráfico TG, podendo-se inferir sobre a composição e a estabilidade térmica do material. Da derivada primeira da curva TG obtém-se a curva derivada DTG, que permite identificar com clareza os picos relativos aos eventos térmicos devido o aquecimento da amostra, e cujas áreas representam a variação de massa específica ocorrida durante os fenômenos térmicos (RAMACHANDRAN, 1969).

A técnica foi selecionada objetivando quantificar o teor de portlandita e de água quimicamente combinada como hidratos (proveniente de: etringita + C-S-H + aluminatos + compostos de magnésio).

Para realização das análises termogravimétricas empregou-se termobalança analítica modelo STA 409 PG da Netzsch, pertencente ao Laboratório de Microestrutura da Poli Civil da USP (Figura 3.8), com as seguintes condições de ensaios: massa de amostra aproximada de 1 g; cadinho de alumina com 3,4mL de volume, sem tampa; atmosfera de nitrogênio (N₂) tipo 5.0 analítico, com vazão de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C.

Figura 3.8 - Termobalança empregada nos ensaios de TGT/DTG.

As Figura 3.9, Figura 3.10 e Figura 3.11 apresentam as curvas TG/DTG dos três aglomerantes.

Figura 3.9 - Curva TG/DTG do cimento CP II E.

Figura 3.10 - Curva TG/DTG da cal CH I.

Figura 3.11 Curva TG/DTG da cal CH III.

São indicadas a seguir as reações químicas associadas aos eventos térmicos identificados nas curvas TG/DTG para o cimento e as cales.

A – Decomposição da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), presente no cimento, em dois estágios de reação: inicialmente há formação de hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) em torno de 130°C, que, em seguida decompõe-se em torno de 170°C formando anidrita (CaSO_4).

B – Decomposição da singenita [$\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] presente no cimento, que se decompõe entre 250°C-300°C. A sua presença está vinculada à formação de pelotas no cimento anidro (TAYLOR, 1998), durante o período de estocagem:

C – Na cal CH III, na faixa de temperatura entre 350°C e 400°C há decomposição da brucita $[Mg(OH)_2]$:

D – Decomposição da portlandita $[Ca(OH)_2]$ constituinte das duas cales, entre 500°C e 550°C:

E – Decomposição da calcita $[CaCO_3]$ presente nos três aglomerantes:

Nas duas cales ocorreu perda de massa (1%) em torno de 100°C devido à evaporação de água adsorvida dado a sua elevada área específica (BOYNTON, 1980).

Uma informação importante que se pode obter das curvas TG/DTG são os parâmetros da composição química do material. A partir dos valores de perda de massa obtidos na curva DTG e considerando-se as equações químicas vinculadas aos fenômenos térmicos, calculou-se a composição dos aglomerantes, agrupando-a em: água combinada (neste caso, refere-se à água de composição da gipsita e da singenita, presentes no cimento) e a água de adsorção das cales; brucita $[Mg(OH)_2]$, portlandita $[Ca(OH)_2]$ e calcita ($CaCO_3$). A Tabela 3.12 apresenta estes dados calculados.

A decomposição térmica da dolomita no interior do forno de cal ocorre em dois estágios de reação (CINCOTTO, 1977), como indicado a seguir.

1º estágio de calcinação:

2º estágio de calcinação:

Equação 3.10

Ao se analisar as curvas de TG/DTG da cal CH III verifica-se que não há dolomita residual, mas apenas um discreto ombro em 780°C que poderia estar associado à dolomita, mas dificilmente isolável para ser quantificado. Dessa forma, pode-se concluir que na produção dessa cal foi ultrapassado o primeiro estágio de calcinação, mas a descarbonatação permaneceu incompleta, ao não se ultrapassar o 2º estágio de calcinação. Isto explica a presença de elevado teor de calcita numa cal produzida a partir de dolomito como matéria-prima.

Tabela 3.12 Espécies químicas calculadas para os aglomerantes com base nas variações de massa (Δm) das curvas de TG.

Material	Parâmetros de composição (%), em função das faixas de temperatura de perda de massa (°C)						Perda de massa total (%)
Cimento CP II E	EQ	Gipsita (1)	Singenita (2)	Mg(OH) ₂ (3)	Ca(OH) ₂ (4)	CaCO ₃ (5)	6,61
	°C	30-220	220-390	-	390-470	470-1000	
	%	4,11	4,02	zero	0,21	12,4	
Cal CH I	EQ	Água de adsorção		Mg(OH) ₂ (3)	Ca(OH) ₂ (4)	CaCO ₃ (5)	25,94
	°C	30-295		295-355	355-635	635-1000	
	%	1,06		0,39	83,7	10,0	
Cal CH III	EQ	Água de adsorção		Mg(OH) ₂ (3)	Ca(OH) ₂ (4)	CaCO ₃ (5)	28,60
	°C	30-285		285-433	433-600	600-1000	
	%	0,97		25,4	28,9	28,9	

Legenda: EQ = espécie química; gipsita = $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Singenita = $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; Δm = variação de massa, obtida diretamente na respectiva curva de TG, para cada evento térmico.

- (1) % Gipsita = $\Delta m \times 4,78$ (Equação 3.11);
 (2) % Singenita = $\Delta m \times 18,25$ (Equação 3.12);
 (3) % Mg(OH)₂ = $\Delta m \times 3,24$ (Equação 3.13);
 (4) % Ca(OH)₂ = $\Delta m \times 4,11$ (Equação 3.14);
 (5) % CaCO₃ = $\Delta m \times 2,27$ (Equação 3.15).

4. ESTUDO EM PASTA: ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

4.1 Introdução

As pastas no estado fresco foram caracterizadas por calor de hidratação, tempo de pega, DRX e ensaios reológicos e, no estado endurecido, por análise termogravimétrica e resistência à compressão axial (ver Figura 3.1 – Capítulo 3). A justificativa quanto à metodologia adotada está apresentada na sequência, ao se abordar individualmente estes ensaios aplicados e os resultados obtidos.

O Apêndice A sumariza dados da bibliografia consultada e detalha aspectos que serviram de subsídios na definição da metodologia deste estudo.

Um estudo de hidratação de cimento focado na avaliação da influência da adição de cal ao meio é particularmente complexo, especialmente na determinação de efeitos sobre a cinética de hidratação e efeitos físicos atuantes, ou seja, a ação dispersante da água, que define o espaçamento volumétrico entre as partículas, e a atuação do filler calcário como pontos de nucleação para a formação do C-S-H, por exemplo.

Assim, alguns parâmetros importantes foram considerados neste estudo:

- Definir a quantidade de água a ser usada na preparação das pastas;
- Assegurar a quantidade de água mínima para a hidratação completa do cimento, além da quantidade consumida para a molhagem das partículas. Considerando a amostra liofilizada, portanto abstraindo-nos da água que pode estar presente entre as camadas de C-S-H, pode-se analisar o teor de água presente, segundo Powers e Taylor. Neste sentido, MEHTA e MONTEIRO (1994) apontam a relação água cimento¹ = 0,22 como valor mínimo teórico para hidratar completamente um cimento portland sem adição, com base na teoria de hidratação de Powers. TAYLOR (1998), ao discutir os diversos tipos de água presentes na pasta de cimento calcula que o produto de hidratação retém 22,7% de água adsorvida na superfície do C-

¹ Indicada no texto doravante com a notação a/c.

S-H, mais 21,1% de água de gel ou de constituição do C-S-H, o que perfaz 43,8% de água necessária para garantir a hidratação completa da fase anidra do cimento em condição saturada, ou seja, uma relação teórica $a/c = 0,44$. De fato, esta relação é adequada, pois se verificou que em pasta endurecida com $a/c = 0,38$, com idade superior a seis anos, ainda consistia em uma mistura de produtos hidratados e cimento anidro.

- Considerar que em pastas de cimento com maior relação água/sólido² há maior distanciamento das partículas anidras entre si, o que retarda o tempo de pega pelo efeito físico de dispersão. Trata-se de uma questão de espaçamento volumétrico das partículas devido à concentração diferenciada de sólidos nas pastas.

- A cal por possuir elevada área específica demanda uma elevada quantidade de água para a molhagem de sua superfície, o que implica em maior demanda de água da pasta de cimento com cal em relação à pasta simples de cimento, para a mesma consistência. Portanto, é um comportamento restritivo quando se deseja estabelecer uma condição comum de água de mistura.

Diante do exposto e, a partir de uma etapa exploratória de ensaios de laboratório, foi definida a relação $a/s = 0,45$ como parâmetro comum para a confecção das pastas e facultar a análise comparativa de resultados do conjunto das pastas.

Em casos específicos foram ensaiadas também pastas de cimento com relação $a/s = 0,26$ e $0,40$. Na pasta com relação $a/s = 0,26$, que é a condição da pasta com consistência normal (NBR NM 43/03), foi determinado o tempo de pega, dispondo-se assim de dados de uma condição de referência usual. Os ensaios de calor de hidratação e reológicos foram igualmente aplicados na pasta com relação $a/s = 0,40$ de forma a se obter dados de uma pasta de cimento com um segundo teor de água de mistura e facilitar a análise comparativa do conjunto de dados.

A adoção da relação $a/s = 0,45$ atendeu à condição básica de se obter pastas com trabalhabilidade adequada aos diversos ensaios programados. Com o aumento do teor de água, verificou-se diminuição visível na viscosidade das pastas de cimento com

² Indicada no texto doravante com a notação a/s .

relação $a/s = 0,40$ e $0,45$, e estas diferenciaram-se sensivelmente da pasta de cimento de consistência normal (relação $a/s = 0,26$), com viscosidade acentuadamente superior.

4.2 Tempos de pega

O ensaio visou avaliar a influência da presença da cal no tempo de pega do cimento, determinado de acordo com as diretrizes gerais da NBR-NM 65/03.

Esta medição está associada à consolidação ou densificação do meio, que se torna menos viscoso, perdendo a capacidade de deformação com a evolução do estado fresco para o estado endurecido. Assim, o tempo de início de pega é determinado pela resistência inicial da pasta à penetração da agulha de Vicat e o tempo de fim de pega traduz um estágio mais avançado na consolidação do sistema, quando não se verifica mais a penetração arbitrária da agulha de Vicat na pasta.

O fenômeno da pega evidencia a interação da fase anidra com a fase parcialmente hidratada das partículas de cimento. Ao analisar essas interações Nonat et al. (1997) identificaram duas etapas fundamentais: a aglomeração dos grãos de cimento durante os primeiros minutos após a mistura com a água, e a densificação das estruturas coaguladas, simultaneamente à aceleração da formação do C-S-H.

Ao estudar a diferença de área específica de alguns aglomerantes em relação à hidratação do cimento, Singh (2000) verificou que a elevada área específica³ da cinza de bagaço de cana de açúcar (CBC) incorporada ao cimento foi responsável pela maior retenção de água por absorção, com aumento significativo no início e no fim de pega da pasta.

A Tabela 4.1 apresenta os dados de preparação das pastas e os resultados de tempos de pega, determinados no Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT.

³ Valor não informado por Singh (2000). A título de informação complementar, ZARDO et al. (2004) moeram CBC em moinho com esferas de zircônio, obtendo-se o material com área específica BET de $5,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 4.1 - Parâmetros de composição das pastas e resultados de tempo de pega.

Pastas	Quantidade de material (g)				a/s	a/c	Tempos de pega		
	Cimento	Cal CH I	Cal CH III	Água			Início	Fim	Intervalo
Cimento (*)	500	-	-	129	0,26	0,26	05h 53min	06h 51min	58min
Cimento	500	-	-	200	0,40	0,40	09h 37min	10h 15min	38min
Cimento	500	-	-	225	0,45	0,45	11h 10min	11h 33min	23min
1:1 CH I	352	148	-	225		0,64	07h 28min	08h 33min	01h 05min
1:1 CH III	303	-	197	225		0,74	10h 52min	11h 22min	30min
1:2 CH I	270	230	-	225		0,83	05h27min	08h19min	02h 52min
1:2 CH III	225	-	275	225		1,0	11h14min	11h37min	23min

(*) Tempos de pega com a água da pasta de consistência normal. Condição de referência normalizada pela NBR NM 65/03 para caracterização do cimento portland.

A cal por ter área específica aproximadamente dez vezes maior do que a do cimento (Tabela 3.8), aprisiona maior volume de água, e por um fenômeno de cargas de superfície há aglomeração das partículas, com aumento da viscosidade e conseqüente diminuição do tempo de pega. Pode-se resumir o efeito prático da cal nas pastas da seguinte forma:

Cal CH I:

1:1 – diminui o início de pega e aumenta o tempo de consolidação.

1:2 - diminui ainda mais o início de pega e quase triplica o tempo de consolidação.

Cal C H III:

1:1 – diminui muito pouco o início de pega.

1:2 – praticamente os mesmos tempos de início e de fim de pega do cimento; o que leva a concluir, neste caso, pela influência do elevado teor de filler calcário que se sabe age favorecendo a hidratação do cimento (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

O fenômeno da consolidação das pastas está vinculado também ao espaçamento volumétrico. A partir da composição das pastas e das respectivas massas

específicas do cimento e das cales calculou-se a concentração de sólidos das diversas pastas (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Concentração de sólidos das pastas.

Pastas	a/s	a/c	Concentração de sólidos, % em volume			
			Cimento	Cal CH I	Cal CH III	TOTAL
Cimento	0,26	0,26	56,2	-	-	56,2
Cimento	0,40	0,40	45,3	-	-	45,3
Cimento	0,45	0,45	43,4	-	-	43,4
1:1 CH I		0,64	28,6	16,1	-	44,7
1:1 CH III		0,74	24,8	-	19,6	44,4
1:2 CH I		0,83	21,5	24,5	-	46,0
1:2 CH III		1,0	18,2	-	26,9	45,1

Para as três pastas de cimento, a redução no teor de sólidos refletiu no aumento do tempo de pega, o que é coerente, pois há maior distanciamento entre as partículas de cimento, demandando um tempo maior para o embricamento de cristais de etringita e do C-S-H para enrijecer o sistema. A presença de cal alto cálcio (CH I) acelerou a pega, coerente com o teor incorporado na mistura, mesmo se a concentração de sólidos permaneceu praticamente inalterada. Indício, portanto, da atuação do hidróxido de cálcio como acelerador de reações químicas características das primeiras horas de hidratação. Possivelmente, há também influência do grau de saturação iônico do meio que é atingido mais rapidamente para as relações a/c menores, favorecendo assim a precipitação mais rápida de C-S-H. A cal CH III diminui em alguns minutos a pega do cimento com redução expressiva de cimento por substituição pela cal.

O enrijecimento mais rápido das pastas mistas cimento-cal, verificado pela redução dos tempos de pega (Tabela 4.1) em função do aumento de cal, não significa necessariamente que se deve à consolidação do meio devido à hidratação do cimento. A forte aglomeração do sistema em presença de cal reflete-se na resistência à penetração da agulha de Vicat e, não necessariamente, nas reações de hidratação do cimento. Para aprofundar esta questão, estudos reológicos de fluxo e oscilatório (BETIOLI, 2007) devem ser realizados para elucidar as questões pendentes acerca do assunto.

4.3 Calorimetria de condução

A reatividade do cimento e a influência da cal e do filler calcário são observáveis pela evolução da hidratação.

Na calorimetria⁴ de condução isotérmica o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado diretamente pela monitoração do fluxo de calor da pasta, quando este e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração provocada pelo calor liberado.

O perfil da liberação de calor na hidratação do cimento e das misturas de cimento e cal, que é inerente à cinética⁵ química, foi monitorado até 63 horas de hidratação, em calorímetro de condução isotérmico Thermometric TAM AIR de oito canais (Figura 4.1), com sistema informatizado de aquisição, com frequência média de 16 segundos para cada coleta de dados. Estes ensaios foram realizados no Laboratório da Grace do Brasil S/A.

Figura 4.1 - Calorímetro de condução, com exposição dos frascos com as pastas ensaiadas.

⁴ A calorimetria permite avaliar a termodinâmica de uma reação química, ou seja, a quantidade de energia (isto é, de calor) liberada ou absorvida por uma reação química (ATKINS, 2003).

⁵ A cinética química trata da velocidade das reações químicas. Aborda a velocidade com que os reagentes são consumidos e os produtos são formados, como as velocidades das reações respondem a mudanças de condições e as etapas sequenciais de uma reação (ATKINS, 2003).

4.3.1 Preparação e execução do ensaio

O ensaio foi realizado com uma porção de 15 gramas da pasta, preparada com as quantidades de materiais indicadas na Tabela 4.3, em temperatura constante a 25°C durante todo o período de aquisição dos dados. O calor foi medido para as pastas com diferentes tipos e teores de cal, com relação a/s fixa, assim como para pastas puras de cimento e de cal.

Tabela 4.3 - Parâmetros de composição das pastas empregadas no ensaio de calor de hidratação.

Pastas	Quantidade de material (g)				a/s	a/c
	Cimento	Cal CH I	Cal CH III	água		
Cimento	100	-	-	40	0,40	0,40
Cimento	100	-	-	45	0,45	0,45
Cal CH I	-	100	-	82	0,82*	-
Cal CH III	-	-	100	45	0,45	-
1:1 CH I	70,40	29,60	-	45		0,64
1:1 CH III	60,61	-	39,39	45		0,74
1:2 CH I	54,05	45,95	-	45		0,83
1:2 CH III	44,97	-	55,03	45		1,00

* Valor mínimo para uma condição adequada de viscosidade da pasta para o ensaio.

O registro inicial de dados de calor liberado deu-se a aproximadamente 20 minutos após o contato da água com os materiais sólidos; assim, não são quantificados o calor de molhagem do cimento e da cal e dissolução inicial das partículas.

4.3.2 Tratamento de dados de ensaio

As curvas de taxa de calor liberado *versus* tempo de hidratação permitem obter as seguintes variáveis: período de indução; taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, interpretada pela inclinação da curva de calorimetria, e o pico máximo de calor. A inclinação da curva de aceleração ($\tan \alpha$) é calculada a partir de uma regressão linear do segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas, conforme a Figura 4.2.

Figura 4.2 - Representação esquemática de curva de calor de hidratação e critérios para determinação das variáveis [adaptação de Betioli (2007)].

Distinguem-se quatro períodos de liberação de calor. A partir das intersecções do trecho horizontal com a reta traçada no período de pré-indução (calor de molhagem) e a reta obtida por extrapolação da linha de regressão do período de aceleração é calculado o período de indução (Figura 4.2). Quanto mais reativa é a espécie química maior será o valor do coeficiente de inclinação da curva de aceleração (α).

Neste estudo foi estabelecido como período de desaceleração, o tempo total transcorrido a partir do pico máximo de taxa de liberação de calor, com o objetivo de comparar os dados para um período de 63 horas de hidratação, para todas as pastas estudadas.

Os resultados registrados no calorímetro permitem traçar as curvas discretas de calor liberado em função do tempo de hidratação. Para uma análise comparativa de dados foram recalculados os valores de potência (kW/g de pasta), obtidos diretamente no calorímetro, e expressos em função do teor de cimento anidro (kW/g cimento) apresentados na Figura 4.3. Tal artifício se fez necessário para eliminar o efeito de diluição da água de mistura e o efeito de diluição do cimento em função da presença

de cal nas pastas mistas, na monitoração da velocidade de hidratação do cimento, comparando-se a evolução do calor de reação para uma mesma quantidade de cimento, com e sem a presença de cal. O ensaio de calor de hidratação foi executado em uma amostra de cada pasta.

Figura 4.3 - Curvas de calor de hidratação das pastas. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.

Além da curva de fluxo discreto de calor, foram obtidas as curvas de calor total liberado ou calor de hidratação acumulado até 63 horas de hidratação (Figura 4.4) por cálculo integral dos dados da Figura 4.3, excluindo-se o período referente ao calor liberado pela molhagem e dissolução inicial das partículas.

Figura 4.4 - Curvas de calor de hidratação acumulado das pastas. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.

4.3.3 Discussão dos resultados

As pastas de cal CH I e CH III ensaiadas não mostraram liberação de calor durante todo o período do ensaio, concluindo-se que as mesmas não contribuíram para os valores de calor total determinados das pastas mistas (Figura 4.3 e Figura 4.4).

As curvas de hidratação evidenciam que a cal modificou a velocidade de hidratação do cimento. Pela análise da Tabela 4.4, percebe-se que a presença de cal alterou os períodos da hidratação: a) aumentou o período de indução, b) reduziu o período de aceleração e c) aumentou o período de desaceleração. Houve influência nos respectivos valores de calor acumulado total, calculados nos diferentes períodos da hidratação. Com o aumento do teor de água da pasta de cimento (relação $a/s = 0,40$ para $a/s = 0,45$) ocorreu ligeiro retardo no período de indução, mas sem aumento no calor total acumulado, após três horas de hidratação, ou seja, não modificou a velocidade de hidratação do cimento.

Tabela 4.4 - Dados de períodos de hidratação e calor acumulado das pastas, para o mesmo teor de cimento¹.

