RAPHAEL BALDUSCO DA SILVA

REIDRATAÇÃO DE CIMENTO DE ALTO FORNO: ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO POR
TÉCNICAS COMBINADAS DE CARACTERIZAÇÃO

São Paulo
2018

RAPHAEL BALDUSCO DA SILVA

REIDRATAÇÃO DE CIMENTO DE ALTO FORNO: ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO POR
TÉCNICAS COMBINADAS DE CARACTERIZAÇÃO

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
de título de Mestre em Ciências

Área de concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador: Prof. Dr.
Sérgio Cirelli Angulo

São Paulo
2018

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

São Paulo, 08 de AGOSTO de 2018

Assinatura do autor:

Raphael Baldusco

Assinatura do orientador:

Leandro Augusto

Catálogo-na-publicação

Silva, Raphael Baldusco da

Reidratação de cimento de alto forno: análise e otimização por técnicas combinadas de caracterização / R. B. Silva – versão corr. - São Paulo, 2018.

114 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Desidratação 2.Reidratação 3.Cimento Portland de alto forno
4.Técnicas combinadas I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

Dedico este trabalho aos meus pais, Sonia e Dirceu que sempre me apoiaram em tudo e a minha namorada Joyce, pelo apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de estar realizando este mestrado em uma universidade de referência com tantas pessoas diferenciadas. Cada dificuldade em que passei, tive a certeza que o senhor estava ao meu lado, sempre me abençoando e me guiando.

Agradeço a minha família maravilhosa: meu pai Dirceu, minha mãe Sonia, minha irmã Thais, meu cunhado Fernando, minha tia Célia e minha avó Maria (*in memorian*), que sempre me acompanharam e me apoiaram em todos os passos dessa trajetória.

Ao Prof. Dr. Sérgio C. Ângulo, muito obrigado pela amizade, paciência e pelos ensinamentos, desde os tempos de estágio no IPT e também pela confiança depositada em mim para desenvolvimento deste trabalho. Creio que cada experiência que tivemos foi importante para que esta conquista se concretizasse.

Agradeço a colaboração dos colegas da pós-graduação, que de maneira importante, participaram por meio de uma conversa, sugestão, ensinamentos, discussão técnica, compartilhamento de informações e coleguismo/amizade para o desenvolvimento deste trabalho: Caroline Salles, Cesar Romano, Danilo Niza, Daniele Pessutto, Heitor Montefusco, Isabela Libório, Júlia Raucci, Karen Katagui, Ligia Real, Marcel Hark, Marcelo Montini, Marco Quattrone, Max Junginger, Natália Vieira, Rafael Cecel, Winnie Franco.

Como colaboração especial, gostaria de agradecer ao colega Thiago Ricardo Santos Nobre, pela dedicação em nosso trabalho conjunto, por todas as discussões técnicas realizadas e pelo esforço em sempre realizar um trabalho com excelência.

Agradeço aos professores que, tanto nas disciplinas quanto nas conversas diárias, me auxiliaram da melhor forma possível: prof. Antônio Figueiredo, prof. Rafael Pillegi, prof. Antonio Carlos Coelho, prof. Aquiles, prof. Nakao, profa. Maria Alba, prof. Vanderley M. John.

Agradeço ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, por disponibilizar sua infraestrutura técnica e laboratorial. Gostaria de destacar algumas pessoas importantes que contribuíram para o desenvolvimento deste

trabalho e também pela amizade que fizeram a diferença no meu dia a dia: Valdecir Quarcioni, Sérgio Soares, Anderson Lopes, Karoline Gonçalves, Rafael Cardoso, Ernan Silva, Luiz Hamassaki, Valdir Pereira, Eduardo Quitete, Fabiano Chotoli, Priscila Melo, Edwin Miranda, Roberto Ferreira, Eduardo Leão, Alexandre Cunha, Vandir Correa, Nilson de Paula, Jilson Cardoso, Natasha da Silveira, Lucas Nascimento e Jéssica Castro.

Agradeço a empresa GCP pela cooperação na doação de dispersantes para o desenvolvimento dessa pesquisa. Em especial, cito as seguintes pessoas: Daniel Aleixo, Danila Ferraz e Arianne Martho.

Por fim, quero agradecer especialmente a minha namorada Joyce Nascimento da Silva por todo amor e carinho dedicado a mim nos momentos maravilhosos que passamos juntos; por todo apoio e sempre disposta a ajudar. Eu te amo amor meu!!!

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que elas acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”.

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Os finos de resíduos cimentícios (previamente hidratados) podem ser reciclados através de tratamento térmico, tornando-se um ligante alternativo. Quando tratados termicamente em temperaturas inferiores a 550°C, o processo não gera emissões de CO₂ relativas à descarbonatação do calcário. Esta pesquisa teve como objetivo reativar o cimento Portland de alto forno (CP III) previamente hidratado, desidratando-o em temperatura de 500°C com patamar de 2h e reidratando-o com teores de água e de dispersante variados. Inicialmente foram realizadas caracterizações a fim de comparar as características físico-químicas do cimento desidratado com o cimento anidro. Posteriormente, foram analisadas as transformações de fases observadas com a hidratação, desidratação e reidratação do cimento. A segunda parte do estudo foi de otimização das pastas reidratadas e hidratadas, onde foram definidas condições ideais de dispersão, com a saturação ideal de dispersantes e teores mínimos de água resultado em pastas com volume de poros menores e consequentemente resistências mais elevadas. Os resultados obtidos comprovaram que o cimento desidratado se reidrata e forma fases similares às fases formadas na hidratação, como C-S-H, portlandita, hidrotalcita, etc. O cimento de alto forno carbonata mais do que o cimento Portland (CP V). Devido à área superficial elevada (14 vezes superior ao do cimento anidro), o cimento desidratado libera calor de molhagem elevado, consequência da recombinação da água com as fases desidratadas. Observou-se ainda que, é possível controlar a resistência à compressão da pasta reidratada, otimizando o volume de poros presentes nas pastas. As resistências das pastas reidratadas com dispersante aos 28 dias foram 2,37 vezes maiores quando comparados com sistemas aglomerados. Com relação a porosidade, há indícios que é possível obter níveis de porosidade para as pastas reidratadas semelhantes com a pasta hidratada.

Palavras-chave: desidratação; reidratação; cimento Portland de alto forno; técnicas combinadas.

ABSTRACT

The fines of cementitious wastes (previously hydrated) can be recycled through heat treatment, becoming an alternative binder. When heat treated at temperatures below 550°C, the process does not generate CO₂ emissions relative to limestone decarbonation. The objective of this research was to reactivate the previously hydrated Portland cement (CP III), dehydrating it at a temperature of 500°C with a 2-hours plateau and rehydrating it with varying water and dispersant contents. Characterization was initially performed to compare the physicochemical characteristics of dehydrated cement (DC) with anhydrous cement (AC). Subsequently, the AC-HP phase transformations for DC-RP were analyzed. The second part of the study was the optimization of rehydrated (RP) and hydrated (HP) pastes, where ideal dispersion conditions were defined, with optimum dispersant and water minimum contents, resulting in pastes with smaller pore volumes and consequently more compressive strength high. The results confirm that the DC rehydrates and forms phases similar to the phases formed in the hydration, such as C-S-H, portlandite, hydrotalcite, etc. The blast furnace cement carbonate more than Portland cement (no additions). Due to the high surface area (14 times higher than that of the AC), the DC releases high wetting heat, due to the recombination of the water with the dehydrated phases. It was also observed that it is possible to control the compressive strength of the rehydrated paste by optimizing the pore volume present in the pastes. The strengths of dispersed pastes with additives at 28 days were 2.37 times higher when compared to agglomerated systems. With respect to porosity, there are indications that it is possible to obtain porosity levels for the similar rehydrated pastes with the hydrated paste.