Pastas	Período de indução				Período de aceleração				Período de desaceleração				Calor TOTAL acumulado (J/g de cimento)
	Início (h)	Final (h)	Total (h)	Calor (J/g de cimento)	Início (h)	Final (h)	Total (h)	Calor (J/g de cimento)	Início (h)	Final (h)	Total (h)	Calor (J/g de cimento)	
Cimento a/c 0,40	0,75	2,5	1,75	1	2,5	20,75	18,25	61	20,75	63	42,25	78	140
Cimento a/c 0,45	0,75	2,75	2	1	2,75	21,25	18,5	60	21,25	63	41,75	74	135
1:1 CH I	1	3,75	2,75	10	3,75	13,5	12,75	48	13,5	63	49,5	97	155
1:1 CH III	0,5	3,5	3	5	3,5	13	9,5	52	13	63	50	112	169
1:2 CH I	1	7,25	6,25	30	7,25	11,5	4,25	26	11,5	63	51,5	88	144
1:2 CH III	1	7,75	6,75	38	7,75	11	3,25	22	11	63	52	116	176

¹ Estão excluídos os dados de calor gerado no período anterior ao início da indução.

Estes dados estão ilustrados na Figura 4.5 e Figura 4.6 permitindo comparar os perfis de evolução do calor de hidratação acumulado e o calor liberado em cada período de hidratação. Na Figura 4.7 e Figura 4.8 estes mesmos parâmetros são ordenados em função do teor crescente de cimento nas pastas.

Figura 4.5 - Calor de hidratação acumulado, por período de hidratação e por pasta.

Figura 4.6 - Tempo de hidratação, por período de hidratação e por pasta.

Figura 4.7 - Calor de hidratação acumulado nos períodos de indução e aceleração das pastas, em função do teor de cimento.

Figura 4.8 - Tempo de hidratação por período de hidratação, em função do teor de cimento e tipo das pastas.

Na indução há redução de calor liberado com o aumento no teor de cimento das pastas, ou seja: cimento a/s = 0,40 (71,4%) < cimento a/s = 0,45 (69,0%) < 1:1 CH I (48,6%) < 1:1 CH III (41,8%) < 1:2 CH I (37,3%) < 1:1 CH III (31,0%), conforme a

Tabela 3.1. Este comportamento indica que a cal altera a velocidade de hidratação do C_3A e de formação da etringita, favorecendo assim maior precipitação de hidratos.

No período de aceleração o aumento de calor foi coerente com o teor crescente de cimento (Figura 4.7). Neste período há predominância de formação de C-S-H, sobretudo pela hidratação da alita (C_3S), a fase mais abundante e presente apenas no cimento. Coerente, portanto, com a bibliografia que classifica como o período de rápida precipitação de C-S-H e de portlandita (TAYLOR, 1998).

No perfil do período de desaceleração há redução do calor de hidratação com o aumento do teor de cimento, o que reflete a transição do mecanismo de hidratação de dissolução-precipitação para topoquímico, com conseqüente redução na taxa de hidratação das fases anidras e desaceleração das reações de hidratação. Na presença de cal há menor redução de hidratação do cimento (Figura 4.7).

A Figura 4.7 permite visualizar ainda uma mudança de tendência do comportamento inicial da evolução de calor nos três períodos de hidratação, devido à mudança da proporção cimento-cal de 1:1 para 1:2. A pasta 1:1 CH III comporta-se de modo diferenciado em relação às demais. Trata-se da resultante do efeito químico e físico, devido à composição da CH III ser diferente da cal CH I, principalmente pelo elevado teor de filler, que atua como nucleador para precipitação das fases hidratadas.

Como a presença de cal nas pastas altera os períodos da hidratação, a real influência da cal na hidratação do cimento está pautada no binômio calor acumulado em cada período *versus* o tempo em que cada etapa ocorre. Logo, a análise direta destes dados não representa a real contribuição da cal já que há duas variáveis atuando no sistema em análise. Desta forma, é preciso realizar a comparação dos mesmos numa mesma base de tempo, para permitir avaliar devidamente o calor liberado das pastas.

Para evidenciar a ação da cal nas variáveis tempo e calor de hidratação das pastas e interpretar sua ação na cinética de hidratação do cimento foi calculado o Índice de Variação do Calor de Hidratação (IVCH) que permite observar a variação do calor

liberado em função da presença de cal na mistura, ou seja, a variação da cinética das pastas com adição de cal em relação à cinética da pasta de cimento puro, fixada como referência (Tabela 4.5).

O IVCH foi obtido por meio da equação:

$$IVCH = \frac{CR}{CP} \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

IVCH = Índice de Variação do Calor de Hidratação;

CR = calor real, ou seja, calor total liberado no período de hidratação, em J/g de cimento;

CP = calor proporcional, em J/g de cimento.

O calor proporcional (CP) para cada pasta mista de cimento e cal (em relação à pasta de cimento) foi calculado o por meio da seguinte equação:

$$CP = \frac{CR_{PC} \times TT}{TT_{PC}} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

CP = calor proporcional, em J/g de cimento;

CR_{PC} = calor real da pasta de cimento, ou seja, calor total liberado no período de hidratação, em J/g de cimento;

TT = tempo total do respectivo período de hidratação, em h;

TT_{PC} = tempo total no período de hidratação da pasta de cimento, em h

O IVCH calculado indica, portanto, o grau de acréscimo de calor de hidratação das pastas com cal, para uma mesma quantidade de cimento e com base em um período de tempo unitário.

A cal acelerou efetivamente a hidratação do cimento nos períodos de indução e de aceleração, quando os resultados são apresentados na mesma unidade de tempo. Isso é confirmado pela análise da Figura 4.9.

Figura 4.9 - Calor acumulado no tempo para os três períodos da hidratação.

Tabela 4.5 - Parâmetros de tempo e calor de hidratação, calculados proporcionalmente para os três períodos de hidratação, tomando-se por base os valores de tempo e de calor de hidratação acumulado da pasta de cimento a/c 0,45.

Pastas	Período de indução				Período de aceleração				Período de desaceleração				Calor TOTAL acumulado (J/g de cimento)	Índice de variação de calor TOTAL acumulado em relação à pasta de cimento a/c 0,45
	Dados de ensaio		Parâmetros calculados		Dados de ensaio		Parâmetros calculados		Dados de ensaio		Parâmetros calculados			
	TT	CR	CP (1)	IVCH (2)	TT	CR	CP (1)	IVCH (2)	TT	CR	CP (1)	IVCH (2)		
Cimento a/c 0,45	2	1	1	1	18,5	60	60	1	41,75	74	74	1	135	1
1:1 CH I	2,75	10	1,375	7,27	12,75	48	41,35	1,16	49,5	97	87,74	1,11	155	1,15
1:1 CH III	3	5	1,50	3,33	9,5	52	30,81	1,69	50	112	88,62	1,26	169	1,25
1:2 CH I	6,25	30	3,125	9,60	4,25	26	13,78	1,89	51,5	88	91,28	0,96	144	1,07
1:2 CH III	6,75	38	3,375	11,26	3,25	22	10,54	2,09	52	116	92,17	1,26	176	1,30

TT = Tempo total (em h); CR = Calor real (em J/g de cimento); CP = Calor proporcional (em J/g de cimento); IVCH = Índice de Variação do Calor de Hidratação.

(1) Calor proporcional calculado em relação ao respectivo período de hidratação da pasta de cimento com relação a/c = 0,45; (2) Indica o acréscimo de calor da pasta com cal, calculado em relação ao respectivo período de hidratação da pasta de cimento com relação a/c = 0,45.

Quanto ao período de indução, o fenômeno de aceleração na hidratação do cimento devido à presença de cal pode ser observado pelo aumento expressivo do calor acumulado de 01 J/g (pasta de cimento a/c 0,45) para 10 J/g (pasta 1:1 CH I) e para 30 J/g (pasta 1:2 CH I), quando se incorporou a cal CH I ao cimento. O fenômeno é diferenciado em presença de cal CH III, pois o calor acumulado passou de 01 J/g (pasta de cimento a/c 0,45) para 05 J/g (pasta 1:1 CH III) e pulou para 38 J/g (pasta 1:2 CH III). Estes dados indicam que a cal parece apresentar propriedade aditiva ao ser incorporada na matriz cimentícia.

As reações químicas de hidratação das principais fases anidras do cimento estão representadas no Capítulo 2. Logo a seguir à adição de água, alguns dos sulfatos alcalinos do clínquer e gipsita entram em solução e dão origem a uma suspensão alcalina rica em sulfatos, sódio e potássio. Inicia-se a formação de etringita (fase AFt), uma vez que o C_3A , a fase mais reativa, começa a reagir logo em presença da gipsita, até atingir um nível máximo no decorrer das primeiras idades de hidratação.

Os silicatos C_3S e C_2S têm um papel dominante nas características de endurecimento da pasta. Ambos formam C-S-H e portlandita, mas o C_3S é o mais reativo dos silicatos constituintes do clínquer.

A conversão da fase AFt para fase AFm, com redução progressiva do teor de etringita na pasta, se dá no período de desaceleração com aumento de calor liberado (TAYLOR, 1998).

A perda de consistência e o tempo de pega da pasta de cimento estão diretamente ligados às reações envolvendo os aluminatos (PAULON, 2005).

A este conjunto de fenômenos característicos que constituem a hidratação do cimento, ao se agregar cal hidratada que ainda contem filler carbonático no meio, há que se considerar dois efeitos básicos: um é que a incorporação da cal no meio significou abundante e imediata disponibilidade de portlandita suplementar e que atuou acelerando a precipitação das fases hidratadas do cimento, independente do tipo de cal; e o outro é o ação ou efeito físico do filler que induziu a precipitação dos hidratos do cimento pela formação de novos pontos de nucleação de precipitação de

C-S-H. Estes dois efeitos atuam paralelamente no sistema e favorecem a hidratação do cimento.

A ação do filler é notória ao se comparar os teores de material carbonático presente nas duas cales e no cimento (Tabela 3.12). A cal CH III tem 28,9% de filler carbonático enquanto na cal CH I, 10,0% e no cimento, 12,4%. Estes teores justificam a aceleração ainda maior da hidratação do cimento nas pastas com cal CH III, embora forneça um teor inferior de Ca(OH)_2 para o meio em relação à cal CH I. Este efeito é muito evidente no período de indução e no período de aceleração (Tabela 4.4).

4.4 Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

Enquanto os perfis das curvas de liberação de calor retratam a cinética de hidratação, a termogravimetria permite analisar o desenvolvimento da hidratação do cimento por quantificação dos compostos hidratados formados.

Para interromper a hidratação do cimento nas primeiras idades e caracterizar o material em função do tempo de reação, tem-se aplicado algumas técnicas específicas: imersão em solventes orgânicos e secagem a vácuo (ANTIOHOS et al., 2007; KRIZAN et al., 1997); secagem da amostra a 105°C por 1h (SINGH; BHATTACHARJEE; SHUKLA, 1995) e secagem a 105°C por 24h (YE et al., 2007); moagem em meio cetônico (YILMAZ; OLGUN, 2007); congelamento em nitrogênio líquido, seguido de liofilização (HOPPE FILHO; CINCOTTO, 2007).

A utilização de um solvente orgânico interfere no resultado de termogravimetria (TAYLOR, 1998), enquanto o aquecimento acima de 50°C decompõe parcialmente o C-S-H (HOPPE FILHO; CINCOTTO, 2007). Neste estudo então, optou-se por interromper a hidratação por congelamento em nitrogênio líquido, seguido de liofilização da amostra.

4.4.1 Preparação das pastas e execução dos ensaios

A preparação das pastas e o procedimento de execução do ensaio estão detalhados a seguir.

4.4.1.1 *Preparação das pastas*

- Pesar os materiais pulverizados e transferir a para a cuba da argamassadeira orbital marca Contenco, conforme especificado na NBR NM 43/03;
- Adicionar a água sobre o material pulverizado (cimento ou cimento e cal hidratada) (Figura 4.10- a). Manter em repouso por 30 segundos;
- Agitar a mistura por 90 segundos na velocidade 1 (baixa) (Figura 4.10- b);
- Limpar as laterais internas da cuba da argamassadeira, com espátula apropriada para confinar o material no fundo da cuba (20 segundos);
- Agitar a mistura por 90 segundos na velocidade 2 (alta);
- Transferir a pasta para um recipiente de polietileno (Figura 4.10- c) e tampá-lo. Encher com pasta até no máximo $\frac{3}{4}$ do volume disponível do recipiente plástico, porque ocorre aumento de volume da pasta na etapa de congelamento.
- Manter as amostras de pasta em ambiente de laboratório, sob rotação de 12 rpm (Figura 4.10 - d), para evitar segregação da amostra até a idade de interromper a hidratação por criogenia. As amostras de 28 dias foram mantidas sob rotação somente até 48h;
- Nas idades de 15 min, 30 min; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12, 24, 48 horas e 28 dias congelar as pastas introduzindo-as tampadas em nitrogênio líquido (a cerca de -180°C) por aproximadamente três minutos, com auxílio de uma tenaz (Figura 4.10 - e).
- Acondicionar as amostras congeladas em freezer, à temperatura aproximada de -30°C . Neste estudo, as pastas permaneceram acondicionadas no freezer, no próprio molde de polietileno, por tempo máximo de 35 dias, suficiente para dispor do grupo de todas as amostras para liofilização conjunta;
- Liofilizar¹ as amostras de pasta durante 52 horas para retirar a água livre e a água de adsorção dos hidratos formados. Este período foi suficiente para atingir o estágio de vácuo máximo do liofilizador por aproximadamente três horas. O período prolongado de liofilização se justifica pela quantidade de cada amostra, entre 30g e 40g, com volume aparente elevado para esta

¹ Na liofilização ocorre a secagem ou remoção da água presente na amostra no estado sólido por meio da aplicação de alto vácuo, quando há sublimação do gelo contido na amostra.

operação laboratorial. Empregou-se o liofilizador Terroni Fauvel LC 1500 (Figura 4.10 - f) do Laboratório de Microestrutura da Poli Civil;

- Após a liofilização, as amostras foram mantidas em dessecador com sílica gel para evitar a absorção de umidade e cal sodada para evitar carbonatação (Figura 4.10 - g);

4.4.1.2 Execução de ensaio

- Tomar uma porção aproximada de 1/3 da amostra liofilizada, separar manualmente, homogeneizar por moagem (Figura 4.10 - h), em almofariz de porcelana, até passante totalmente em peneira ABNT nº 100 (abertura de malha de 150 μm)². (Figura 4.10 - i);
- Executar toda a preparação da amostra em câmara seca para se evitar a hidratação no manuseio do material;
- Manter as amostras em dessecador com sílica gel durante o tempo de execução do conjunto dos ensaios. Neste estudo, a realização dos ensaios termogravimétricos demandou cerca de dois meses.
- Executar o ensaio de TG/DTG, empregando-se a termobalança analítica, modelo STA 409 PG da Netzsch (Figura 3.8) pertencente ao Laboratório de Microestrutura da Poli Civil;
- Parâmetros específicos para execução dos ensaios termogravimétricos, em função do tipo de equipamento e do material a ser ensaiado: massa aproximada de amostra 1,0g; cadinho de alumina, com massa aproximada de 2,5 g e volume aproximado de 3,4 mL; gás de arraste nitrogênio (N_2), com vazão de 60 mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C;
- Ensaçou-se uma única amostra por idade para cada tipo de pasta, dado ao baixo coeficiente de variação que caracteriza a técnica, ou seja, 0,5%, conforme indicado por Betioli (2007), que realizou ensaios no mesmo equipamento em 2007.

² Preliminarmente foram ensaiadas as frações de pastas de cimento retidas entre as peneiras ABNT nº 100 (150 μm) e nº 200 (75 μm), conforme indicado por Betioli, (2007), obtendo-se termogramas semelhantes para amostra totalmente passante em peneira ABNT nº 100 (150 μm). Neste estudo, devido à tendência de aglomeração dos sólidos das pastas mistas pela presença de cal, adotou-se a granulometria passante totalmente em peneira ABNT nº 100, independente do tipo de pasta.

Figura 4.10 – Etapas de preparação de pastas liofilizadas para ensaio de termogravimetria

4.4.2 Resultados de ensaio

O Apêndice B apresenta a série completa de curvas TG/DTG referentes às cinco pastas estudadas, com indicação das perdas de massa para cada evento térmico considerado. As Tabela 4.6, Tabela 4.7, Tabela 4.8, Tabela 4.9 e Tabela 4.10 apresentam os percentuais das espécies químicas das pastas, obtidos a partir das curvas TG/DTG. Cabe registrar que nestas tabelas são indicadas diferentes

faixas de temperatura para eventos térmicos semelhantes, uma vez que são registradas as temperaturas mínima e máxima que correspondem ao início e fim do evento térmico para o mesmo conjunto de pastas de diferentes tempos de hidratação, e que variam para cada tipo de pasta. Os dados de perdas de massa foram recalculados na base de não volátil, considerando-se o resíduo fixo das curvas TG/DTG e, a seguir, a estequiometria das reações químicas envolvidas na decomposição térmica da amostra.

Tabela 4.6 - Espécies químicas da pasta de cimento, determinadas a partir das curvas TG/DTG.

Identificação em função do tempo de hidratação		Espécies químicas (%)				Perda de massa parcial	Perda de massa total
		H ₂ O combinada	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃		
		Faixas de temperatura (°C)				30-600	30-1000
		30-415	350-455	385-600	490-1000		
Pasta de cimento	15 min	1,04	0	0,35	13,10	1,05	6,44
	30 min	1,06	0	0,31	13,57	1,06	6,63
	1 h	1,08	0	0,31	12,67	1,08	6,30
	2 h	1,09	0	0,35	12,54	1,10	6,27
	3 h	1,07	0	0,40	13,67	1,09	6,70
	4 h	1,15	0	0,49	13,89	1,18	6,87
	5 h	1,23	0	0,66	13,96	1,29	7,00
	6 h	1,31	0	0,84	13,49	1,41	6,93
	12 h	2,14	0	2,65	14,39	2,55	8,35
	24 h	4,87	1,65	7,88	13,90	6,43	11,82
	48 h	7,13	2,38	10,58	14,70	8,93	14,46
	28 dias	17,06	6,48	14,19	15,25	17,42	22,61

Até 6h a perda de massa é constante devido à formação inicial de etringita, C-S-H e aluminatos. O C₃S reage lentamente somente se detectando a formação mais intensa de portlandita [Ca(OH)₂] às 12h, já no período de aceleração de reação. O carbonato de cálcio (CaCO₃) varia muito pouco, representando o aumento da carbonatação inevitável da amostra até 28 dias. As mesmas conclusões são obtidas para as misturas com cal.

Tabela 4.7 - Espécies químicas da pasta 1:1 CH I, determinadas a partir das curvas TG/DTG.

Identificação em função do tempo de hidratação		Espécies químicas (%)				Perda de massa parcial	Perda de massa total
		H ₂ O combinada	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃		
		Faixas de temperatura (°C)					
		30-350	320-435	370-600	570-1000	30-600	30-1000
Pasta 1:1 CH I	15 min	1,13	0,26	26,60	15,41	6,71	12,63
	30 min	1,11	0,30	27,03	15,28	6,79	12,66
	1 h	1,21	0,33	26,95	14,77	6,88	12,56
	2 h	1,20	0,44	27,09	15,03	6,92	12,69
	3 h	1,27	0,59	27,23	15,16	7,04	12,85
	4 h	1,40	0,67	27,25	14,54	7,18	12,76
	5 h	1,49	0,74	27,25	14,68	7,35	12,97
	6 h	1,64	0,93	28,10	14,70	7,60	13,21
	12 h	3,04	1,72	31,39	14,97	9,51	15,10
	24 h	4,44	2,02	32,85	16,44	10,85	16,86
	48 h	6,27	2,91	34,13	17,00	12,58	18,66
	28 dias	13,17	5,78	35,78	17,63	18,00	23,90

Tabela 4.8 - Espécies químicas da pasta 1:1 CH III, determinadas a partir das curvas TG/DTG.

Identificação em função do tempo de hidratação		Espécies químicas (%)				Perda de massa parcial	Perda de massa total
		H ₂ O combinada	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃		
		Faixas de temperatura (°C)					
		30-330	290-445	417-600	560-1000	30-600	30-1000
Pasta 1:1 CH III	15 min	1,17	11,75	12,21	21,92	6,57	15,42
	30 min	1,19	11,83	12,12	21,09	6,61	15,15
	1 h	1,16	12,03	12,37	22,00	6,66	15,53
	2 h	1,15	12,12	12,62	22,04	6,72	15,60
	3 h	1,28	12,18	12,99	22,01	6,91	15,76
	4 h	1,28	12,16	12,92	21,70	6,90	15,64
	5 h	1,45	12,50	13,38	22,17	7,19	16,07
	6 h	1,50	12,51	13,34	22,34	7,22	16,16
	12 h	2,50	13,54	15,76	21,67	8,70	17,26
	24 h	3,60	13,84	17,33	22,49	9,84	18,58
	48 h	5,05	14,89	19,43	22,95	11,47	20,21
	28 dias	11,96	18,15	21,64	22,38	17,10	25,10

Tabela 4.9 - Espécies químicas da pasta 1:2 CH I, determinadas a partir das curvas TG/DTG.