Keywords: dehydration; rehydration, Blast furnace Portland cement; combined techniques.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Difração de raios-X de escórias de alto forno.....	6
Figura 2 – Fluxo de calor de um cimento Portland com a/c de 0,45. Fonte: adaptado de Bullard <i>et al.</i> , (2011); Cincotto, (2011).	8
Figura 3 – Calor de hidratação de cimento Portland com diferentes teores de escória de alto forno a 20°C (GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010).....	10
Figura 4 – Esquema de como os compostos hidratados do cimento de alto forno são formados. Fonte: (KOCABA, 2009).....	11
Figura 5 – Escala dimensional de poros da pasta de cimento hidratada (adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2008).	12
Figura 6 – Limitações das técnicas para analisar a microestrutura das pastas de cimento hidratadas (CORREIA, 2013).	13
Figura 7 – Poros capilares numa pasta de cimento hidratada – poros capilares aparecem em preto (YE, 2003).	14
Figura 8 – Modelo de curvas de intrusão de mercúrio para pastas de cimento com escória de alto forno: (a) com a/c 0,4 e idade de 1 dia; (b) com a/c 0,4 e idade de 28 dias (ZHOU; YE; BREUGEL, 2006).	14
Figura 9 – Esquema de uma pasta de cimento tratada termicamente em diferentes escalas.	16
Figura 10 – Desidratação da pasta de cimento hidratada em diferentes temperaturas.	18
Figura 11 – Comparação dos teores de perda de massa de amostras cimentícias em diferentes temperaturas. Fonte: Guilge, (2011).....	18
Figura 12 – Difrátogramas de amostras de cimento hidratado e após tratamento térmico (Etringita (Δ); C-S-H ($\bullet$); C2S ($\square$); Portlandita (θ); Calcita ($\blacktriangledown$); CaO ($\surd$); Brownmillerita (*)).	19
Figura 13 – Redução das distâncias interlamelares da tobermorita sob influência da temperatura. Fonte: Bonaccorsi, Merlino e Kampf (2005).	20
Figura 14 – Evolução das fases desidratadas a partir de uma pasta de cimento hidratada. Fonte: adaptado de Zhang e Ye (2013).....	20
Figura 15 – Ressonância magnética de silício (^{29}Si MAS NMR) da pasta de cimento, antes e após a desidratação. Fonte: Alonso e Fernandez (2004).	22
Figura 16 – (a) Área específica superficial e (b) Porosidade de pastas de cimento desidratadas em diferentes temperaturas.	23
Figura 17 – Imagens de MEV de uma pasta de cimento tratada termicamente em diferentes temperaturas. Fonte: adaptado de Zhang (2013).	23
Figura 18 – Histogramas de uma pasta de cimento tratada termicamente em diferentes temperaturas. Fonte: adaptado de Zhang (2013).....	24
Figura 19 – Mudanças da estrutura do C-S-H em diferentes temperaturas.....	25
Figura 20 – Derivada dos compostos reidratados aos 28 dias em diferentes temperaturas. Legenda: CH – cimento hidratado; CR – cimento reidratado (sem desidratação); CR 300, 500 e 650°C – cimentos desidratados à 300, 500 e 650°C e reidratados. Fonte: modificado de Angulo <i>et al.</i> , (2015); Guilge, (2011).....	26
Figura 21 – Difrátogramas de pastas de cimento desidratadas à 650°C (a) e	