Identificação em função do tempo de hidratação		Espécies químicas (%)				Perda de massa parcial	Perda de massa total
		H ₂ O combinada	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃		
		Faixas de temperatura (°C)					
		30-350	310-430	370-620	600-1000	30-620	30-1000
Pasta 1:2 CH I	15 min	1,11	0,38	43,65	15,00	10,00	15,57
	30 min	1,20	0,42	43,61	15,44	10,05	15,77
	1 h	1,21	0,46	43,90	15,51	10,12	15,86
	2 h	1,39	0,58	44,01	15,35	10,31	15,98
	3 h	1,47	0,73	44,20	15,51	10,43	16,15
	4 h	1,54	0,89	44,40	15,48	10,56	16,26
	5 h	1,71	1,08	44,23	15,50	10,70	16,40
	6 h	1,81	1,36	44,31	15,56	10,85	16,56
	12 h	2,83	1,72	47,42	14,10	12,30	17,42
	24 h	3,47	2,30	47,14	16,04	12,75	18,50
	48 h	4,89	2,83	48,10	17,02	13,97	19,96
	28 dias	11,53	5,11	49,75	16,89	19,00	24,60

Tabela 4.10 - Espécies químicas da pasta 1:2 CH III, determinadas a partir das curvas TG/DTG.

Identificação em função do tempo de hidratação		Espécies químicas (%)				Perda de massa parcial	Perda de massa total
		H ₂ O combinada	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃		
		Faixas de temperatura (°C)					
		30-320	290-446	426-590	570-1000	30-590	30-1000
Pasta 1:2 CH III	15 min	1,14	17,31	17,88	26,58	8,77	19,04
	30 min	1,26	17,35	17,36	27,16	8,76	19,23
	1 h	1,28	17,31	17,77	26,95	8,84	19,23
	2 h	1,31	17,41	18,14	26,84	8,96	19,30
	3 h	1,37	17,43	18,04	25,96	9,02	19,05
	4 h	1,46	17,71	18,06	26,64	9,13	19,38
	5 h	1,54	17,87	18,41	26,83	9,28	19,58
	6 h	1,59	17,90	18,55	26,42	9,36	19,51
	12 h	2,52	19,08	20,39	27,45	10,57	20,93
	24 h	3,12	19,55	21,28	27,39	11,25	21,51
	48 h	4,24	20,17	22,28	27,43	12,32	22,47
	28 dias	8,94	23,43	23,66	27,50	16,24	25,96

4.4.3 Discussão dos resultados

A evolução da hidratação gera um crescente aumento de portlandita e de água combinada à medida que as fases anidras C₃A, C₃S, C₂S e C₄AF vão se hidratando, nesta seqüência preferencial aproximada, até atingir o equilíbrio de formação em que o teor de portlandita no meio praticamente se estabiliza em longas idades. Para visualizar a influência da cal na cinética até os 28 dias de hidratação a

Figura 4.11, Figura 4.12, Figura 4.13, e Figura 4.14 apresentam os gráficos de incrementos de água combinada, portlandita e calcita presentes nas cinco pastas estudadas, expressos por grama de cimento.

Figura 4.11 - Evolução do teor de água combinada presente nas pastas em função do tempo de hidratação.

Figura 4.12 - Evolução do teor de água combinada presente nas pastas em função do tempo de hidratação. Ampliação da área selecionada da Figura 4.11.

As pastas com cal possuem teor de água combinada mais elevado que a pasta de cimento, como observado a partir de uma hora de hidratação (Figura 4.11 e Figura 4.12); há aumento da taxa de reação até vinte e quatro horas, que praticamente compreende os períodos de indução e aceleração, passando a ter nas horas seguintes um comportamento linear no qual as pastas com cal produziram sistematicamente maior teor de água combinada. Em idades mais avançadas essa água combinada é, em grande parte, de constituição do C-S-H (TAYLOR, 1998).

A Figura 4.13 mostra que houve decréscimo no teor de portlandita na presença de cal.

Figura 4.13 - Evolução do teor de portlandita presente nas pastas.

Os dados evidenciam que há incremento ou aceleração do grau de hidratação da fase C_3A , a qual não está vinculada à formação de portlandita.

A diferença de comportamento foi mais acentuada entre seis e vinte e quatro horas, onde se situa o tempo de pega e cujo fenômeno está vinculado à fase AFt . Evidencia-se assim, a influência da cal como acelerador da reação de formação da fase AFt .

A formação crescente de portlandita nas pastas está vinculada ao C-S-H, que é o responsável pelo maior ganho de resistência à compressão axial, como será abordado mais adiante e ilustrado na Figura 4.32.

Não há evidências de consumo de filler carbonático durante o período de hidratação, com formação de carboaluminato de cálcio, gerado a partir de reação do filler com o aluminato de cálcio (Figura 4.14). Efetivamente, os dados de DRX, que serão apresentados a seguir (Apêndice C), também não permitem identificar a formação de carboaluminato de cálcio nas pastas. Assim, verifica-se que o filler atua essencialmente como nucleador na formação das fases hidratadas do cimento.

Figura 4.14 - Evolução do teor de calcita presente nas pastas.

4.5 Difratometria de raios X (DRX)

Por meio da difratometria de raios X (DRX) foi acompanhada a hidratação da pasta de cimento puro e de duas pastas mistas na proporção 1:1, em volume, de cimento com cal CH I e de cimento com cal CH III, com o objetivo de acompanhar ao longo das primeiras horas a formação dos compostos hidratados do cimento por influência da cal e confrontar com os dados da TG/DTG.

Há dois fatores limitantes da técnica, ou seja, identificam-se apenas os compostos cristalinos e em teores presentes, aproximadamente acima de 2%.

Considerando-se, portanto, estes parâmetros e as reações químicas características da hidratação do cimento (item 2.2), definiu-se focar os ensaios para acompanhar a evolução dos compostos mais favoráveis, isto é:

- A geração de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e da etringita (fase AFt);
- O consumo da alita e da gipsita.

A identificação das fases cristalinas por DRX é uma ferramenta aplicada com frequência em estudos de hidratação de cimento no material pulverizado, após a interrupção da hidratação da amostra nas diversas idades. Porém, neste estudo, empregou-se uma técnica pioneira, isto é, aplicar difratometria de raios X em pasta recém preparada, no estado fluído, repetindo-se o ensaio na mesma amostra, periódica e seqüencialmente, durante as primeiras horas de hidratação.

A técnica de difratometria de raios X na amostra ainda no estado fresco foi aplicada precedentemente como estudo piloto por Scrivener et al. (2004) e alguns detalhes complementares foram apresentados por Feldman et al. (2007) no âmbito do XII ICCG realizado em Montreal em junho de 2007, como uma nova ferramenta para o estudo de hidratação do cimento. O ajuste de alguns parâmetros de ensaio que estimularam a sua consolidação neste estudo resultou das discussões havidas durante esse Congresso.

4.5.1 Parâmetros pré-definidos para o ensaio

A aplicação desta técnica exigiu um aporte considerável de horas de uso do difratômetro, e sendo assim, nesta etapa foram estudadas somente as pastas de cimento e de cimento-cal na proporção em volume 1:1.

O tempo total de ensaio ou de coleta de DRX foi definido a partir dos dados de calor de hidratação e de tempo de pega das respectivas pastas. Dessa forma, serão caracterizados por DRX basicamente os períodos de indução e de aceleração, compreendendo-se os tempos de início e de fim de pega das pastas estudadas. Assim, o tempo total de ensaio da pasta de cimento foi 18h e das pastas 1:1 CH I e 1:1 CH III 14h e 11h30min, respectivamente (item 4.4.1).

As pastas de cimento e de cimento-cal 1:1 CH I e 1:1 CH III foram preparadas fixando-se a relação $a/s = 0,45$, obtendo-se viscosidades adequadas para o confinamento das pastas no porta-amostra do difratômetro. O parâmetro água/sólido 0,5 foi adotado em estudos de hidratação do cimento com adições minerais de elevada área específica, que demandaram volume maior de água. São exemplos: pastas de cinza volante com cal virgem (ANTIOHOS et al., 2007) e pastas de cimento com adição de diversos materiais residuais (SINGH; BHATTACHARJEE; SHUKLA, 1995).

Os espectros de difração são obtidos consecutivamente numa mesma pasta em hidratação, eliminando-se, portanto, efeitos de homogeneização, amostragem, manuseio, condições de operação do equipamento, entre outros possíveis fatores interferentes quando se trabalha com amostras distintas. As intensidades relativas dos picos foram tomadas como medida semi-quantitativa das espécies químicas presentes nas pastas, e a sua variação ao longo do tempo como expressão da evolução da reação e interação cimento-cal.

4.5.2 Execução dos ensaios

Os parâmetros de funcionamento do difratômetro foram previamente fixados por meio de uma rotina de operações que permitiu o seu funcionamento automático no tempo de ensaio pré-determinado. Os ensaios foram executados no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, em difratômetro de raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert Pro, provido do detector X'Celerator (Figura 3.4).

As pastas foram fixadas no porta-amostra em um período aproximado de dez minutos após a mistura da água ao material pulverizado. O período aproximado de ensaio foi igualmente de 10 minutos, para uma varredura de $5^{\circ}2\theta$ até $55^{\circ}2\theta$. As condições instrumentais para a coleta dos difratogramas estão apresentadas na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Condições instrumentais para a coleta dos difratogramas.

Componentes da coleta	Características
Radiação	CuK α ($\lambda = 1,54186\text{\AA}$)
Tubo	foco longo fino (LFF)
Ângulo de take off	6°
Voltagem no tubo	45 kV
Corrente no tubo	40 mA
Spencer	2 revoluções/ s
Fenda Soller	0,04 rad
Fenda de divergência	1/2°
Fenda de espalhamento	1°
Ângulo inicial ($^{\circ}2\theta$)	5,0
Ângulo final ($^{\circ}2\theta$)	55,0
Tempo/ passo angular (s)	10 (anidros) / 70 (hidratados)
Passo angular ($^{\circ}2\theta$)	0,017

As pastas foram preparadas e homogeneizadas manualmente de acordo com o seguinte procedimento:

- Pesar o material pulverizado (cimento ou cal hidratada), de acordo com o indicado na Tabela 4.12 e Figura 4.15 - a;
- Transferir o material pulverizado para um pequeno saco plástico e acrescentar a água (Figura 4.15 - b);
- Homogeneizar manualmente a mistura por aproximadamente dois minutos, desfazendo-se os grumos formados (Figura 4.15 - c);
- Transferir a pasta para o porta-amostra e rasar com auxílio de uma espátula (Figura 4.15 - d);
- Aplicar um filme plástico transparente tipo Kapton™ para vedar a superfície exposta da pasta acondicionada no porta-amostra de forma a prevenir a perda de água por evaporação e a carbonatação (Figura 4.15 - e). Em prévia caracterização por DRX, este tipo de filme plástico empregado não apresentou raios de difração coincidentes com principais picos dos aglomerantes anidros e dos produtos de hidratação do cimento, possibilitando dessa forma o seu emprego no estudo;
 - Fixar o porta-amostra no difratômetro (Figura 3.4) e iniciar o ensaio, de acordo uma programação de ensaios pré-definida e intermitente;

A Tabela 4.12 apresenta os parâmetros de composição das pastas estudadas por DRX, com indicação das quantidades de materiais efetivamente empregados.

Tabela 4.12 – Parâmetros de composição das pastas para DRX.

Pastas (em volume)	Quantidade de material (g)				a/aglo	a/c
	Cimento	Cal CH I	Cal CH III	Água		
1:0 Cimento	20	-	-	09	0,45	0,45
1:1 CH I	17,6	7,4	-	11,3		0,64
1:1 CH III	15,2	-	9,8	11,3		0,74

a - Pesagem do material pulverizado.	b - Transferência do material para um pequeno saco plástico e adição da água.

c - Homogeneização manual da pasta.	d - Transferência da pasta para o porta-amostra.

e - Vedação da pasta no porta-amostra com filme plástico.	

Figura 4.15 – Preparação de pastas para ensaio de DRX.

As leituras foram mais freqüentes nos primeiros tempos de hidratação, espaçando-se na seqüência. O tempo total de ensaio de DRX foi distinto para cada

uma das três pastas ensaiadas, pois foi fixado para cobrir o tempo de pega das pastas (Tabela 4.1), e os períodos de pré-indução, indução e aceleração das respectivas pastas, obtidos no ensaio de calor de hidratação (Tabela 4.4). Os tempos de ensaios, portanto, permitiram caracterizar as pastas no estado fresco.

Na Tabela 4.13 tem-se os tempos de início de coleta de DRX, contados a partir do momento da adição da água no material pulverizado. O tempo de coleta ou de varredura da amostra foi de aproximadamente 10 minutos.

Tabela 4.13 – Tempos de início de coleta de DRX contados a partir da adição da água no material pulverizado, por tipo de pasta.

Tempos de início de coleta, por tipo de pasta (*)					
Pasta de cimento		Pasta 1:1 CH I		Pasta 1:1 CH III	
Em horas	Em minutos	Em horas	Em minutos	Em horas	Em minutos
Tzero (**)	15	Tzero (**)	25	Tzero (**)	25
0,25	25	0,5	55	0,5	55
0,5	40	1	85	1	85
1	80	1,5	115	1,5	115
1,5	100	2	145	2	145
2	130	3	205	2,45	190
3	190	4	265	3,5	235
4	250	5	325	4,5	295
5	310	6	385	5,5	355
6	370	7	445	6,5	415
7	430	8	505	7,5	475
8	490	9	565	8,5	535
9	550	10	625	9,5	595
10	610	11	685	10,5	655
11	670	12	745	11,5	715
12	730	13	805	-	-
13	790	14	865	-	-
14	850	-	-	-	-
15	910	-	-	-	-
16	970	-	-	-	-
17	1030	-	-	-	-
18	1090	-	-	-	-

(*) Os termos *tempo de início de coleta* de DRX e *tempo de hidratação* das pastas são adotados aqui como termos sinônimos, por se considerar que a hidratação do cimento inicia-se imediatamente ao contato do cimento com a água.

(**) Notação adotada para indicar o início da primeira coleta de dados, que corresponde a um respectivo valor em minuto, contado a partir da adição da água ao material anidro pulverizado.

Ao término dos ensaios verificou-se que a superfície da amostra coberta com o filme de plástico fino se manteve visivelmente plana, tal como no início dos ensaios. A amostra mantendo-se plana indicou que não ocorreu significativa perda de água para o meio ambiente. Ao mesmo tempo propiciou que os picos de difração não sofressem deslocamentos durante a coleta, a permitir aos diferentes difratogramas serem comparáveis entre si. As fotografias apresentadas na Figura

4.16 mostram (a) amostra preparada para o ensaio com filme de plástico sobre a superfície, após 18h de moldagem e (b) uma amostra preparada para o ensaio, mas sem a cobertura com o filme de plástico, após 18h de moldagem.

Observa-se que na amostra sem a película de plástico houve uma retração pronunciada da pasta de cimento com surgimento de fissuras de retração (gretas de contração), enquanto na amostra coberta com plástico a superfície se manteve plana, visualmente com o mesmo volume inicial, comprovando a eficácia do procedimento adotado para este tipo de ensaio.

4.5.3 Discussão dos resultados

O Apêndice C apresenta a série completa de difratogramas para as três pastas estudadas e resume em três tabelas as espécies identificadas para cada uma das pastas, de acordo com o tempo de hidratação.

Para se analisar o consumo da gipsita e formação da etringita, foram escolhidos os picos principais por não existir interferência de outras espécies químicas, enquanto por essa razão foi necessário escolher um pico secundário para análise do consumo de alita e formação da portlandita. O mesmo critério foi adotado para as pastas mistas.

No Apêndice C (Tabela C 4) são apresentados os três picos com as maiores intensidades, dos compostos selecionados da pasta de cimento: alita, gipsita, portlandita e etringita.

A Figura 4.17 apresenta os difratogramas da alita e gipsita com os dados de contagem dos picos selecionados para as pastas de cimento no estado fresco ao longo do tempo de reação. Verifica-se com a hidratação, que as duas espécies químicas presentes no cimento anidro são consumidas ao longo do tempo.

Figura 4.17 - Pasta de cimento: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da alita ($51,8^\circ$) e da gipsita ($11,8^\circ$) ilustrando a evolução do seu consumo até 18h.

A Figura 4.18 apresenta a evolução da formação da etringita e da portlandita com os dados de contagem dos picos selecionados.

Figura 4.18 - Pasta de cimento: dados de contagens dos picos selecionados da etringita ($9,25^\circ$) e da portlandita (18°) ilustrando a sua formação até 18h de hidratação.

A Figura 4.19 sintetiza a evolução dos dados de contagem dos compostos medidos nos picos seleccionados ao longo do tempo de hidratação para a pasta de cimento.

Figura 4.19 - Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta de cimento nas idades iniciais de hidratação.

A formação de etringita (fase AFt) já se inicia nos primeiros minutos, consumindo a gipsita disponível, e pode ser confirmado pela dependência inversa (Figura 4.20a) entre os valores de contagens desses compostos. Assim também, a formação de portlandita só se inicia, após 200 minutos aproximadamente (~3 horas) quando a alita (C_3S) passa a ser consumida na reação, o que também pode ser confirmado por dependência inversa (Figura 4.20b).

Figura 4.20 - Correlações entre as contagens dos compostos gipsita x etringita (a) e alita x portlandita (b) para a pasta de cimento.

No Apêndice C (Tabela C 5) são apresentados os três picos com as maiores intensidades, dos compostos selecionados da pasta 1:1 CH I: alita, gipsita, portlandita e etringita.

A Figura 4.21 apresenta os difratogramas da alita e da gipsita com os dados de contagem dos picos selecionados para a pasta 1:1 CH I no estado fresco ao longo de 14 horas de hidratação. O fenômeno é semelhante ao da pasta de cimento, portanto, ocorre consumo desses compostos do cimento anidro, assim como o aumento da etringita e da portlandita ao longo do período de hidratação, como apresentado pela contagem dos picos selecionados (Figura 4.22).

Figura 4.21 - Pasta 1:1 CH I: dados de contagem dos picos seleccionados nos difratogramas da alita (51,8°) e da gipsita (11,6°) ilustrando a evolução do seu consumo até 14h.

Figura 4.22 - Pasta 1:1 CH I: dados de contagem dos picos seleccionados nos difratogramas da etringita (9,0°) e da portlandita (18,0°) ilustrando a evolução do seu consumo até 14h.

A Figura 4.23 sintetiza a evolução dos dados de contagem dos compostos nos picos seleccionados ao longo do tempo de hidratação para a pasta 1:1 CH I. Ocorre também o incremento de etringita, ao longo do tempo, em função da decomposição da gipsita. Os dados indicam que a formação de portlandita se inicia nos primeiros minutos, apesar da decomposição da alita começar somente após 400 minutos aproximadamente (~ 7 horas). É possível que o grau de cristalinidade dos hidratos formados influencie a sua detecção por DRX.

As correlações entre as contagens estão apresentadas na Figura 4.24, que ilustra a dependência entre as espécies químicas com a evolução da hidratação.

Figura 4.23 - Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta 1:1 CH I nos diferentes tempos de hidratação.

Figura 4.24 - Correlações entre as contagens dos compostos para a pasta 1:1 CH I – gipsita *versus* etringita (a) e alita *versus* portlandita (b).

No Apêndice C (Tabela C 6) são apresentados os três picos com as maiores intensidades, dos compostos selecionados da pasta 1:1 CH III: alita, gipsita, portlandita e etringita. A análise foi realizada nos mesmos picos da pasta de cimento e pasta 1:1 CH I.

A Figura 4.25 apresenta os difratogramas da alita e gipsita com os dados de contagem dos picos selecionados para as pastas 1:1 CH III no estado fresco ao

longo de 11h30min de hidratação. O fenômeno da hidratação é semelhante ao da pasta de cimento e da pasta 1:1 CH I, mantendo-se o consumo dos compostos alita e gipsita do cimento, assim como a formação de etringita e de portlandita ao longo do tempo, como apresentado nos respectivos difratogramas dos picos selecionados (Figura 4.26).

Figura 4.25 - Pasta 1:1 CH III: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da alita ($51,6^\circ$) e da gipsita ($11,6^\circ$) ilustrando a evolução do seu consumo até 11h30min.

Figura 4.26 - Pasta 1:1 CH III: dados de contagem dos picos selecionados nos difratogramas da etringita ($9,0^\circ$) e da portlandita ($18,0^\circ$) ilustrando a evolução do seu consumo até 11h30min.

A Figura 4.27 sintetiza a evolução dos dados de contagem das espécies químicas nos picos selecionados ao longo do tempo de hidratação para as pasta 1:1 CH III.

Figura 4.27 - Evolução dos dados de contagem dos compostos principais da pasta 1:1 CH III nos diferentes tempos de hidratação.

Os mesmos fenômenos de hidratação da pasta 1:1 CH I são observados. O incremento da etringita também é função da decomposição da gipsita, assim como a formação da portlandita já se inicia nos primeiros minutos, apesar de se observar a decomposição da alita após 200 minutos aproximadamente (~3 horas). A correlação entre os pares de compostos indica que há também correlação na ocorrência entre os mesmos no sistema (Figura 4.28).

Figura 4.28 - Correlações entre as contagens dos compostos para a pasta 1:1 CH III – gipsita *versus* etringita (a) e alita *versus* portlandita (b).

Considerando-se que os picos selecionados nas análises são os mesmos para todas as pastas; que não existe sobreposição de picos selecionados dos compostos principais e que não existe influência significativa dos compostos secundários que se sobrepõem nesses picos selecionados, pode então ser realizada uma análise comparativa da influência da cal na hidratação do cimento entre as contagens das três pastas.

A Figura 4.29 apresenta a evolução dos dados de contagem dos compostos alita e gipsita nos picos selecionados ao longo do tempo de hidratação para as três pastas estudadas, em caráter ilustrativo.

Figura 4.29 - Evolução da contagem da alita (a) e gipsita (b) nas três pastas.

A cinética de decomposição da alita e da gipsita não sofre influência devido à presença da cal, mas a pasta 1:1 CH III possui quantidade relativa de alita e gipsita inferior às demais pastas.

A evolução dos dados de contagem dos compostos etringita e portlandita nos picos selecionados, ao longo do tempo de hidratação, para as três pastas é apresentada na Figura 4.30.

A curva de formação da etringita ao longo da hidratação é semelhante para as três pastas. A curva de formação da portlandita, no entanto, é diferente na presença

de cal, não possuindo um patamar constante como o da pasta de cimento nas primeiras duas horas.

Comparando-se as contagens de etringita das pastas mistas em relação à pasta de cimento, verifica-se que a pasta 1:1 CH I possui quantidades relativas de etringita inferior. Com relação à pasta 1:1 CH III, a quantidade de etringita é superior nas primeiras idades da hidratação, mas inferior nas idades mais avançadas.

As quantidades relativas de portlandita da pasta de cimento são sempre inferiores às das duas pastas mistas 1:1 CH I e 1:1 CH III. Esse fenômeno ocorre devido à incorporação de hidróxido de cálcio da constituição da cal.

(a) Etringita (b) Portlandita
 Figura 4.30 - Evolução da contagem da etringita (a) e portlandita (b) nas três pastas.

A taxa de decomposição da alita ou formação da portlandita praticamente não se altera na presença de cal, sendo apenas resultado de um aumento sistemático da portlandita, conforme apresentado na Figura 4.31. A portlandita da cal não interfere nestes valores porque são relativos, ou seja, trata-se da portlandita formada na hidratação do cimento.

Figura 4.31 - Contagens de alita x portlandita para as três pastas.

4.6 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão axial foram executados no Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT. No Apêndice D encontram-se o detalhamento do procedimento de ensaios e os resultados dos ensaios. A Figura 4.32 apresenta o desenvolvimento de resistência à compressão das pastas, por tempo de hidratação, com indicação do desvio padrão das medidas.

Figura 4.32 - Resistência à compressão das pastas, por tempo de hidratação.

A incorporação crescente de cal reflete-se em redução proporcional de resistência mecânica (Figura 4.32), uma vez que teor de cimento é o responsável por esta propriedade (Figura 4.33), propriedade vinculada à formação de C-S-H.

Figura 4.33 - Resistência à compressão aos 28 dias em função do teor de cimento nas pastas.

Ao se estudar o efeito da cal na resistência mecânica, foi observado que varia com a proporção de mistura, quando em pasta de cimento branco e cal hidratada (1:5, em massa) a taxa de formação do C-S-H aumentou dos primeiros sete aos 14 dias, permanecendo estável até 90 dias, porém com aumento no teor de cimento (1:2,5, em massa), houve aumento progressivo e mais acentuado na taxa de formação do C-S-H até 28 dias, mantendo-se ligeiramente crescente até 90 dias. O fenômeno do aumento da taxa de hidratação da pasta mais rica em cimento (1:2,5) foi atribuído à maior disponibilidade de compostos anidros do cimento. (PAPAYIANNI; KONOPISSI, 2005).

Neste estudo, verificou-se um ganho progressivo de resistência mecânica com o aumento do teor de cimento nas pastas até 28 dias. Estudos específicos devem ser feitos para adequar a formulação das misturas em função do desempenho mecânico desejado.

4.7 Caracterização reológica das pastas

4.7.1 Introdução e princípios básicos

Dentre os comportamentos reológicos existentes, dois extremos podem ser observados: os sólidos elásticos e os líquidos viscosos. A maioria dos fluidos existentes apresenta comportamentos entre o sólido ideal e o líquido puro, e por isso são denominados de materiais viscoelásticos.

Os materiais à base de cimento apresentam comportamento viscoelástico desde as primeiras horas de hidratação até o início de pega (SCHULTZ, 1991; STRUBLE; LEI, 1995; SAAK; JENNINGS; SHAH, 2001; NACHABAUR et al., 2001).

A avaliação do comportamento do material dependerá do tipo de ensaio realizado. Por exemplo, quando se pretende avaliar materiais à base de cimento durante o manuseio e aplicação, o mais indicado é um ensaio de escoamento com diferentes taxas de cisalhamento. Já no caso em que se pretende acompanhar a cinética de hidratação, a consolidação da estrutura e a influência de aditivos ou adições, os ensaios dinâmicos são os mais indicados, pois, além de não afetarem a estrutura em processo de consolidação, simulam o material no molde ou já aplicado.

Os ensaios de fluxo consistem em aplicar uma força ou deformação e medir a resistência do material a este esforço aplicado. Com a variação da taxa ou tensão de cisalhamento, pode-se traçar a curva de escoamento e, através desta ou de equações adequadas de estado reológico podem ser obtidas as propriedades reológicas - viscosidade e tensão de escoamento.

Já o ensaio oscilatório é um exemplo de ensaio dinâmico capaz de trabalhar em baixa deformação ou tensão, não causando a ruptura da estrutura em formação. Este tipo de ensaio tem sido bastante utilizado para avaliar as propriedades de pastas de cimento desde a mistura até o início de pega do cimento (SCHULTZ, 1991; PAPO; CAUFIN, 1991; SCHULTZ; STRUBLE, 1993; NACHABAUR et al., 1997; NACHABAUR et al., 2001). Consiste em aplicar uma deformação ou tensão senoidal sobre a amostra modelado conforme a Equação 4.3. A resposta a esta solicitação - a tensão (τ) - é obtida da Equação 4.4:

$$\gamma = \gamma_0 \times \cos \omega t \quad \text{Equação 4.3}$$

$$\tau = \tau_o \times \cos(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 4.4}$$

onde ω é a velocidade angular, t tempo, γ_0 é a amplitude máxima de deformação e δ é o ângulo de defasagem entre a tensão e a deformação.

Os comportamentos limites para os materiais são: sólido *Hookeano*, onde a tensão está em fase com a deformação ($\delta = 0^\circ$), e fluido *Newtoniano*, no qual a tensão está defasada em relação à deformação ($\delta = 90^\circ$). A maioria dos materiais existentes não apresenta comportamento de sólidos ou líquidos ideais e, sim, uma combinação dos mesmos, denominado de viscoelasticidade, sendo $0^\circ < \delta < 90^\circ$.

Da Equação 4.3 e Equação 4.4, o módulo G^* , denominado módulo complexo, pode ser calculado relacionando a tensão pela deformação, conforme a Equação 4.5:

$$G^* = \frac{\tau_o}{\gamma_o} \quad \text{Equação 4.5}$$

Este módulo, por ser um número complexo, pode ser dividido em duas componentes (real e imaginária), a componente elástica, conhecida como módulo de armazenamento (G'), e a componente viscosa ou módulo de perda (G''), representada na Equação 4.6 e Equação 4.7, respectivamente.

$$G' = G^* \cos \delta \quad \text{Equação 4.6}$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad \text{Equação 4.7}$$

O material terá um comportamento viscoelástico sólido quando sua componente elástica (G') for maior que a componente viscosa (G'') e, um comportamento viscoelástico viscoso quando esta relação for contrária. Em materiais cimentícios o valor de G' está diretamente ligado ao fenômeno de

consolidação, e pode ser determinado a partir de ensaios com controle de deformação e frequência.

Para avaliar a viscoelasticidade de suspensões é preciso garantir que as medidas reológicas sejam realizadas na região viscoelástica linear, na qual o módulo elástico independe da deformação aplicada. Esta região delimita a deformação crítica que se pode aplicar no material garantindo que sua estrutura não seja alterada (SCHULTZ, 1991; SCHULTZ, 1993; NACHBAUR et al., 1997).

4.7.2 Execução dos ensaios de fluxo e oscilatório

Foram caracterizadas seis pastas por meio de ensaios de fluxo e oscilatório, cujas composições estão apresentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Composições das pastas utilizadas neste estudo.

Pastas	Quantidades de material (g)				a/s
	Cimento	Cal CHI	Cal CHIII	Água	
Cimento (0,40)	50,0	-	-	20,0	0,40
Cimento (0,45)	50,0	-	-	22,5	0,45
1:1 CHI (0,45)	35,2	14,8	-	22,5	0,45
1:2 CHI (0,45)	27,0	23,0	-	22,5	0,45
1:1 CHIII (0,45)	30,3	-	19,7	22,5	0,45
1:2 CHIII (0,45)	22,5	-	27,5	22,5	0,45

4.7.2.1 Características do reômetro

Os ensaios de fluxo e oscilatórios foram realizados em um reômetro modelo AR 550 da TA Instruments (Figura 4.34a), à temperatura de 25°C, controlada por uma placa *Peltier* e um sistema de circulação de água, com geometria de placas paralelas com diâmetro de 40 mm, espaçadas de 1mm (Gap). A Figura 4.34b mostra um esquema ilustrativo da montagem do ensaio, com a “amostra” de pasta (azul) entre o prato e a geometria (paralelos).

Figura 4.34 - Reômetro AR 550, utilizado para realização do trabalho (a) e ilustração do ensaio conforme o catálogo do fabricante, com a amostra entre os pratos paralelos (b).

Um adesivo texturizado foi utilizado na superfície das placas para evitar o deslizamento da pasta, bem como, uma proteção para evitar evaporação da água durante o ensaio.

4.7.3 Execução dos ensaios

Para realização do estudo, as pastas foram preparadas em misturador de bancada (IKA, Labortechnik, RW 20), conforme as seguintes etapas:

- Adição de toda água em um Becker (capacidade de 50 mL);
- Adição de todo material em pó na água, em cerca de 40 segundos;
- Mistura da pasta até 2 minutos sob rotação de 300 rpm;
- Mistura da pasta por mais 2 minutos sob rotação de 600 rpm; e
- Mistura da pasta por mais 2 minutos sob rotação de 900 rpm;

Aproximadamente 2mL desta amostra foi colocada no reômetro e submetida a um esmagamento entre as placas paralelas até atingir o espaçamento de 1mm (gap). Todos os ensaios reológicos tiveram início com tempo de 15 minutos após o início da mistura dos materiais secos com a água.

As pastas foram avaliadas sob solicitação de fluxo e oscilação. A Figura 4.35 ilustra a seqüência dos ensaios realizados.

Figura 4.35 – Sequência de ensaios para caracterização das pastas.

O ensaio foi iniciado com um fluxo contínuo, com aceleração e desaceleração ($0 \rightarrow 150\text{s}^{-1} \rightarrow 0$), seguido de uma varredura de oscilação, com deformação de 10^{-4} rad e frequência de 1 Hz.

Na primeira etapa, podem-se ter informações de viscosidade e de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento aplicada, enquanto que na segunda parte do ensaio, obtém-se as componentes elástica (G') e viscosa (G'') das pastas em função do tempo (90 minutos).

4.7.4 Resultados de ensaio

Na Figura 4.36 são ilustrados os resultados da tensão de cisalhamento em função da variação da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), referentes aos resultados dos ensaios de fluxo. Na Figura 4.37, são ilustrados os resultados da variação da viscosidade, também em função da $\dot{\gamma}$.

Já para avaliação dos ensaios oscilatórios, a componente elástica (G') foi plotada na Figura 4.38 e a componente viscosa (G'') plotada na Figura 4.39, ambas em função do tempo.

Figura 4.36 - Resultados de ensaios de fluxo: tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

Figura 4.37 - Resultados de ensaios de fluxo: viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Figura 4.38 - Resultados de ensaio oscilatório: componente elástica (G') em função do tempo.

Figura 4.39 - Resultados de ensaio oscilatório: componente viscosa (G'') em função do tempo.

4.7.5 Discussão dos resultados

4.7.5.1 Ensaio de fluxo contínuo

A partir dos resultados obtidos no ensaio de fluxo, pode-se diferenciar o comportamento das pastas mistas em função do tipo e do teor de cal incorporado ao cimento.

Inicialmente foram ensaiadas pastas de cimento, em duas relações água/sólidos (0,40 e 0,45).

Comparando-se essas duas pastas, nota-se que o aumento no teor de água foi responsável pela maior desaglomeração ou dispersão das partículas de cimento durante a mistura e, conseqüentemente, houve uma queda considerável nos valores de tensão de cisalhamento e de viscosidade da pasta com maior teor de água ($a/s = 0,45$).

A maior concentração de sólidos na pasta com $a/s = 0,40$ favoreceu a aglomeração das partículas, o que pode ser caracterizado pela maior área de histerese da pasta conforme observado na Figura 4.40.

Dessa forma, a influência da adição da cal nas propriedades reológicas das pastas poderá ser melhor observada, comparando-se com a pasta de cimento com maior quantidade de água ($a/s = 0,45$).

A adição das cales, tanto CHI quanto CHIII, dificultaram a mistura das pastas, devido à aglomeração de partículas, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 4.41, pelo grande aumento das tensões de cisalhamento durante a aceleração no ensaio de fluxo contínuo, onde possivelmente parte dos aglomerados foram rompidos.

Esta resposta diferenciada dos fluidos no ensaio está associada às diferentes naturezas e áreas específicas dos sólidos. Além disso, as maiores capacidades aglomerantes das cales também são responsáveis pelas consideráveis alterações reológicas observadas.

Figura 4.40 - Comparação das misturas das pastas de cimento, ilustrando as diferentes áreas de histerese.

A cal CHI requer alta taxa de cisalhamento para desaglomeração, portanto, a viscosidade da pasta é maior (Figura 4.37).

A área específica BET de ambas as cales é muito superior do cimento, ou seja, 8,4 vezes superior para a cal CHI e 9,8 vezes superior para a cal CHIII (Tabela 3.8), por isso, sob condição de fluxo, as propriedades das pastas foram alteradas.

Devido à capacidade aglomerante superior da cal CHI, pela elevada quantidade de hidróxido de cálcio em sua composição, ou seja, 83,7% (Tabela 3.12), e maior quantidade de partículas com diâmetros inferiores (Tabela 3.7), as tensões de cisalhamento dessas pastas no início do ensaio (aceleração de 0 à $150s^{-1}$) foram muito maiores em relação às demais pastas, conforme apresentado na Figura 4.41. No entanto, após a imposição de uma taxa de cisalhamento de $150s^{-1}$ grande parte dos aglomerados foram rompidos, reduzindo a tensão de cisalhamento e, em consequência, a viscosidade.

Figura 4.41 - Comparações das tensões de cisalhamento das pastas mistas com cal CH I nas duas proporções utilizadas.

O aumento da proporção de cal na composição 1:2 CHI (0,45), resultou em pequena variação da área de histerese, porém não permite conclusões precisas, sem que sejam realizados ensaios complementares.

Essa ocorrência não foi observada para as pastas mistas com cal CHIII. O aumento da quantidade da cal foi responsável por maior aglomeração do sistema e aumento da viscosidade e da tensão de escoamento (Figura 4.42).

Figura 4.42 - Comparações das tensões de cisalhamento das pastas mistas com cal CH III, nas duas proporções 1:1 e 1:2.

Independente do tipo de cal, após a aplicação de alta energia de cisalhamento à pasta mista, pode ocorrer o rompimento de grande parte dos aglomerados formados e assim, as pastas podem apresentar comportamento semelhante à pasta de cimento, o que se presume, torna a pasta mais homogênea.

4.7.5.2 *Ensaio oscilatórios*

A partir dos ensaios oscilatórios, pode-se observar mais claramente a capacidade aglomerante das duas cales, comparando-se as componentes elásticas das pastas com cal com a componente elástica da pasta de cimento ($a/s = 0,45$).

Na pasta de cimento, há uma evolução crescente da sua consolidação que, inicialmente, não se encontrava aglomerada, mas após 90 minutos o nível de G' atingiu cerca de $2,0 \times 10^6$ Pa.

A incorporação de cal no material cimentício, apesar de gerar maior aglomeração inicial, é responsável pela queda nos níveis de G' , ou seja, as pastas têm menor rigidez em relação à pasta de cimento.

As pastas com as cales CH I (nas duas proporções 1:1 e 1:2) e CHIII 1:1 apresentaram evolução de consolidação muito semelhantes, aglomerando inicialmente o sistema e, em seguida, atingindo níveis de G' inferiores ($\sim 5,0 \times 10^5$ Pa) ao nível da pasta de referência. Por outro lado, o aumento da quantidade de CHIII (pasta 1:2) também foi responsável por maior aglomeração inicial, mas com maiores níveis de G' . Além disso, o nível de G' atingido após oscilação por 90 minutos foi bem mais elevado que para as demais pastas mistas ($1,2 \times 10^6$ Pa). No entanto, da mesma forma que para os demais casos, a consolidação desta pasta foi retardada, durante os primeiros 90 minutos, devido à utilização da cal.

Da mesma forma que para a componente elástica, a componente viscosa (G'') seguiu a mesma tendência durante a consolidação (Figura 4.39). No entanto, sempre com níveis inferiores à G' , indicando que o material apresentou um comportamento elástico sólido.

4.7.5.3 Considerações gerais

A presença da cal tornou o sistema cimentício mais aglomerado e promoveu aumento tanto da viscosidade quanto da tensão de cisalhamento do sistema.

A cal induz maior coesão inicial das partículas, mantendo-se durante a evolução da consolidação, ao se comparar com a pasta de cimento. As cales CHI e CHIII apresentaram comportamentos reológicos distintos.

Os dados obtidos com ensaio de reometria rotacional e oscilatória são relevantes para a definição da matriz aglomerante, quando a viscosidade e a tensão de cisalhamento são parâmetros fundamentais a serem considerados visando aplicação de argamassas. Porém, em estudos reológicos complementares visando o desenvolvimento tecnológico de etapas de produção e aplicação das argamassas, o sistema pasta deve ser considerado de forma associada ao sistema argamassa, ao se incorporar o agregado com seu perfil granulométrico.

5. ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS E AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CAL NA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

5.1 Introdução

O monitoramento das alterações na cinética da hidratação da pasta na presença de cal foi parcialmente abordado no capítulo 4. Assim, é necessário, inicialmente, correlacionar as informações das espécies químicas obtidas pela caracterização por TG e por DRX.

Como a hidratação do cimento é, de fato, afetada pela presença de cal, o objetivo deste capítulo é analisar a influência da adição da cal CH I ou CH III, que possuem composição química distinta (Tabela 3.3), na evolução da hidratação.

A cal fornece uma elevada concentração de portlandita à mistura binária de cimento e cal, com alteração do equilíbrio de dissociação das fases presentes.

Inicialmente, algumas medidas quantitativas das espécies químicas hidratadas obtidas pela TG foram comparadas com as medidas obtidas por DRX, comprovando a correlação entre os resultados obtidos pelas duas técnicas de caracterização. Em seguida, foram analisadas a evolução da portlandita, etringita e água combinada nas pastas, a partir dos períodos de indução, de aceleração e de desaceleração que ocorrem na hidratação do cimento, focando-se a análise da influência da cal. Essa influência foi confirmada por medida de calor de hidratação e confrontada com resistência mecânica, que representa alterações microestruturais e físicas vinculadas à hidratação e à consolidação das pastas.

5.2 Análise comparativa da evolução das espécies químicas formadas, por TG/DTG e DRX

Da análise de DRX observam-se alterações nas intensidades dos picos relativos à etringita e a portlandita, como ilustrado na Figura 4.19, Figura 4.23 e Figura 4.27.

As contagens ou intensidades dos picos da portlandita, apresentados na DRX, são coerentes com os teores determinados pela TG para as três pastas: cimento, 1:1 CH I e 1:1 CH III. A Figura 5.1 a mostra boa correlação do teor de portlandita obtido por ambas as técnicas. Essa comparação foi realizada selecionando-se alguns tempos de hidratação para ambas as técnicas. Como o tempo de interrupção da hidratação para a TG não é exatamente o mesmo para o início de leitura da DRX, foram selecionados as amostras com os tempos mais próximos entre si, admitindo-se uma variação máxima no tempo de até 15%, permitindo-se assim elaborar esse tipo de análise (Figura 5.1a e Figura 5.1b). Por exemplo, na pasta de cimento foram correlacionados os dados da amostra de TG/DTG cuja hidratação foi interrompida aos 240 minutos com a amostra ensaiada por DRX aos 250min após a adição de água ao cimento.