reidratadas (b).	27
Figura 22 – Calor gerado durante a reidratação das pastas de cimento desidratadas. Legenda: C – cimento; CH – cimento hidratado; CD – cimento desidratado à 300, 500 e 650°C.	28
Figura 23 – Consistência normal da pasta de cimento. Legenda: RT – temperatura ambiente.....	29
Figura 24 – Consistência normal da pasta de cimento desidratada (DCP).....	30
Figura 25 – Resistências a compressão (a) Relação a/c – 0,30; (b) Relação a/c – 0,50.	31
Figura 26 – Microestrutura da pasta de cimento endurecida (a) e a da pasta de cimento reidratada – escala 5 µm para ambas as micrografias. Fonte: Shui <i>et al.</i> , (2008).	31
Figura 27 – Resumo do programa experimental.	33
Figura 28 – Esquema da desidratação dos materiais.....	36
Figura 29 – (a) – Mufla de laboratório. (b) Amostras de cimento hidratado em suportes de alumina. (c) Resfriamento brusco após o tempo de residência.	37
Figura 30 – Pastas reidratadas com relações água/sólidos variadas.	38
Figura 31 – Granulômetro a laser – marca Sympatec.	39
Figura 32 – Adsorvômetro de nitrogênio.	40
Figura 33 – Analisador de densidade de real - Picnômetro de gás Hélio.	41
Figura 34 – Analisador de densidade de empacotamento – Geopyc 1360.....	42
Figura 35 – Calorímetro de condução isotérmica: a) Misturador automático com duas seringas acopladas; b) Calorímetro modelo TAM AIR com dois misturadores em canais diferentes.....	43
Figura 36 – (a) Preparação da amostra; (b) Porta amostras – parte interior do equipamento; (c) Difratômetro de raios-X - Rigaku modelo Windmax 2000.	44
Figura 37 – Congelamento de pastas de cimento hidratadas e reidratadas.	44
Figura 38 – Termogravimetria – TA Instruments.	45
Figura 39 – <i>Stub</i> (porta amostras) para os ensaios no MEV – com fitas condutoras... 46	
Figura 40 – Equipamento para recobrir as amostras – <i>sputter</i>	47
Figura 41 – Microscópio eletrônico de varredura – MEV, com detalhe do porta amostra da parte interior.....	47
Figura 42 – Fluxograma experimental dos ensaios de reometria de fluxo contínuo. ...	49
Figura 43 – Fluxograma experimental dos ensaios de reometria oscilatória.	50
Figura 44 – Corpos de prova (27x54 mm) sendo rompidos.....	52
Figura 45 – Análise granulométrica e área específica dos cimentos anidros e desidratados.	54
Figura 46 – Micrografia do cimento anidro (a) e do cimento desidratado (b).	55
Figura 47 – Densidade real, de empacotamento e porosidade do cimento anidro e desidratado.....	56
Figura 48 – Calor de hidratação e reidratação. (a) e (b) fluxo de calor e (c) e (d) calor acumulado.	57

Figura 49 – Difractogramas do CP III anidro (a) e hidratado (b). Legenda: A – alita; B – belita; At – aluminato tricálcico; F – ferrita; G – gipsita; C – calcita; H – hidrotalcita; P – portlandita; Pe – periclásio; Q – quartzo; D – dolomita; Ge – gehlenita; M – merwinita; Al – aluminossilicato de cálcio hidratado; T – tobermorita (C-S-H).....	60
Figura 50 – Difractogramas do CP III desidratado (a) e reidratado (b). Legenda: H – hidrotalcita; P – portlandita; Pe – periclásio; Q – quartzo; D – dolomita; B – belita; F – ferrita; C – calcita; E – etringita; T – tobermorita (C-S-H).	62
Figura 51 – Curvas de TG e DTG do cimento anidro – CA (a) e da pasta hidratada - PH (b).	63
Figura 52 – Curvas de TG e DTG do cimento desidratado – CD (a) e da pasta reidratada - PR (b).	65
Figura 53 – Comparação das perdas de massa do CP III nas diferentes condições em temperaturas pré-determinadas.	67
Figura 54 – Tensão por taxa de cisalhamento (a) pasta hidratada com relação a/s fixa 0,40; (b) pasta reidratada com relação a/s fixa de 0,85.....	68
Figura 55 – Variação do teor de aditivo para as pastas hidratadas, com relação a/s fixa de 0,40. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador azul e linha tracejada (tensão de escoamento).....	69
Figura 56 – Variação do teor de aditivo para as pastas reidratadas, com relação a/s fixa de 0,85. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador verde e linha tracejada (tensão de escoamento).....	70
Figura 57 – Tensão por taxa de cisalhamento (a) pasta hidratada com teor de dispersante fixo – 0,30%; (b) pasta reidratada com teor de dispersante fixo – 2,50%.	70
Figura 58 – Determinação do teor mínimo de água da pasta hidratada com teor fixo de dispersante de 0,30%. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador azul e linha tracejada (tensão de escoamento). Círculo preto – água inicial; Círculo azul, linha contínua – água de partida; Círculo azul, linha tracejada – água limite.	71
Figura 59 – Determinação do teor mínimo de água da pasta reidratada com teor fixo de dispersante de 2,50%. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador verde e linha tracejada (tensão de escoamento). Círculo preto – água inicial; Círculo verde, linha contínua – água de partida; Círculo verde, linha tracejada – água limite.	72
Figura 60 – Cinética de aglomeração de pastas hidratadas com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.	73
Figura 61 – Tensão de escoamento de pastas de cimento anidro com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.	74
Figura 62 – Cinética de aglomeração de pastas de cimento desidratado com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.	75
Figura 63 – Tensão de escoamento de pastas de cimento desidratado com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.	75
Figura 64 – Início e fim de pega das pastas hidratadas e reidratadas.....	76
Figura 65 – Correlação do tempo de pega inicial com a distância entre partículas (IPS).	77
Figura 66 – Resistência à compressão das pastas hidratadas e reidratadas com diferentes relações água/sólidos e nas idades de 3, 7 e 28 dias.....	78
Figura 67 - Porosidade das pastas reidratadas e hidratadas com diferentes relações	