Existe correlação também entre as contagens de etringita e o teor de água combinada obtida por TG, até aproximadamente 350°C (Figura 5.1b). Este fenômeno ocorre porque uma parcela dessa água combinada quantificada se refere à água de constituição da etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$). Evidencia-se dessa forma a validade da determinação da etringita por DRX, tomando-se, por referência, a determinação por TG.

Figura 5.1 - Contagens de portlandita por DRX *versus* teor de portlandita por TG (a) e contagens de etringita por DRX *versus* teor de água combinada por TG (b).

Conclui-se que as contagens por DRX das fases portlandita e etringita forneceram informações semi-quantitativas sobre as espécies químicas presentes,

uma vez que há boa correlação de dados obtidos por TG/DTG e por DRX (Figura 5.1). A evolução das fases C-S-H, etringita e aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) serão avaliados de forma conjunta, pelo teor de água combinada obtida por termogravimetria.

5.3 Desenvolvimento das espécies químicas na hidratação do cimento

5.3.1 Evolução da portlandita

Como já citado, os períodos de hidratação das pastas podem ser divididos em:

- *Indução*: com predomínio de dissolução das fases anidras, formação da etringita e do C-A-H, e início da precipitação do C-S-H;
- *Aceleração*: quando se aceleram as reações de dissolução do C_3S , precipitação do C-S-H e redução da formação da etringita;
- *Desaceleração*: há predomínio das reações topoquímicas de formação do C-S-H e de transformação progressiva da fase AFt na fase AFm.

Com base nos resultados apresentados na Figura 5.2, o teor de portlandita formada, determinado por TG/DTG, foi estimado (Tabela 5.1), admitindo-se um trecho de reta linear entre os dois pontos experimentais mais próximos em cada respectivo período de hidratação. O teor de portlandita formada refere-se à diferença entre o teor total de portlandita determinado pela TG e o teor de portlandita inicialmente presente na pasta, antes do início da hidratação, expressa por grama de cimento. Este valor equivale à portlandita gerada na hidratação do cimento. Ele é inferior na presença de pasta com cal.

Figura 5.2 - Portlandita formada até 63 horas de hidratação, por tipo de pasta.

Tabela 5.1 – Teores acumulados de portlandita formada, por período de hidratação.

Pastas	Período de hidratação (h)			Portlandita formada (%)		
	I	A	D	I	A	D
Cimento	2,75	21,25	63,00	0,24	9,37	15,11
1:1 CH I	3,75	13,50	63,00	0,00	6,49	11,94
1:1 CH III	3,50	13,00	63,00	0,00	5,52	14,05

Legenda: I = indução; A = aceleração; D = desaceleração.

Para evidenciar a contribuição da formação da portlandita no calor de hidratação das pastas, a Figura 5.3 mostra a relação entre o teor de portlandita formada e o respectivo calor liberado na hidratação, para as três pastas estudadas.

Figura 5.3 - Teor de portlandita formada versus calor acumulado, por tipo de pasta.

À medida que aumenta a formação de portlandita ocorre também o aumento do calor de hidratação para as três pastas estudadas, independente do teor de cal.

Partindo da premissa de que o calor acumulado foi calculado por grama de cimento, é de se esperar que, para a mesma quantidade de calor, as quantidades das espécies químicas formadas sejam iguais nos três períodos da hidratação, para as três pastas estudadas, caso não exista influência da presença da cal.

No entanto, pela Figura 5.3, para uma mesma quantidade de calor acumulado por grama de cimento, a formação da portlandita é menor na presença de cal nos períodos de aceleração e desaceleração. Por exemplo, para cerca de 50 Joules/grama de cimento, têm-se aproximadamente 6,0% de portlandita nas pastas com cal e 8,0% para a pasta de cimento. Isso evidencia que há contribuição de outras espécies químicas na geração de calor das pastas com cal. O fenômeno é ainda mais acentuado no período de desaceleração.

Dado que o teor de portlandita é menor para as pastas com cal, esse aumento de calor observado não está vinculado à reação de hidratação da alita, que dá origem ao C-S-H com elevada liberação de calor, a segunda reação em termos de valor de entalpia de reação. De acordo com Taylor (1998), a entalpia completa de hidratação do C_3A para formação da etringita é 1672kJ/kg, enquanto a entalpia completa de hidratação do C_3S (alita) é 517 ± 13 kJ/kg.

A liberação maior de calor observado para as pastas com cal em relação à pasta de cimento também foi confirmado pelos índices IVCH do período de indução e de aceleração, apresentados na Tabela 4.5.

5.3.2 Evolução da etringita (fase AFt)

As contagens da etringita obtidas por DRX referem-se ao teor de cimento na pasta, uma vez que esta espécie química é formada pela reação de íons sulfato e aluminato, este último apenas presente no cimento (Equação 2.1). A fase AFt é formada, tipicamente, já nos primeiros minutos após a adição de água ao cimento anidro, conforme ilustram a Figura 4.19, Figura 4.23 e Figura 4.27 para as três

pastas estudadas e atingiu o patamar de reação ainda durante o período de aceleração.

A Figura 5.4 apresenta a contagem de etringita, expressa em % de cimento, ao longo de até 18 horas de hidratação. Os patamares de reação são atingidos durante o período de aceleração da hidratação para as três pastas estudadas.

Figura 5.4 - Contagem de etringita, expressa em % de cimento, até 18 horas de hidratação.

A Tabela 5.2 apresenta o teor de etringita, em função do tempo, até atingir o patamar de reação para as três pastas de cimento. A Tabela 5.3 mostra os teores de etringita formados nos três períodos da hidratação, calculados pelos respectivos tempos de hidratação, a partir das equações da Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Equações da evolução da formação de etringita em função do tempo de hidratação (X) e por tipo de pasta.

Pastas	Equação	Coefficiente de correlação (R^2)
Cimento	$E = 4,485 x + 4,724$	0,996
1:1 CH I	$E = 3,162 x + 5,816$	0,964
1:1 CH III	$E = 6,883 x + 45,978$	0,975

E = etringita.

Tabela 5.3 – Contagens acumuladas de etringita, por período de hidratação.

Pastas	Período de hidratação (h)			Etringita (E) – contagem (%)		
	I	A	D	I	A	D
Cimento	2,75	21,25	63,00	17,06	58,94	58,94
1:1 CH I	3,75	13,50	63,00	17,67	48,54	48,54
1:1 CH III	3,50	13,00	63,00	70,07	110,63	110,63

Legenda: I = indução; A = aceleração; D = desaceleração.

Para evidenciar a contribuição da formação da etringita no calor de hidratação das pastas, a Figura 5.5 mostra a relação entre a contagem de etringita obtida por DRX (expressa em % de cimento) e o respectivo calor liberado na hidratação/por grama de cimento, para as três pastas estudadas.

Figura 5.5 - Contagem de etringita *versus* calor acumulado, por tipo de pasta.

Nessa figura observa-se aumento na formação de etringita com o aumento do calor de hidratação para as três pastas estudadas, independente do teor de cal.

Admitindo-se igualmente a mesma premissa referida para a portlandita, ou seja, dado que o calor acumulado foi calculado por grama de cimento, é de se esperar que, para a mesma quantidade de calor, as quantidades de etringita formadas sejam iguais para os três períodos da hidratação, nas três pastas estudadas, caso não exista influência da presença da cal.

Pela Figura 5.5 conclui-se que para uma mesma quantidade de calor acumulado por grama de cimento, a proporção relativa de etringita é maior para cal CH III em relação à cal CH I e à pasta de cimento. O maior teor de etringita formada

na pasta com CH III, pode estar vinculado ao efeito nucleador do filler da cal CH III, presente em elevado teor na cal, mas cabe também investigar, em estudo complementar, a possível influência do magnésio, presente em teor expressivo na cal CH III. O fenômeno é mais acentuado no período de indução e que, acumulativamente, reflete-se nos períodos de aceleração e desaceleração.

Dado que o teor de etringita é inferior para a pasta com cal CH I, esse aumento de calor observado não está vinculado apenas à reação de formação da etringita que envolve elevada liberação de calor. Estes dados evidenciam que há contribuição de outras espécies químicas, que são formadas na hidratação do cimento, na geração de calor.

5.3.3 Evolução da água combinada

O teor de água combinada (considerado até 350°C) refere-se à água de composição das fases hidratadas etringita, C-A-H e C-S-H, quantificadas por TG/DTG.

Na presença de cal, ocorre aumento de água combinada principalmente no período de indução e de aceleração. No período de desaceleração, o teor de água combinada permanece constante até as 63 horas (Figura 5.6).

Com base nesses resultados, o teor de água combinada foi estimado na Tabela 5.4, admitindo-se um trecho de reta entre os dois pontos mais próximos em cada respectivo período de hidratação.

Figura 5.6 - Água combinada *versus* calor acumulado, por tipo de pasta.

Tabela 5.4 – Teores acumulados de água combinada, por período de hidratação.

Pastas	Período de hidratação (h)			Água combinada (%)		
	I	A	D	I	A	D
Cimento	2,75	21,25	63,00	0,00	4,47	8,99
1:1 CH I	3,75	13,50	63,00	0,30	4,10	10,73
1:1 CH III	3,50	13,00	63,00	0,14	3,26	9,55

Legenda: I = indução; A = aceleração; D = desaceleração.

A Figura 5.7 evidencia a relação entre os compostos hidratados, por meio da água combinada, e o calor de hidratação, expresso por grama de cimento, para as três pastas estudadas.

Ocorre o aumento da soma das fases hidratadas assim como a quantidade acumulada de calor para todos os períodos da hidratação, independente da presença de cal. A ação combinada desses compostos explica o aumento de calor.

Figura 5.7 - Água combinada *versus* calor acumulado, por tipo de pasta.

No caso da cal CH I, o aumento no calor de hidratação deve estar associado ao aluminato hidratado, uma vez que este se decompõe até 350°C (Apêndice B). É uma hipótese a ser verificada posteriormente por caracterização morfológica da pasta.

Quanto à cal CH III, o aumento no calor de hidratação está associado à etringita, e também ao aluminato hidratado. Isso indica que o aumento da proporção de aluminato e de etringita foi responsável pelo aumento do calor de hidratação nas pastas com cal, embora a quantidade de C-S-H e portlandita seja inferior.

5.4 A cal e a evolução da resistência à compressão ao longo das idades

A Figura 5.8 ilustra que a resistência à compressão axial das três pastas nas idades de 24 horas e 28 dias.

Figura 5.8 - Portlandita formada (determinada por TG) na hidratação *versus* resistência à compressão.

Os dados confirmam que a resistência mecânica está diretamente vinculada à portlandita formada na hidratação que, por sua vez, decorre da formação do C-S-H, responsável pela evolução da resistência mecânica, uma vez que não é possível quantificar diretamente o C-S-H. Os resultados evidenciam também que a portlandita adicionada ao cimento e proveniente das cales não contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica das pastas mistas.

5.5 Considerações gerais

Considerando-se os dados e as correlações apresentadas e discutidas precedentemente são resumidas, a seguir, as evidências principais decorrentes dessa abordagem, focando-se a influência da cal na hidratação do cimento.

A contagem de DRX fornece informações coerentes sobre os teores de etringita e portlandita. Esse parâmetro permite avaliar a fase etringita, dado que por TG, este composto comumente não é possível de ser isolado quantitativamente das fases aluminatos e C-S-H. Trata-se de picos próximos com sobreposição parcial das curvas TG (Apêndice B).

Quanto à portlandita:

Para uma mesma quantidade de calor acumulado por grama de cimento a formação de portlandita é menor na presença de cal para os períodos de aceleração e de desaceleração (Figura 5.3);

A resistência à compressão das pastas está vinculada diretamente à portlandita formada na hidratação do cimento, portanto, à formação de C-S-H. O fenômeno evidenciou que a portlandita da cal não contribuiu para maior formação de C-S-H.

Quanto à etringita:

Um dos fatores que explicam a redução de calor de hidratação no período de desaceleração é a formação de etringita, que atinge o seu patamar de reação ao final do período de aceleração para as três pastas estudadas;

Quanto à água combinada:

Há correlação entre o aumento de calor de hidratação e os teores de água combinada, portanto, o aumento de calor de hidratação é explicado pela ação combinada dos compostos aluminatos, etringita e C-S-H.

Pode-se afirmar que, para a pasta com cal CH I, o fenômeno de aumento no calor de hidratação deve estar associado à hidratação do C_3A , uma vez que não ocorre o aumento relativo de portlandita e de C-S-H. No caso da pasta de cal CH III o aumento no calor de hidratação está associado à formação de etringita e à hidratação do C_3A .

Concluindo a análise dos dados, em ambos os casos, a formação de etringita e a hidratação do C_3A são responsáveis pelo aumento do calor de hidratação, embora as quantidades de C-S-H e de portlandita formadas nas pastas com cal sejam menores.

6. CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÃO

6.1 Quanto à hidratação do cimento em presença de cal

Os apontamentos apresentados na seqüência são restritos ao objetivo da tese e respaldados em bibliografia consagrada, que trata em detalhes a hidratação do cimento, como paradigma deste estudo (HEWLETT, 2005; TAYLOR, 1998; JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983; METHA; MONTEIRO, 1994).

A partir da mistura da água ao cimento anidro inicia-se um rápido aumento da concentração iônica, com solubilização progressiva de fases anidras do clínquer e da gipsita. O meio líquido vai sendo progressivamente saturado de íons cálcio (Ca^{2+}), provenientes do cimento, íons hidroxila (OH^-), resultantes da hidrólise da água, íons sulfato, originários da solubilização de sulfatos alcalinos do clínquer e da gipsita. Dissociam-se também íons sódio e potássio, provenientes do cimento. Inicia-se a precipitação das primeiras fases hidratadas, a etringita (fase AFt) e aluminatos de cálcio.

Nos primeiros minutos dá-se a saturação do meio por íons cálcio e com precipitação de portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Este processo é dinâmico e, sucessivamente, à medida que diminui a saturação de íons hidroxila e de íons cálcio, progride a dissolução das fases anidras do clínquer, até que novamente venha ocorrer a saturação iônica do meio, com conseqüente precipitação de hidratos. Este mecanismo de dissolução e precipitação predomina a hidratação do cimento até o fim do período de aceleração, sobretudo, envolvendo a formação do C-S-H. No período de desaceleração, a hidratação dos silicatos se dá predominantemente por difusão iônica, devido à progressiva redução da mobilidade iônica com o enrijecimento e consolidação do sistema. A depender da relação sulfato/aluminato pode ocorrer, nas primeiras idades, precipitação de monossulfoaluminato de cálcio (fase AFm).

Ao se agregar cal CH I ao sistema cimento-água, incorpora-se, sobretudo hidróxido de cálcio, o que leva a saturar imediatamente o meio com íons hidroxila e íons cálcio. A adição de cal CH III incorpora também no sistema, em abundância,

filler carbonático. Prevê-se, portanto, alteração da cinética convencional de hidratação do clínquer.

Pelo efeito físico atuam como pontos ou centros de nucleação heterogênea para precipitação de fases hidratadas a fração insolúvel de portlandita¹ no meio saturado, e partículas de filler carbonático com finura inferior à do cimento, bem como grãos de escória do cimento. Para LAWRENCE (2003) o fenômeno ocorre, pois estão presentes espécies com granulometria características, inferior a 75 µm, típica de cimento portland. Assim, logo nos primeiros minutos de hidratação, há precipitação preferencial de hidratos no entorno dessas partículas.

A ação química da presença da cal se dá com a formação dos mesmos produtos de reação característicos da hidratação do cimento, mas em diferentes concentrações e aumentos significativos no calor de hidratação das pastas mistas. É bem provável também que mude a relação CaO/SiO₂ do C-S-H formado.

De posse dessas informações, foi julgado importante avaliar o nível de influência do efeito físico do filler determinando-se o calor de hidratação de uma nova família de pastas com cimento CP II E, mas utilizando-se distintamente filler carbonático e hidróxido de cálcio p.a. no lugar das cales. Assim foram ensaiadas pastas de cimento com filler carbonático e com hidróxido de cálcio p.a., nas mesmas proporções que estas espécies estão presentes nas pastas 1:1 CH I e 1:1 CH III. Os dados de composição dessas pastas mistas especiais estão apresentados na Tabela 6.1. Os ensaios foram executados e tratados de acordo com o descrito em 4.3.1 e 4.3.2 e a Figura 6.1 e Figura 6.2 apresentam as curvas de calor, discretas e acumuladas, respectivamente.

Tabela 6.1 – Composição das pastas especiais empregadas no ensaio de calor de hidratação.

Pastas	Quantidade de material (g)			Adição (%)	água	a/c	a/s
	Cimento	Filler	Ca(OH) ₂ p.a.				
Cimento	50	-	-	-	22,5	0,45	0,45
1:1 CH I - H	37	-	13	26,0	23,7	0,64	0,47
1:1 CH I - F	48	2	-	4,0	30,7	0,64	0,61
1:1 CH III - H	42,1	-	7,9	15,8	31,2	0,74	0,62
1:1 CH III - F	42,6	7,4	-	14,8	31,5	0,74	0,63

Legenda: a/c= relação água/cimento; a/s= relação água/sólidos; H= hidróxido de cálcio p.a.; F= filler.

¹ A solubilidade do Ca(OH)₂ é 1,1 g/L a 25 °C (GLASSER, 2003).

Figura 6.1 - Curvas de calor de hidratação das pastas especiais. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.

Figura 6.2 - Curvas de calor de hidratação acumulado das pastas especiais. Para as pastas mistas, dados recalculados e expressos em relação ao mesmo teor de cimento.

Observando a a Figura 6.1 e Figura 6.2 podemos fazer as seguintes considerações:

- A adição de hidróxido de cálcio em teor equivalente ao teor presente na pasta 1:1 CH I (26,0%) acelerou a hidratação do cimento durante as 63 horas de evolução da hidratação. Portanto, evidencia a preponderância do efeito químico da cal, causado pela incorporação abundante de íons cálcio e hidroxila no meio aquoso. A fração insolúvel do hidróxido de cálcio, proveniente da cal, também deve ter atuado como centros de nucleação da fase C-S-H. Porém, para a pasta 1:1 CH III - H (com 15,8% de hidróxido de cálcio) não se verificou o mesmo fenômeno, praticamente não havendo alteração na cinética de reação, mesmo com abundância de hidróxido de cálcio incorporado.

- O efeito físico do filler na pasta 1:1 CH I – F (4,0%) foi ligeiramente positivo, no final da hidratação. Com aumento no teor de filler na pasta 1:1 CH III – F (14,8%) houve inversão de comportamento, ou seja, houve redução na cinética de hidratação. Os dados indicam que há um teor ótimo de filler a ser considerado, que favorece a hidratação do cimento.

A análise comparativa do comportamento das principais espécies químicas envolvidas na hidratação permite apontar as características significativas vinculadas à hidratação do cimento para o sistema cimento-cal. Para tanto, são considerados os dados das pastas de cimento a/s = 0,45, 1:1 CH I e 1:1 CH III, obtidos por DRX (Figura 4.18, Figura 4.22 e Figura 4.26), associando-se dados de calor de hidratação, sistematizados na Tabela 4.5, e dados da evolução das espécies químicas por termogravimetria (Tabela 4.6, Tabela 4.7, Tabela 4.8, Tabela 4.9 e Tabela 4.10).

A Tabela 6.2 apresenta resumidamente as características dos três períodos de hidratação focados no estudo, com um paralelo entre dados da literatura e dados obtidos no Programa Experimental, apresentados e discutidos nos Capítulos 4 e 5.

Os dados gerais do estudo sugerem a necessidade de continuidade da pesquisa, envolvendo questões como: a influência da massa específica das

partículas na hidratação, concentração iônica decorrente das diversas fases presentes nesse sistema em dissolução e a sua interação entre si, e a natureza da cal, ambas diferenciadas, neste caso, pelo teor de magnésio.

Quanto ao óxido de magnésio da cal caberia um estudo específico da evolução da hidratação dessa espécie química e sua influência na hidratação do cimento, o que não foi objeto de pesquisa no presente estudo.

Tabela 6.2 – Características distintivas dos estágios de hidratação do cimento portland e alterações em função da incorporação da cal hidratada.

Estágios de hidratação	Características distintivas¹	Alterações em função da presença da cal hidratada²
1 – Estágio inicial (primeiros minutos)	<p>Liberação de calor atribuído à molhagem dos grãos e hidratação da cal livre do cimento e do hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$).</p> <p>Dissolução de sulfatos alcalinos, C_3A, uma parcela mínima do C_4AF e dissolução inicial do C_3S</p> <p>Precipitação inicial do gel de C-S-H sobre os grãos anidros; Crescimento das agulhas de etringita;</p> <p>Precipitação de camada de gel sobre o C_4AF paralisando, praticamente, sua dissolução.</p>	<p>- Aumento no calor de molhagem função da maior área específica BET da cal.</p>
2 – Período de indução (aproximadamente até três horas em condições comuns de hidratação do cimento: temperatura média entre 20°C e 25°C e relação a/s entre 0,40 e 0,65).	<ul style="list-style-type: none"> - Redução acentuada da taxa de liberação de calor; - Diminuição da solubilidade do C_3S e C_3A, devido à deposição dos hidratos inicialmente precipitados sobre as fases anidras; - Aumento gradativo da concentração de íons cálcio em solução com a dissolução progressiva do C_3A, da gipsita e do C_3S; - Precipitação gradual da etringita, com retirada de íons cálcio, sulfato e aluminato da solução; - Aumento gradual da concentração de íons cálcio, paralelo à precipitação da etringita, o que resulta na saturação da solução. Neste estágio há precipitação inicial da portlandita e geração dos primeiros núcleos de cristalização de C-S-H sobre os cristais de C_3S; - Ainda é desprezível a hidratação do C_3S. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do período de indução; - Imediata saturação de íons cálcio em solução; - Aumento do calor liberado em função da maior precipitação de etringita e de aluminato de cálcio hidratado.

¹ Com base em HEWLETT (2005); TAYLOR (1998); ZAMPIERI (1989); JAWED; SKALNY; YOUNG (1983).

² Considerações válidas para as proporções de mistura estudadas.

<p>3 – Período de aceleração (3 a 12 horas)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - A concentração de íons cálcio atinge a supersaturação, ocorrendo intensa precipitação de cristais de portlandita e de C-S-H; - Decréscimo na concentração de íons cálcio em solução, o que favorece a dissolução da alita e, em consequência, aumento progressivo da taxa de liberação de calor, até atingir o valor máximo, indicando o fim do período de aceleração; - Enrijecimento da pasta e acentuada redução na porosidade; - Desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas; - Ocorrência do início e o fim da pega. 	<ul style="list-style-type: none"> - Redução do período de aceleração; - Aumento na taxa de liberação de calor devido à precipitação de etringita e de aluminato de cálcio hidratado; - Redução dos tempos de pega; - Não altera a precipitação do CH.
<p>4 – Período de desaceleração (superior a um dia)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - A máxima taxa de liberação de calor representa o recobrimento quase que total dos grãos (ainda) anidros, diminuindo significativamente a sua solubilização. O decréscimo na concentração iônica resulta em menor quantidade de hidratos precipitados, com redução da taxa de reação por mecanismo de dissolução/precipitação; - A camada de hidratos recobre totalmente a fração anidra residual, formando a <i>outer shell</i>, o que representa o início da transição do mecanismo de hidratação por dissolução/precipitação para topoquímico (difusão iônica). - Neste estágio, a água difunde através da camada de hidratos para atingir os grãos anidros e dar prosseguimento às reações de hidratação. Ao atingir a fração anidra, há hidratação interna (<i>inner shell</i>) à camada previamente precipitada (<i>outer shell</i>) e, devido a alta concentração iônica, há difusão para o meio aquoso, com crescimento gradual de hidratos sobre a <i>outer shell</i>. - Dissolução inicial da fase AFt com formação da fase AFm; - A hidratação do C₂S tem início; - O aumento gradativo das fases hidratadas diminui a porosidade da matriz, consolidando a microestrutura; - A taxa liberada de calor reduz-se sensivelmente a partir de 30h, aproximadamente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento do período de desaceleração, considerando-se 63 horas de hidratação. - A taxa liberada de calor reduz-se sensivelmente a partir de 20h, aproximadamente.
<p>5- Estágio final</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Crescimento gradual do C-S-H com densificação da microestrutura. 	<ul style="list-style-type: none"> - Os dados não permitem inferir possíveis alterações.

6.2 Quanto ao objetivo da tese

Foi possível delinear e evidenciar características relevantes sobre a hidratação do cimento em presença de cal, que podem ser sintetizados em dois pontos principais:

- A cal acelera a hidratação do cimento, sobretudo no período de indução, verificado pelo aumento de calor liberado na hidratação do cimento para as relações cimento-cal estudadas;
- A cal promove maior precipitação dos aluminatos de cálcio hidratado devido ao aumento da solubilidade do C_3A em presença de íons hidroxila, em maior teor no meio aquoso em função da incorporação de cal no sistema. Este fenômeno é muito acentuado em presença de cal cálcica e, em presença de cal dolomítica, verifica-se ainda a precipitação acentuada de etringita.

6.3 Quanto à hidratação no sistema cimento-cal e sua relação com argamassas mistas e com estudos envolvendo adições minerais

Algumas decorrências podem ser comentadas a partir de dados obtidos neste estudo e parâmetros de dados bibliográficos.

Com a hidratação do cimento e o conseqüente endurecimento da pasta ocorre uma estruturação progressiva interna dos constituintes da mistura, com uma rede de vazios entre as partes sólidas, preenchidos ou não pela água, em função da evolução da hidratação. O aumento do grau de hidratação da pasta de cimento corresponde a uma redução do diâmetro médio dos capilares, cujo tamanho depende, para cada composição, da quantidade de água remanescente no material, a cada instante (BASTOS, 2001).

Neste sentido, a maior aglomeração das partículas favorece a hidratação do cimento ao disponibilizar gradativamente água para formação dos hidratos. A retração das argamassas foi abordada em detalhes no estudo de Bastos (2001),

que evidenciou que a cal ao reter água contribui para minimizar fenômenos de retração em argamassas.

A consolidação da microestrutura do material se dá após a aglomeração, e o seu endurecimento tem início simultaneamente com a presença de microporos e de microfissuras presentes. Envolve ainda a formação das fases cristalinas a partir da transformação dos compostos, que se hidratam isoladamente e cujo crescimento configura a formação do reticulado cristalino. Estas características microestruturais estão ligadas à natureza dos aglomerantes constituintes, propriedades mecânicas do material e igualmente suscetíveis à influência de fatores intervenientes externos (PAPAYIANN; KONOPISSI, 2005).

A cal favorece a aplicação das argamassas ao minimizar a sucção da base por reter água da mistura, além de conferir ganho na trabalhabilidade. Porém, a aplicação e consolidação dos revestimentos de argamassa estão sujeitos tanto à sucção da base como às condições da cura, influenciadas pela temperatura ambiente e vento. São variáveis importantes e também associadas à hidratação do cimento, em não sendo devidamente controladas, podem atuar desfavoravelmente e minimizar os benefícios advindos da presença da cal, nas primeiras idades. São parâmetros que demandam estudos visando modelar o fenômeno.

O conhecimento da ação da cal na hidratação do cimento tem a sua relevância nas primeiras idades, isto é, no estado fresco, etapa que envolve detalhes de aplicação de um revestimento, por exemplo, na etapa de desempenamento e melhor conhecimento da evolução da consolidação, útil na aplicação manual e por projeção mecânica.

É necessário que a formulação da argamassa, estreitamente correlato ao tema estudado na tese, venha a levar em consideração além de sua distribuição granulométrica, a ação dos diferentes constituintes do aglomerante, principalmente do ponto de vista do comportamento reológico. Não se pode abstrair do efeito da escória, de hidratação mais lenta que o clínquer, da ação do filler, presente no cimento e na cal, ressaltando-se o seu elevado teor na cal. São questões importantes para dosagem, aplicação e desempenho de argamassas industrializadas e muito atuais para a tecnologia de argamassas projetadas.

Cabe contextualizar que estudos da contribuição da cal em argamassas no estado endurecido são mais freqüentes, porém dado a sua atualidade e relevância demandam programas modernos de estudos e avanços tecnológicos a nível nacional. O estudo do material no estado fresco necessariamente deve ser associado aos dados de estudos do material no estado endurecido, complementares no desenvolvimento de tecnologia das argamassas (RATO, 2006; QUARCIONI et al. 2007; QUARCIONI; CINCOTTO, 2005; QUARCIONI et al., 2001).

Por fim, cabe enfatizar a relevância do estudo como subsídio ao tema atual do emprego de adições minerais ao clínquer. Pesquisas atuais atestam a viabilidade do uso de subprodutos industriais associando a cal como fonte suplementar de cálcio das misturas, atuando como um acelerador de reação (ISAIA, 1995; HOPPE FILHO; CINCOTTO, 2007). Isso pode contribuir para minimizar os impactos ambientais na extração de matérias-primas, na produção de materiais para a construção civil (JOHN, 2000).

Os dados deste estudo constituem um conhecimento de base para o desenvolvimento de tecnologias de produção de materiais de construção civil, alternativos e sustentáveis.

6.4 Continuidade da pesquisa

São registradas, a seguir, indicações para continuidade dessa pesquisa em atenção a demandas científicas e tecnológicas atuais:

Estudo em pasta:

- Refinar os dados semi-quantitativos da DRX por refinamento de Rietveld;
- Detalhar o efeito da cal na hidratação por calorimetria exploratória diferencial, para avaliar as entalpias de reações envolvidas na hidratação do cimento;
- Detalhar os fenômenos químicos que ocorrem em misturas cimento-cal como subsídio ao estudo da ação de aditivos orgânicos, comumente empregados em argamassas;

- Detalhar os fenômenos físicos de superfície que caracterizam as partículas de hidróxido de cálcio e de material carbonático da cal como subsídio ao estudo do comportamento reológico da pasta e das argamassas com cal;
- Empregar novas técnicas de caracterização que permitam quantificar fases hidratadas do cimento de baixa cristalinidade, como aluminatos hidratados e C-S-H;
- Estudar o efeito do magnésio da cal na hidratação do cimento portland, presente em teores elevados nas cales magnesiana e dolomítica,
- Aplicar a metodologia desenvolvida nesta pesquisa em cimento sem adições minerais, associando-se o uso de cales com teores crescentes de impurezas com objetivo de isolar e quantificar os efeitos do hidróxido de cálcio e do filler da cal, na hidratação do cimento portland;
- Caracterizar a composição do meio aquoso da pasta e avaliar a influência da força iônica no decorrer da hidratação, em presença de cal;
- Modelar os fenômenos químicos e físicos envolvidos na hidratação do cimento em presença de cal.

Estudos em argamassas:

- Avaliar a influência da hidratação em relação a fenômenos de sucção da base e retração por secagem das argamassas de revestimento;
- Desenvolver estudos das propriedades reológicas por efeito da curva de distribuição granulométrica do conjunto aglomerante(s)-agregado(s) e determinar a influência do elevado teor de filler calcário presente na cal CH III;
- Detalhar a microestrutura nas idades correspondentes ao estado fresco, que influenciam as propriedades no estado endurecido.

APÊNDICE A

**PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE ESTUDOS RECENTES EM HIDRATAÇÃO
DE CIMENTO**

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações
		Amostras	Preparação	Ensaios		
				Tipo	Parâmetros destacados	
<p>Influence of quicklime addition on the mechanical properties and hydration degree of blended cements containing different fly ashes.</p> <p><i>ANTIOHOS et al.</i></p> <p><i>Construction and Building Materials (Article In Press, 2007).</i></p>	<p>Avaliar a ação de cal virgem como ativador químico da cinza volante adicionada ao clínquer como fonte suplementar de cálcio.</p>	<p>Pastas com dois tipos de cinza volante para estudo da hidratação;</p> <p>Argamassas com composição (1:3), equivalente às pastas para ensaio de Rc, com a/s = 0,5 e cura submersa em água saturada com cal.</p>	<p>Pastas com a/s = 0,5. Após 24h de moldagem e mantidas à temperatura ambiente, permaneceram submersas em água a 22°C até idade de ensaio;</p> <p>- Interrupção da hidratação aos 2, 7, 28 e 90 dias por imersão em acetona e éter etílico, e secagem a vácuo.</p> <p>- Moagem: passante em peneira ABNT nº 120 (125µm).</p>	<p>Pasta: TG/DTG; dissolução seletiva; MEV; Argamassa: Rc aos 2, 7, 28 e 90 dias.</p>	<p>Ensaio de TG/DTG: massa de 45 a 55mg, em N₂ (fluxo de 50mL/min), em cadinho de Pt de 70 µL de capacidade e taxa de aquecimento de 10°C/min, até 1000°C.</p> <p><i>Obs: Dados semelhantes em ANTIOHOS e TSIMAS (2004).</i></p>	<p>- Portlandita empregada para avaliar o progresso da reação pozolânica ou a evolução da fixação da cal pela cinza volante.</p> <p>- Calcula-se o teor de portlandita não combinada a partir de dados de TG/DTG: perda de massa (400°C a 550°C) + portlandita transformado em CaCO₃.(devido a carbonatação da amostra).</p>

Legenda: Rc = resistência à compressão; TG/DTG = termogravimetria e termogravimetria diferencial; MEV = microscopia eletrônica de varredura;

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações
		Amostras	Preparação	Ensaios		
				Tipo	Parâmetros destacados	
<p>Influence of finely ground limestone on cement hydration.</p> <p>PÉRA; HUSSONB; GUILHOT</p> <p><i>Cement and Concrete Composites (1999)</i></p>	<p>Estudar o efeito da presença de filler calcário [CaCO₃] na hidratação do C₃S.</p>	<p>Pastas de C₃S e de cimento com substituição do aglomerante em até 50% por filler calcário, mantendo-se a mesma consistência das pastas.</p>	<p>O C₃S foi sintetizado e moído em laboratório.</p>	<p>- Calorimetria de condução isotérmica; - MEV -TG/DTG - IV - DRX - Rc (2)</p>	<p>Ensaio de calorimetria: em pastas com 150 mg aglomerante + 150 mg filler + 300 mg H₂O. Até 15h de ensaio. Ensaio de Rc: a 7, 28 e 60 dias. Calculou-se taxa de hidratação.</p>	<p>- O ensaio de calorimetria evidenciou a ativação pelo CaCO₃ e confirmado pelos demais ensaios. - Subsídio para interpretar a ação do filler na pasta com cal CHIII no projeto de pesquisa da tese.</p>
<p>Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone.</p> <p>YILMAZ; OLGUN</p> <p><i>Cement and Concrete Composites (Article In Press, 2007).</i></p>	<p>Examinar a influência da ação combinada de adições minerais no cimento.</p>	<p>Pastas e argamassas com onze composições distintas.</p>	<p>- Pastas moldadas com a/s = 0,265 - 0,283 (ou seja, água da pasta de consistência normal) em prismas de 100x10x10mm.; - Cura: 2, 7 e 28 dias; - Interrupção da hidratação com moagem em presença de acetona, até finura <63µm.</p>	<p>Pastas: - DRX - MEV - IV-FTIR - Tempo de pega.</p> <p>Argamassas: Rc</p>	<p>-</p>	<p>- A hidratação foi monitorada, sobretudo por DRX e IV-FTIR; - Há discussões sobre o efeito do filler no tempo de pega do cimento.</p>

124

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações
		Amostras	Preparação	Ensaios		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: effect of limestone filler and granular inclusions. BOUASKER et al. <i>Cement and Concrete Composites (2007)</i>	Estudar a influência do filler calcário na retração química de matrizes cimentícias até 24 horas de idade.	- Pastas de cimento (dois tipos) e com substituição de 20% e 40% por filler. - Argamassas com dois tipos de agregado.	Pastas e argamassas preparadas de acordo com a EN – 196-1	1-Tempo de pega; 2-TG/DTG 3 - Perda ao fogo; 4- Retração química	1-Agulha de Vicat; 2 e 3-Água quimicamente combinada e cálculo do grau de hidratação; 3-Determinação gravimétrica.	- Com aumento no teor de filler houve aceleração da hidratação em até 24h, sendo proporcional à quantidade de filler. Com isso, verificou-se aceleração também na retração e no tempo de pega.
Influence of limestone powder used as filler in self-compacting concrete (SCC) on hydration and microstructure of cement pastes. YE et al. <i>Cement and Concrete Composites (2007)</i>	Avaliar a influência do filler calcário na hidratação e na microestrutura de pasta de cimento	Quatro pastas com as mesmas proporções de mistura empregadas em concretos de referência.	Agitação mecânica e compactação com vibração. Mantida rotação de 5 rpm nas primeiras 24h, em frascos plásticos de um litro. Cura ambiente a 20°C e UR de 60%. Interrupção da hidratação por secagem a 105°C, durante 24h (até massa constante).	Calorimetria de condução isotérmica (1), TG/DTG (2), MIP e MEV	(1) Ensaio a 20°C, com 10 g de pasta, até 50h de duração. (2) Em atmosfera de N ₂ com taxa de aquecimento de 10°C/min, até 1200°C. Ensaio em amostras com idade de 28 dias.	MEV com análise de imagem obteve-se a distribuição volumétrica das fases (anidras, C-S-H, CH, CaCO ₃ e porosidade); A partir de TG/DTG foram levantadas duas hipóteses: o filler calcário atuou como inerte (nucleador) ou como participante nas reações de hidratação.

Legenda: TG/DTG = termogravimetria e termogravimetria diferencial; MIP = porosidade por intrusão de mercúrio; MEV = microscopia eletrônica de varredura; CH = hidróxido de cálcio ou portlandita.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaios		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Activation of fly ash cementations systems in the presence of quicklime. Part II: Nature of hydration products, porosity and microstructure development. ANTIOHOS; PAPAGEORGIOU; TSIMAS <i>Cement and Concrete Research</i> (2006)	Examinar o efeito da cal virgem como ativador químico da cinza volante na hidratação, relação gel/vazios e desenvolvimento da microestrutura.	Idem em Antiohos S., <i>et al.</i> (2004) e em Antiohos S., <i>et al.</i> (2007)	Idem em Antiohos S., <i>et al.</i> (2004) e em Antiohos S., <i>et al.</i> (2007)	Pastas: DRX (1), MIP (2), MEV com EDS (2)	(1) Em amostra pulverizada, após 1 e 20 semanas de hidratação, (2) em amostra do centro do corpo-de-prova, (3) em amostra com superfície polida	O foco do artigo é porosidade, sendo a porosidade total obtida por MIP. A adição de cal promoveu redução na porosidade total e aumentou a quantidade de poros menores das pastas. Discute a relação gel/vazios.
Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. CYR; COUTAND; CLASTES <i>Cement and Concrete Research</i> (2007).	Avaliar o material residual para uso como adição em matriz cimentícia	Argamassas 1:3, em massa, com a/s = 0,50 e substituição de 25 e 50% do cimento por SSA. Pastas: SSA + CH + água (4:1:4 ou a/s = 0,8), em massa, e SSA + água.	-	Argamassas: Rc e Rt e ensaios de lixiaviação; Pastas: hidraulicidade e atividade pozolânica e DRX (1).	(1) comparou-se difratogramas de misturas secas e hidratadas com 1, 21 e 150 dias.	As discussões apontam ocorrência de efeito químico de elementos menores do SSA e efeito de diluição do SSA na mistura na hidratação do cimento.

Legenda: DRX = difratometria de raios X; MEV = microscopia eletrônica de varredura; EDS = Sistema de Energia Dispersiva; MIP = porosidade por intrusão de mercúrio.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaios		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Study of hydrated phases present in a MK- lime system cured at 60 °C months of reaction. ROJAS <i>Cement and Concrete Research</i> (2006)	Avaliar a estabilidade, em longo prazo, das fases hidratadas originadas durante a reação pozolânica.	Pasta de metacaulim e Ca(OH) ₂ (tipo PA, com pureza mínima de 95%).	Mistura de metacaulim e Ca(OH) ₂ (1:1), em massa, com água destilada até produzir uma lama (slurry), com uma relação a/s = 2,37.	TG/DTG e DRX	O estudo da hidratação foi pontual, em uma única idade, e os resultados discutidos à luz de trabalhos precedentes publicados, dos mesmos autores.	O conjunto dos resultados de ensaio evidenciou a estabilidade da fase hidrogranada (katoite) produzida diretamente pela reação pozolânica e o consumo de toda cal adicionada, pela ausência de Ca(OH) ₂ .
Hydration of Portland blended cements. SINGH; BHATTACHARJEE; SHUKLA <i>Cement and Concrete Research</i> (1995)	Caracterizar a hidratação de pastas de cimentos portland com adições de materiais residuais	Seis pastas compostas a partir de 98% de clínquer + 2% de gesso e adição de quatro materiais residuais distintos.	Pastas de A/S = 0,4 e mantidas a (30+-2°C). Cessou hidratação com álcool isopropílico e éter, seguido de secagem a 105°C por 1h (1). Pastas de com a/s 1,0. Diversas extrações da fase líquida, até 60 min (2).	(1) água não evaporável, (gravimetria entre 105°C a 1000°C, por 1h), calorimetria de condução, e Rc, (2) íons cálcio em fase líquida.	São discutidas as curvas de calor de hidratação e os dados corroborados pelos resultados dos demais ensaios.	O conjunto dos resultados evidenciou efeito de diluição da matriz cimentícia, efeito retardador da EAF nas primeiras idades e associação da ação do filler e reação pozolânica quanto à cinza de casca de arroz.

Legenda: DRX = difratometria de raios X; TG/DTG = termogravimetria e termogravimetria diferencial.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaio		
				Tipo	Parâmetros destacados	
The role of calcium carbonate in cement hydration. MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER <i>Cement and Concrete Research.</i> (2006)	Avaliar quantitativa-mente o impacto da calcita na mineralogia da pasta, por meio de gráficos de equilíbrios de fases.	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	A calcita atua intimamente durante a hidratação e define a existência de fases específicas. Está vinculada especialmente à composição química da pasta e à sua área específica.
Hydration of bagasse ash blended Portland cement. SINGH; SINGH; RAI <i>Cement and Concrete Research</i> (2000)	Estudar a hidratação do cimento com substituição progressiva de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBC)	Pasta de cimento com 10%, 20% e 30% de substituição de CBC, com mistura e homogeneização em frasco de polietileno.	Pastas de a/s = 0,5. Interrompeu a hidratação com álcool isopropílico e éter, após 1, 3, 7, 15 e 28 dias. A pasta hidratada foi seca a 105°C, acondicionada em saco plástico e mantida em dessecador.	Conduktivimetria elétrica (1), DSC (2), Água não evaporável, DRX e Cal livre (método de Franke modificado). Ensaio físicos.	(1) Em suspensão com a/s = 3,0, até 150 min de hidratação. (2) As entalpias de reação de C-S-H e Ca(OH) ₂ para confirmar a reação pozolânica. (3) Gravimetria a 1000°C.	O Ca(OH) ₂ da pasta sem CBC foi superior à pasta com 10% de CBC: efeito de diluição do cimento e ocorrência de reação pozolânica.

Legenda: DRX = difratometria de raios X; DSC = calorimetria exploratória diferencial.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Tabela A1 - Parâmetros Experimentais de Estudos com Foco em Hidratação do Cimento - Bibliografias de Referência.						
Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaios		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Influence of water ratio on hydration kinetics: simple models based on spatial considerations. BENTZ <i>Cement and Concrete Research(2006)</i>	Modelagem simplificada da cinética de hidratação, função da fração volumétrica da porosidade total preenchida pela água.	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	O modelo estendido considera a influência da substituição de parte do cimento por filler inerte durante a hidratação. Considera-se toda área específica do filler calcário ponto de nucleação das fases hidratadas.
Study of hydration of binding systems in lime-based mortars for repairing historical structures. PAPAYIANNI; KONOPISSI <i>International Building Lime Symposium (2005).</i>	Avaliar a hidratação de cal hidratada (aérea, lama de cal hidráulica) em combinação com quatros distintos materiais: pozolana, tijolo moído, argila e cimento branco.	Ensaçadas 14 tipos de pastas. Os ensaios de resistência mecânica e de porosidade foram executados em 12 exemplares da mesma pasta.	Pastas com consistência padrão (método Vicat), portanto, com variação da relação água/aglomerante. Cura: 20 °C±2 e 90% de UR.	Resistências à compressão e à tração, porosidade, TG/DTG, DRX, observação em lupa estereoscópica e MEV	Grau de hidratação e taxa de carbonatação por TG/DTG. Mineralogia das fases hidratadas: DRX, e microestrutura: lupa e MEV.	Correlacionou-se a taxa de carbonatação e de formação de C-S-H com a resistência mecânica. Estabelecem-se critérios para a seleção de sistemas de aglomerantes para reparo de argamassas históricas, com foco na resistência mecânica e na durabilidade.

Legenda: TG/DTG = termogravimetria e termogravimetria diferencial; DRX = difratometria de raios X; MEV = microscopia eletrônica de varredura.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaiois. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaiois		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: isothermal conduction calorimetry. MOSTAFÁ; BROWN <i>Thermochimica acta</i> (2005)	Estudar a hidratação de cimento com pozolanas, nas primeiras idades, por meio da evolução de calor.	Misturas de 3g de sólidos com cerca de 3g de água, obtidas por substituição de 10, 20 e 30% de cimento por caulim ou sílica ativa.	Os materiais sólidos e a água foram condicionados separadamente, a 25°C. A seguir, a água foi incorporada ao cimento por meio de uma seringa, no próprio calorímetro.	Calorimetria de condução isotérmica (1), DRX (2).	(1) O calor de hidratação foi monitorado durante 45 horas, em condições isotérmicas a 25°C. (2) Amostras ensaiadas: anidras e com 1, 4, 10 e 24horas de hidratação.	O artigo discute os eventos térmicos em função da composição química e mineralógica dos materiais e dos produtos de reação formados.
Calor de hidratação do cimento portland na presença de adições minerais de baixa e alta reatividade. LIDUÁRIO et al. <i>Anais do 49º Congresso Brasileiro do Concreto.</i> Setembro (2007).	Avaliar o comportamento térmico de adições minerais incorporadas ao cimento em vistas da aplicação em concreto.	Cimento CP II F e adições minerais: sílica ativa, metacaulim, escória de alto-forno e pozolana de argila calcinada.	As adições minerais foram utilizadas em substituição parcial (em volume) do cimento em argamassas, sendo: com sílica ativa e metacaulim: 4%, 8% e 12%; com pozolana: 15%, 20% e 30%; com escória de alto forno: 40%, 50% e 60%.	DRX; Ensaio Chapelle; Calorimetria pela garrafa de Langavant (NBR 12.006/90) em argamassas de cimento e misturas com 1:3:0,5 (cim:areia:água)	DRX: caracterização mineralógica dos materiais; ensaio Chapelle: caracterizar a atividade pozolânica das adições minerais.	Avaliou-se a influência das adições minerais na hidratação por meio do calor de hidratação até os sete dias de idade.

Legenda: DRX = difratometria de raios X; TG/DTG = termogravimetria e termogravimetria diferencial.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaio		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Activation of fly ash cementations systems in the presence of quicklime. Part I: Compressive strength and pozzolanic reaction rate ANTIOHOS; TSIMAS <i>Cement and Concrete Research (2004)</i>	Examinar o efeito da cal virgem como ativador químico da cinza volante focando resistência mecânica e taxa de reação pozolânica.	Idem. Antiohos S., <i>et al.</i> (2006) e Antiohos S., <i>et al.</i> (2007)	Idem. Antiohos S., <i>et al.</i> (2006) e Antiohos S., <i>et al.</i> (2007)	Em pastas: TG/DTG com determinação de água não evaporável; Em argamassas: Rc	Ensaio de TG/DTG: calcinação de 1g de amostra (seca previamente a 70°C) a 950°C – CaCO ₃ obtido por TG	Apresenta-se um fator de eficiência para a ação da cal calculado em função de Rc e da proporção de cimento e cinza volante em argamassas ensaiadas. Relaciona-se o fator de eficiência com a água não evaporável das pastas.
Evidencias de interação química do copolímero EVA com cimento portland em hidratação. SILVA; CINCOTTO; ROMAN <i>E-Mat. (2004)</i>	Caracterizar a microestrutura de pastas de cimento modificadas com diferentes teores de EVA com relação água/cimento constante.	Pasta com duas condições de cura e 28 dias de idade.	Mistura mecânica, com relação a/c 0,4 e moldagem em cilindros de polietileno de 30X50mm. Embalagens rotacionadas a cerca de 20rpm até início da pega	TG/DTG (1), IV-FTIR, MEV com sonda de energia dispersiva de raios X (EDAX).	(1) Moagem manual das pastas até inferior a 65 µm, em um conjunto almofariz/pistilo de ágata, no interior de um balão flexível de polietileno preenchido com gás N ₂ . Massa para ensaio 30mg.	Todos os dados de perda de massa no ensaio de DTA/TG foram expressos em função do resíduo calcinado da amostra como sugerido por Taylor (1990).

Legenda: IV-FTIR = espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier; TG/DTG= TG/DTG = termogravimetria e termogravimetria diferencial.

Tabela A1 - Parâmetros experimentais de estudos com foco em hidratação de cimento – Bibliografias de referência.

Título, Autor (es), Publicação	Objetivo	Metodologia experimental				Dados dos principais ensaios. Interpretação e observações.
		Amostras	Preparação	Ensaio		
				Tipo	Parâmetros destacados	
Phase composition and reaction kinetics of OPC Hydration by in situ transmission XRD using a focusing elliptical mirror. FELDMAN et al. ICCC (2007).	Determinar fases hidratadas do cimento	Pasta com dois tipos de cimento: Tipo I e II da ASTM E relação a/c 0,5	Empregou-se misturador planetário e 60s de mistura. Para ensaio de DRX a pasta (camada de de 100-150 µm) foi envolvida com filme Kapton.	DRX	Difratômetro PANalytical X'Pert Pro MPD com detector de alta velocidade (X'Celerator), módulo de transmissão e espelho de foco elíptico.	Discute os dados com foco na cinética da hidratação do cimento nas primeiras idades.
Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/ Rietveld analysis and independent methods. SCRIVENER et al. Cement and Concrete Research (2004)	Determinar quantitativamente as principais fases hidratadas do cimento	Pasta de cimento (Tipo I da ASTM) com relação a/c 0,4	Empregou-se 10% de coríndon em relação à massa de cimento como padrão interno. Acondicionamento em câmara com temperatura e umidade controlada para medida de raios X até 1 dia de hidratação.	DRX	Difratômetro com detector X'Celerator e câmara especial para a amostra. Medidas em intervalos de 8 a 10 minutos. Teores das fases obtidos por Método Rietveld.	Conclui que a DRX empregando-se o método de Rietveld é promissora para fornecer informações quantitativas sobre as fases hidratadas do cimento

Legenda: DRX = difratometria de raios X.

APÊNDICE B

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE ESTUDOS RECENTES EM HIDRATAÇÃO DE CIMENTO

- B I – Interpretação dos eventos térmicos: dados bibliográficos.
- B II – Curvas de TG/DTG das pastas nas diversas idades de hidratação.
- B III – Tratamento dos dados de TG/DTG: método de cálculo.

B I - Interpretação dos eventos térmicos: dados bibliográficos

Tabela B1 - Dados bibliográficos de TG/DTG em materiais cimentícios: temperaturas de reação e interpretação dos eventos térmicos.

Referência bibliográfica	Temperaturas (°C)	Interpretação do evento térmico
Betoli (2007)	28-380	C-S-H e aluminatos
	360-500	Decomposição do CH $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$
	450-998	Decomposição do CaCO_3
Taylor (1998)	115-125	C-S-H
	135-140	Etringita
	145-165	Gypsum (em cimento anidro)
	185-200	Fase AFm
	485	Decomposição do CH (originário da hidratação do CaO livre)
	530-550	Decomposição do CH
Dados de C-S-H sintetizado em laboratório, à temperatura ambiente. Ramachandran (1969)	80-350 (E)	Perda de água livre e água de adsorção do C-S-H
	350-500 (E)	Desidratação do C-S-H
	525-570 (E)	Decomposição do CH
	140-150 (E)	Dessorção de água do $\alpha\text{C-S-H}$
	160-165 (E)	Decomposição do CH
	570 (Ex)	
	780-820 (E)	Cal adsorvida no C-S-H com $\text{CaO/SiO}_2 = 1,2$
	860 (Ex)	Característico do gel de tobermorita (C-S-H)
Dados de hidratação de pastas de cimento portland. Ramachandran (1969)	130-140	Dessorção da água capilar do C-S-H ou fase X. O evento aumenta com o tempo de cura.
	195-200	Desidratação de compostos sulfatados
	<200 (E)	Desidratação
	500-600 (E)	Desidroxilação do CH
	>800°C	Descarbonatação do CaCO_3
	315-330	C_3AH_6
	415-430	Desidratação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$
	515-590 (E)	Desidratação do CH
Dados de cimento portland anidro. (Greene apud Ramachandran, 1969)	140-170	Decomposição do gesso
	<500°C	Pico sutil: decomposição do CH
	<800°C	Pico sutil: decomposição do CaCO_3

Legenda: E = reação endotérmica; Ex = reação exotérmica.

Tabela B1 - Dados bibliográficos de TG/DTG em materiais cimentícios: temperaturas de reação e interpretação dos eventos térmicos (continuação).

Referência bibliográfica		Temperaturas (°C)	Interpretação do evento térmico
Dados de pastas de cimento portland em diversas idades de hidratação. (Greene apud Ramachandran 1969)	5 min	130 (E)	Desidratação da fase AFm
		140-170	Gesso. Redução da intensidade do pico em relação ao anidro por consumo parcial do gesso
	1h	-	Crescimento do pico do sulfoaluminato (até 4h) e maior redução do pico de gesso
	4h	500 (E) aprox.	Desidratação do CH. Primeira detecção de portlandita fornada na hidratação da fase C ₃ S.
		<500 (E)	Pico sutil próximo a 500°C: dessorção de água quimicamente ligada da cal livre do cimento.
	24h	-	Aumento de CH. Gesso praticamente ausente. Intensificação do pico do sulfoaluminato em temperatura ligeiramente abaixo do gesso
	7 dias	-	Pico do sulfoaluminato bem definido: indica também presença de C-S-H.
Dados de hidratação de pastas de cimento portland com adição de calcário. YE et al. (2007)		100-130	Evaporação de água adsorvida (ou fixada por adsorção)
		160-185	Perda de água de hidratação (desidratação)
		220-400	Liberação ou perda de água de gel
		450	Decomposição da portlandita (CH): pico estreito e alongado
		500-700	Desidratação adicional e/ou desidroxilação
		750 (em torno de)	Decomposição da calcita [CaCO ₃]

Legenda: E = reação endotérmica.

B II – Curvas de TG/DTG das pastas nas diversas idades de hidratação

Figura B2 - Curvas de TG/DTG da pasta 1:1 CH I.

Figura B4 - Curvas de TG/DTG da pasta 1:2 CH I.

Figura B6 - Curvas de TG/DTG dos materiais e misturas anidras.

Figura B7 - Curvas DTG da pasta de cimento nas diversas idades de hidratação.

Figura B8 - Curvas DTG da pasta 1:1 CH I nas diversas idades de hidratação.

Figura B9 - Curvas DTG da pasta 1:1 CH III nas diversas idades de hidratação.

Figura B10 - Curvas DTG da pasta 1:2 CH I nas diversas idades de hidratação.

Figura B11 - Curvas DTG da pasta 1:2 CH III nas diversas idades de hidratação.

B III – Tratamento dos dados de TG/DTG: método de cálculo

As Tabelas 4.6 a 4.10 apresentam os parâmetros químicos das cinco pastas estudadas, calculados com base nas variações de massa para cada evento térmico, conforme as respectivas curvas de TG/DTG.

Para permitir a comparação dos teores das espécies químicas nas diversas idades, de forma a avaliar a evolução da hidratação do cimento presente nas pastas, os dados obtidos nas curvas de TG/DTG foram expressos na forma dos compostos presentes nos aglomerantes originais. Para tanto, aplicou-se o seguinte tratamento de dados:

- Recalculou-se os dados de perdas de massa das curvas de TG, de forma que os valores residuais encontrados na TG/DTG estejam na mesma *base 100*⁽¹⁾, considerando-se a perda de massa total segundo as respectivas curvas de TG/DTG (Figuras B1, 2, 3, 4 e 5);
- Na seqüência, por meio de *cálculo estequiométrico*⁽²⁾, calculou-se os teores⁽³⁾ de água combinada, portlandita, brucita (quando cabível) e carbonato de cálcio, presentes nas pastas, com base nas perdas de massa de faixas de temperatura específicas da decomposição térmica dessas espécies químicas. Este procedimento permite comparar adequadamente as variações de massa que ocorrem nos eventos térmicos do mesmo tipo de pasta.

Para o cálculo do *incremento* de hidróxido de cálcio⁽⁴⁾ proveniente da hidratação do cimento foi utilizada a seqüência a seguir:

- A partir das proporções de mistura utilizadas na dosagem das pastas, foram calculados os respectivos *teores de cimento e cal na base não volátil*⁽⁵⁾, adotando-se as devidas perdas de massa desses materiais anidros, obtidas na TG/DTG (Figura B6).
- Calculou-se, com esses dados, os teores de *hidróxido de cálcio*⁽⁶⁾ provenientes do cimento e da cal presentes na mistura anidra.

- Por fim, para cada idade calculou-se os *incrementos*⁽⁴⁾ de hidróxido de cálcio gerados na hidratação do cimento, descontando os teores de hidróxido de cálcio do cimento e da cal da mistura anidra, dos respectivos teores de hidróxido de cálcio das pastas, calculados na base 100.

Tabela B2 - Exemplo de cálculo dos constituintes da pasta obtidos por TG/DTG.

Pasta 1:1 CH I 28 dias				
Constituintes	H₂O Comb.	Mg(OH)₂	Ca(OH)₂	CaCO₃
Faixa (°C)	30-350	350-435	435-600	600-1000
Perda de massa (%)	10,02	1,36	6,62	5,90
Perda de massa base 100 (%)⁽¹⁾	13,17	1,79	8,70	7,75
Perda de massa total (%)	23,90			
Residual de massa (%)	76,10			
Fator estequiométrico⁽²⁾	1,000	3,237	4,113	2,274
Teores (%)⁽³⁾	13,17	5,78	35,78	17,63
Proporção de cimento BNV(5)	75			
Proporção de cal BNV⁽⁵⁾	25			
Teores no cimento anidro (%)⁽⁶⁾	1,16	-	0,17	13,32
Teores na cal anidra (%)⁽⁶⁾	1,43	-	28,25	13,54
Incrementos (%)⁽⁴⁾	24,57	-	15,14	8,76

APÊNDICE C

DRX: DADOS DOS ENSAIOS EM PASTA

- C I – Difrátogramas interpostos, por pasta. Destaque evolução dos picos principais de etringita, gipsita, portlandita e alita.
- C II – Difrátogramas do início e final de hidratação, no intervalo estudado, por pasta.
- C III - Espécies minerais identificadas por DRX nas diversas idades de hidratação.
- C IV – Dados de picos com maiores intensidades dos compostos selecionados para análise, por pasta.

C I – Difractogramas interpostos, por pasta. Destaque evolução dos picos principais de etringita, gipsita, portlandita e alita.

Figura C1 - Difractogramas da pasta de cimento nas várias idades de hidratação. Destaque: picos selecionados para avaliar a evolução das respectivas espécies químicas.

Figura C2 - Difrátogramas da pasta 1:1 CH I nas várias idades de hidratação. Destaque: picos selecionados para avaliar a evolução das respectivas espécies químicas.

Figura C3 - Difractogramas da pasta 1:1 CH III nas várias idades de hidratação. Destaque: picos selecionados para avaliar a evolução das respectivas espécies químicas.

C II – Difratomogramas do início e final de hidratação, no intervalo estudado, por pasta.

Figura C4 - Difratomogramas da pasta cimento – T zero e 18 horas.

Figura C5 - Difrátogramas da pasta 1:1 CH I – T zero e 14 horas.

Figura C6 - Difrátogramas da pasta 1:1 CH III – T zero e 12,5 horas.

C III - Espécies minerais identificadas por DRX nas diversas idades de hidratação.

Tabela C1 - Espécies minerais identificadas na pasta de cimento por DRX, em função do tempo de hidratação.

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Fichas (ICDD-JCPDS)	Cimento CP II E anidro, por DRX	Espécies minerais identificadas na pasta de CIMENTO por DRX, em função do tempo de hidratação											
				T zero	15'	30'	1h	1h:30'	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
Portlandita	Ca(OH)_2	44-1481	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Calcita	CaCO_3	47-1743 24-0027	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO_2	46-1045 02-0458	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
-	CaO	77-2376	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alita	C_3S	42-0551 49-0442	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Belita	C_2S	49-1673	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Brownmillerita	C_4AF	42-1469 30-0226	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
-	C_3A	06-0495	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Etringita (trissulfo-aluminato de cálcio hidratado)	AFt	09-0414 41-0217	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
-	C-A-H	33-0254	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33-0311	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Monossulfo-aluminato de cálcio hidratado	AFm	42-0062	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	29-0374	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

Legenda: X = fases originalmente presentes no cimento anidro; O = produto de hidratação do cimento.

Tabela C1 - Espécies minerais identificadas na pasta de cimento por DRX, em função do tempo de hidratação (continuação).

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Fichas (ICDD-JCPDS)	Cimento CP II E anidro, por DRX	Espécies minerais identificadas na pasta de CIMENTO por DRX, em função do tempo de hidratação									
				9h	10h	11h	12h	13h	14h	15h	16h	17h	18h
Portlandita	Ca(OH) ₂	44-1481	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Calcita	CaCO ₃	47-1743 24-0027	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO ₂	46-1045 02-0458	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
-	CaO	77-2376	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Alita	C ₃ S	42-0551	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Belita	C ₂ S	49-1673	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Brownmillerita	C ₄ AF	42-1469 30-0226	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
-	C ₃ A	06-0495	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Etringita (trisulfo-aluminato de cálcio hidratado)	AFt	09-0414 41-0217	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
-	C-A-H	33-0254	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	33-0311	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Monosulfo-aluminato de cálcio hidratado	AFm	42-0062	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	29-0374	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O

Legenda: **X** = fases originalmente presentes no cimento anidro; **O** = produto de hidratação do cimento.

Tabela C2 - Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CHI por DRX, em função do tempo de hidratação.

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Fichas (ICDD-JCPDS)	Presente nos anidros, por DRX		Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CHI por DRX, em função do tempo de hidratação								
			Cal hidratada CH I	Cimento CP II E	T zero	30'	1h	1h:30'	2h	3h	4h	5h	6h
Portlandita	Ca(OH)_2	44-1481	X	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Calcita	CaCO_3	47-1743 24-0027	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO_2	46-1045 02-0458	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Alita	C_3S	42-0551	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Belita	C_2S	49-1673	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Brownmillerita	C_4AF	42-1469	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33-0311	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
-	C_3A	06-0495	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	15-0641	-	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O
Etringita (trisulfo-aluminato de cálcio hidratado)	AFt	09-0414	-	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O
-	C-A-H	33-0254	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O	O

Legenda: X = fases originalmente presentes no cimento anidro; O = produto de hidratação do cimento.

Tabela C2 - Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CHI por DRX, em função do tempo de hidratação (continuação).

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Fichas (ICDD-JCPDS)	Presente nos anidros, por DRX		Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CHI por DRX, em função do tempo de hidratação							
			Cal hidratada CHI	Cimento CP II E	7h	8h	9h	10h	11h	12h	13h	14h
Portlandita	Ca(OH)_2	44-1481	X	-	O	O	O	O	O	O	O	O
Calcita	CaCO_3	47-1743 24-0027	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO_2	46-1045 02-0458	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Alita	C_3S	42-0551	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Belita	C_2S	49-1673	-	X	X	X	X	X	X	X	-	X
Brownmillerita	C_4AF	42-1469	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33-0311	-	X	X	X	X	-	-	-	-	-
-	C_3A	06-0495	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	15-0641	-	X	O	O	O	O	O	O	O	O
Etringita (trisulfo-aluminato de cálcio hidratado)	AFt	09-0414	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O
-	C-A-H	33-0254	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O

Legenda: X = fases originalmente presentes no cimento anidro; O = produto de hidratação do cimento.

Tabela C3 - Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CHIII por DRX, em função do tempo de hidratação.

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Fichas (ICDD-JCPDS)	Presente nos anidros, por DRX		Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CH III por DRX, em função do tempo de hidratação							
			Cal hidratada CH I	Cimento CP II E	T zero	30'	1h	1h: 30'	2h	2h: 45'	3h: 30'	4h: 30'
Portlandita	Ca(OH)_2	44-1481	X	-	O	O	O	O	O	O	O	O
Calcita	CaCO_3	47-1743 24-0027	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO_2	46-1045 02-0458	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Brucita	Mg(OH)_2	82-2453	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Periclásio	MgO	89-4248	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Dolomita	$\text{CaMg(CO}_3)_2$	71-1662	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Alita	C_3S	42-0551	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Belita	C_2S	49-1673	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Brownmillerita	C_4AF	42-1469	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	33-0311	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
-	C_3A	06-0495	-	X	X	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	15-0641	-	X	O	O	O	O	O	O	O	O
Monosulfo-aluminato de cálcio hidratado	AFm	42-0062 42-0065	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O
-	C-A-H	33-0254	-	-	O	O	O	O	O	O	O	O
Etringita (trisulfo-aluminato de cálcio hidratado)	AFt	09-0414	-	-	-	O	O	O	O	O	O	O

Legenda: X = fases originalmente presentes no cimento anidro; O = produto de hidratação do cimento.

Tabela C3 - Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CHIII por DRX, em função do tempo de hidratação (continuação).

Compostos ou fases mineralógicas	Composição química	Fichas (ICDD-JCPDS)	Presente nos anidros, por DRX		Espécies identificadas na pasta 1:1 com cal CH III por DRX, em função do tempo de hidratação						
			Cal hidratada CH I	Cimento CP II E	5h: 30'	6h: 30'	7h: 30'	8h: 30'	9h: 30'	10h: 30'	11h: 30'
Portlandita	Ca(OH) ₂	44-1481	X	-	O	O	O	O	O	O	O
Calcita	CaCO ₃	47-1743 24-0027	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Quartzo	SiO ₂	46-1045 02-0458	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Brucita	Mg(OH) ₂	82-2453	X	-	X	X	X	-	X	X	X
Periclásio	MgO	89-4248	X	-	X	X	X	X	X	X	X
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	71-1662	X	-	X	X	X	X	X	X	X
Alita	C ₃ S	42-0551	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Belita	C ₂ S	49-1673	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Brownmillerita	C ₄ AF	42-1469	-	X	X	X	X	X	X	X	X
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	33-0311	-	X	X	X	X	X	X	X	X
-	C ₃ A	06-0495	-	X	-	-	-	-	-	-	-
Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	15-0641	-	X	O	O	O	O	O	O	O
Monosulfo-aluminato de cálcio hidratado	AFm	42-0062 42-0065	-	-	O	O	O	O	O	O	O
-	C-A-H	33-0254	-	-	O	O	O	O	O	O	O
Etringita (trisulfo-aluminato de cálcio hidratado)	AFt	09-0414	-	-	O	O	O	O	O	O	O

Legenda: X = fases originalmente presentes no cimento anidro; O = produto de hidratação do cimento.

C 4 – Dados de picos com maiores intensidades dos compostos selecionados para análise, por pasta.

Tabela C4 – Três picos com as maiores intensidades dos compostos selecionados da pasta de cimento.

Compostos	Pico (intensidade, em %)		
	Principal	Secundário	Terciário
Alita (C ₃ S)	34,5 ° (100 %)	51,8 ° (77 %)	29,2 ° (74 %)
Gipsita	11,8 ° (100 %)	20,9 ° (100 %)	-
Portlandita	34,2 ° (100 %)	18,0 ° (72 %)	50,8 ° (34 %)
Etringita	9,25 ° (100 %)	15,9 ° (76 %)	22,9 ° (24 %)

Tabela C5 – Três picos com as maiores contagens dos compostos selecionados para a pasta 1:1 CH I.

Compostos	Pico (intensidade, em %)		
	Principal	Secundário	Terciário
Alita (C ₃ S)	51,8 ° (77 %)	41,4 ° (60 %)	30,2 ° (25 %)
Gipsita	11,6 ° (100 %)	20,7 ° (100 %)	-
Portlandita	34,0 ° (100 %)	18,0 ° (72 %)	50,7 ° (34 %)
Etringita	9,0 ° (100 %)	15,7 ° (76 %)	22,9 ° (24 %)

Tabela C6 – Três picos com as maiores contagens dos compostos selecionados para a pasta 1:1 CH III.

Compostos	Pico (intensidade, em %)		
	Principal	Secundário	Terciário
Alita (C ₃ S)	34,2 ° (100 %)	51,6 ° (77 %)	41,0 ° (60 %)
Gipsita	11,6 ° (100 %)	20,7 ° (100 %)	-
Portlandita	34,0 ° (100 %)	18,0 ° (72 %)	50,7 ° (34/31 %)
Etringita	9,0 ° (100 %)	15,7 ° (76 %)	22,9 ° (24/50 %)

APÊNDICE D

ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL

- D I – Preparação das pastas e execução do ensaio.
- D II – Resultados de ensaio.

D I - Ensaio de Resistência à compressão axial - Preparação das pastas e execução do ensaio.

As pastas foram preparadas em uma argamassadeira marca Contenco, conforme especificado na NBR 7215/96, de acordo com o seguinte procedimento:

- Pesar os materiais pulverizados e transferir a para a cuba da argamassadeira orbital;
- Adicionar a água sobre o material pulverizado (cimento ou cimento e cal hidratada). Manter em repouso por 30 segundos;
- Agitar a mistura por 90 segundos na velocidade 1 (baixa);
- Limpar as laterais internas da cuba da argamassadeira; com espátula apropriada para agregar todo o material no fundo da cuba (máximo em 20 segundos);
- Agitar a mistura por 90 segundos na velocidade 2 (alta);
- Moldar os corpos-de-prova em formas metálicas de 05 x 10 cm e manter os cps em ambiente de laboratório;
- Após 24 horas, desmoldar os cps e mantê-los em ambiente de laboratório, até a idade de ensaio. Executar o ensaio de resistência mecânica (Figura D1) em máquina universal de ensaios marca Mohr & Federhaff, modelo BPP 20/2 Eletrohidráulica modificada com célula de carga eletrônica, com capacidade de 2000kN e resolução de 0,01kN.

Figura D1 - Ensaio de resistência à compressão axial.

D II – Resultados de ensaio.

Tabela D1 - Resultados de resistência à compressão da pasta de cimento CP-IIIE.

Resistência à compressão, em MPa						
Idades	Corpo-de-prova, nº				Média	DRM
(dias)	01	02	03	04		
1	3,9	4,0	3,9	3,9	3,9	2,6
3	12,9	11,9	12,2	11,9	12,1	5,7
7	19,8	21,0	20,8	21,0	20,7	4,3
28	30,8	30,8	29,9	30,1	30,4	1,6

DRM = desvio relativo médio.

Tabela D2 - Resultados de resistência à compressão da pasta 1:1 CH I.

Resistência à compressão, em MPa						
Idades	Corpo-de-prova, nº				Média	DRM
(dias)	01	02	03	04		
1	3,2	3,1	3,1	3,2	3,2	3,1
3	7,8	8,0	7,8	7,5	7,8	3,8
7	13,2	13,8	14,5	13,4	13,7	5,8
28	19,4	19,9	20,0	20,1	19,9	2,5

DRM = desvio relativo médio.

Tabela D3 - Resultados de resistência à compressão da pasta 1:1 CH III.

Resistência à compressão, em MPa						
Idades	Corpo-de-prova, nº				Média	DRM
(dias)	01	02	03	04		
1	2,1	1,9	1,9	2,0	2,0	5,0
3	5,7	5,6	5,6	5,6	5,6	1,8
7	11,3	11,3	11,4	11,8	11,5	2,6
28	15,3	16,0	15,5	16,1	15,7	2,5

DRM = desvio relativo médio.

Tabela D4 - Resultados de resistência à compressão da pasta 1:2 CH I.

Resistência à compressão, em MPa						
Idades	Corpo-de-prova, nº				Média	DRM
(dias)	01	02	03	04		
1	1,7	1,7	1,7	1,6	1,7	5,9
3	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5	2,2
7	8,3	8,4	8,9	8,3	8,5	4,7
28	13,0	12,8	12,4	12,0	12,6	4,8

DRM = desvio relativo médio.

Tabela D5 - Resultados de resistência à compressão da pasta 1:2 CH III.

Resistência à compressão, em MPa						
Idades	Corpo-de-prova, nº				Média	DRM
(dias)	01	02	03	04		
1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	0
3	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2	3,1
7	6,4	6,0	6,4	6,4	6,3	4,8
28	11,6	11,1	11,0	11,6	11,3	2,7

DRM = desvio relativo médio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11.578 (EB 2138):** Cimento portland composto – Especificação. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR NM 43/03:** Cimento portland: determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 7215:** Cimento portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR NM 65/03:** Cimento portland: determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 7175:** Cal hidratada para argamassas – Requisitos. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR-NM 13:** Cimento portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol. Rio de Janeiro, 2004.

ANTIOHOS, S. K. et al. Influence of quicklime addition on the mechanical properties and hydration degree of blended cements containing different fly ashes. **Construction and Building Materials**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science>> Acesso em: 12 dezembro 2007.

ANTIOHOS, S.; PAPAGEORGIOU, A.; TSIMAS, S. Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime - part 2: Nature of hydration products, porosity and microstructure development. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p.2123–2131, 2006

ANTIOHOS, S.; TSIMAS, S. Activation of fly ash cementitious systems in the presence of quicklime. Part I. Compressive strength and pozzolanic reaction rate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p.769–779, 2004.

ARANDIGOYEN, M. et al. Variation of microstructure with carbonation in lime and blended pastes. **Applied Surface Science**, v.252, p.7562–7571, 2006.

ARANDIGOYEN, M. et al. Lime-pastes with different kneading water: pore structure and capillary porosity. **Applied Surface Science**, v. 252, p.1449–1459, 2005.

ATKINS, P. W. **Físico-química: fundamentos**. Rio de Janeiro: LCT, 2003. 476p.

BASSETT, J. et al. **Vogel - Análise inorgânica quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois Ed., 1981. 690p.

BASTOS, P. K. X. **Retração e desenvolvimento de propriedades mecânicas de argamassas mistas de revestimento**. 2001. 172f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2001.

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento portland**. Florianópolis, 2007. 188f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BOUASKER, M. et al. Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: effect of limestone filler and granular inclusions. **Cement and Concrete Composites**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science>>. Acesso em: 12 dezembro 2007.

BOYNTON, R.S. **Chemistry and technology of lime and limestone**. 2. ed. New York : John Wiley, 1980. 578p.

CARDOSO, F. A.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. Caracterização reológica de argamassas pelo método de squeeze-flow. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS, 6., 2005, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC/ANTAC, 2005. p. 121-143.

CINCOTTO, M. A. **Estudo da composição química da cal hidratada produzida no Estado de São Paulo**. 1977. 57f. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1977.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. A.; JOHN, V. M. Cal na construção civil. In: ISAIA, G.C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. v. 1, p. 693 -725, 2007.

CINCOTTO, M. A.; BATTAGIN, A. F.; AGOPYAN, V. Caracterização da escória granulada de alto forno e seu emprego como aglomerante e agregado. São Paulo: IPT, 1994. 34p.

CYR, M.; COUTAND, M.; CLASTRES, P. Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p.278–1289, 2007.

DIAMOND, S. Cement pastes: rheology and evolution of properties and structures. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL ON CEMENT, 7., 1980, Paris. **Proceedings...** Paris, 1981. v. 4, p. 113-123.

ELSEN, J. Microscopy of historic mortars—a review. **Cement and Concrete Research**, v.36, 2006, p.1416-1424.

EMOTO, T.; BIER, T. A. Rheological behavior as influenced by plasticizers and Hydration kinetics. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p. 647-654, may 2007.

FELDMAN, S. B. et al. Phase composition and reaction kinetics of OPC hydration by *in situ* transmission XRD using a focusing elliptical mirror. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Montreal, 2007. **Proceedings...** cd-rom (Section M2-02 X-Ray Based Methods. M2-02.1).

GLASSER, F. P. The pore fluid in Portland cement: its composition and role. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 11., 2003. **Proceedings...** p. 19 – 30.

HENRIQUES, F. M. A. Conservação dos revestimentos exteriores do Palácio Nacional de Sintra. **CADERNOS EDIFÍCIOS - Revestimentos de paredes em edifícios antigos**. LNEC, n. 2, p. 208, out. 2002.

HOLTEN, C. L. M.; STEIN, H. N. Influence of quartz surface on the reaction $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O + \text{water}$. **Cement and Concrete Research**, v. 7, p. 291-296, 1977.

HOPPE FILHO, J.; CINCOTTO, M. A. Efeitos da cinza volante na resistência à compressão em concretos com alto teor de cinza volante e cal hidratada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 49., 2007, Bento Gonçalves. **Anais...** cd-rom.

ISAIA, G. C. **Efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura**. 1995. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, 1995.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 13.320-1:1999**: Particle size analysis laser diffraction methods – Part 1: general principles. Geneva, 1999.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. Hydratation of Portland cement. In: BARNES, P. (Ed.). **Structure and Performance of Cement**. Essex: Applied Science Publishers, 1983. p. 237-318.

JOHN, V. M. Repensando o papel da cal hidratada nas argamassas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 5., 2003, São Paulo. **Anais...** São Paulo: EPUSP-PCC/ANTAC, p. 47-62.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. São Paulo, 1995. 200f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil. Universidade de São Paulo, 1995.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. 2000. 113f. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica. Departamento de engenharia de Construção Civil, Universidade de São Paulo, 2000.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. **ACI Materials Journal**, v. 99, n. 3, p. 138 -142, mar-apr. 2002.

KRIZAN, D. M. et al. A Study on Time behavior of fly-ash blended cement products. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 10., Goteborg. **Anais...** Goteborg, Sweden, 1997. v. 3.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1939 -1947, 2003.

HEWLETT, P.C. (Ed.). **LEA's Chemistry of cement and concrete**. 4. ed. [S.l.]: Elsevier, 2006. 1083p.

MARGALHA, M. G. L. B. **O uso da cal em argamassas no alentejo**. 1997. 253f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Évora, 1997.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4., p. 551-558, apr. 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994. 537p.

MERTENS, G. et al. Physical and chemical evolution of lime,mortars from Tournai (Belgium). In: INTERNATIONAL BUILDING LIME SYMPOSIUM, 2005, Orlando. **Proceedings...**

MIDDENDORF, B. et al. Lime pozzolan binders: an alternative to opc? In: INTERNATIONAL BUILDING LIME SYMPOSIUM, 2005, Orlando. **Proceedings...**

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry. **Thermochimica Acta**, v. 435, p. 162–167, 2005.

NACHBAUR, L. et al. Dynamic mode rheology of cement pastes. In: INTERNATIONAL RILEM WORKSHOP ON HYDRATION AND SETTING, 2., 1997, France. **Anais...** France: Dijon, 1997. p. 271-280.

NACHABAUR, L. et al. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 183-192, 2001.

NONAT, A. et al. Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. **Solid State Ionics**, v. 101-103, p. 923-930, 1997.

PAPAYIANNI, I.; KONOPISSI, S. Study of hydrated of binding systems in lime-based mortars for repairing historical structures. In: INTERNATIONAL BUILDING LIME SYMPOSIUM, 2005, Orlando. **Proceedings...**

PAPO, A.; CAUFIN, B. A. Study of the hydration process of cement pastes by means of oscillatory rheological techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 1111-1117, 1991.

PAULON, A. P. **Concreto ensino, pesquisas e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. v.1, cap.19, p.582-604.

PÉRA, J.; HUSSONB, S.; GUILHOT, B. Influence of finely ground limestone on cement hydration. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, p. 99-105, 1999.

QUARCIONI, V. A.; CINCOTTO, M. A. Influência da cal em propriedades mecânicas de argamassas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE ARGAMASSAS, 6., 2005, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: UFSC/ANTAC, 2005. p. 233-250.

QUARCIONI, V. A. et al. Aplicação de método de ensaio de permeabilidade ao ar em argamassas moldadas em laboratório. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 7., 2007. Recife. **Anais...** Vitória: UFPE/ANTAC. p. 1306-1320. cd-rom.

QUARCIONI, V. A. et al. Caracterização de porosidade de argamassa mista endurecida de cimento e cal com vistas à durabilidade. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, 4., 2001, Brasília. **Anais...** Brasília: UnB/ANTAC. p. 471-484.

RAMACHANDRAN, V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**. New York: Chemical Publishing Company, 1969. 308p.

RATO, V. N. P. M. **Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas**. 2006. 294f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Faculdade Nova de Lisboa, 2006.

ROJAS, M. F. Study of hydrated phases present in a MK–lime system cured at 60 °C and 60 months of reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 827–831, 2006.

SAAK, A.W.; JENNINGS, H.M.; SHAH, S.P. The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 205-212, 2001.

SCHÄFER, J.; HILSDORF, H. K. Ancient and new lime mortars-decorrelation between their composition, structure and properties. In: THIEL, M.J. (Ed.) **Conservation of Stone and Other Materials**. RILEM: 1993, v. 2, article 74

SCRIVENER, K. L. et al. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1541–1547, 2004.

SCHULTZ, M.A. Rheological studies of fresh cement pastes. Illinois, 1991. 192f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Cerâmica) - University of Illinois at Urbana-Champaign, 1991.

SCHULTZ, M.A.; STRUBLE, L.J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 273-282, 1993.

SÉBAÏBI, Y. **Influence d'une chaux magnésienne de type "S" sur les propriétés d'un mortier de ciment Portland, comparaison avec d'autres types de chaux**. 2000. 106f. Tese (Doutorado) – Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2000.

SÉBAÏBI, Y.; DHEILLY, R. M.; QUÉNEUDEC, M. Study of the water-retention capacity of a lime–sand mortar: influence of the physicochemical characteristics of the lime. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 689-696, 2003.

SILVA, D. A.; CINCOTTO, M. A.; ROMAN, H. R. Evidências de interação química do copolímero EVA com cimento portland em hidratação. **Revista de Ciência e Tecnologia de Materiais de Construção Civil**, v. 1, n. 1., p. 54-65, may 2004.

SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1485-1488, 2000.

SINGH, N. B., BHATTACHARJEE, K. N., SHUKLA, A. K. Hydration of Portland blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 5, p. 1023-1030, 1995.

STRUBLE, L. J.; LEI, W. G. Rheological changes associated with setting of cement pastes. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, p. 224-230, 1995.

TATE, M. The Most important property of cement-lime mortar in masonry construction is.... In: International Building Lime Symposium, 2005, Orlando. **Proceedings...**

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1998. 459p.

YE, G. et al. Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, p. 94–102. 2007.

YILMAZ, B.; OLGUN, A. Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone. **Cement & Concrete Composites**. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science> >. Acesso em: 12 fevereiro 2007.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. São Paulo, 1989. 191f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ZARDO, A. M. et al. Utilização da cinza de bagaço cana-de-açúcar como filler em compostos de fibrocimento. In: CONFERÊNCIA LATINO-AMERICANA DE CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEL, 1., 2004, São Paulo. e ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 10., 2004, São Paulo. **Anais...**