água/sólidos e nas idades de 3, 7 e 28 dias.	79
Figura 68 – Resistência à compressão em função da porosidade das pastas reidratadas e hidratadas (círculo vermelho indicando faixa de porosidade).	80
Figura 69 – Microestrutura da pasta hidratada (a) e (b) com diferentes magnitudes de ampliação; e reidratada (c) e (d), todas aos 28 dias. Observar estrutura do C-S-H. ...	81
Figura 70 – Microestruturas da pasta hidratada (a) e reidratada (b), ambas aos 28 dias, com foco nas partículas residuais de belita (seta vermelha).	82
Figura 71 – Correlação dos corpos de prova - dimensões normalizadas e reduzidas.	93
Figura 72 – Corpos de prova de 27x54 mm sendo moldados.	93
Figura 73 – Planificação no torno dos corpos de prova.....	94
Figura 74 – Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta. Fonte: BETIOLI, (2007).....	97
Figura 75 – Esquema ilustrativo mostrando como determinar a deformação crítica. Fonte: BETIOLI, (2007).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média da escória de alto forno e do cimento Portland.	5
Tabela 2 – Resumo dos principais fenômenos ocorridos ao longo dos cinco períodos de hidratação do cimento Portland.....	9
Tabela 3 – Produtos hidratados da pasta de cimento endurecido	11
Tabela 4 – Fenômenos térmicos observados no aquecimento de pastas hidratadas de cimento Portland (modificado de Taylor, 1990).	17
Tabela 5 – Composição química dos cimentos anidro e desidratado.....	53
Tabela 6 – Valores de calor acumulados parciais e totais das amostras.....	59
Tabela 7 – Calculo para obtenção da distância de separação de partículas (IPS).	77
Tabela 8 – Resultados de correlações dos corpos-de-prova.....	92

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo geral	4
1.2	Objetivos específicos	4
2	CIMENTOS DE ALTO FORNO: COMPOSIÇÃO, HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA. 5	
2.1	Composição	5
2.2	Hidratação	7
2.3	Microestrutura	12
2.4	Resumo do capítulo	15
3	FUNDAMENTOS SOBRE DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO DE CIMENTOS.....	16
3.1	Desidratação dos cimentos hidratados	16
3.1.1	Caracterização dos cimentos desidratados por TG	17
3.1.2	Caracterização dos cimentos desidratados por DRX	18
3.1.3	Microestrutura dos cimentos desidratados	22
3.2	Reidratação dos cimentos desidratados.....	26
3.2.1	Caracterização por TG e DRX dos compostos formados	26
3.2.2	Cinética de reidratação e demanda de água dos cimentos desidratados	27
3.2.3	Microestrutura dos cimentos reidratados.....	31
3.3	Resumo do capítulo	32
4	PROGRAMA EXPERIMENTAL	33
4.1	Obtenção dos cimentos (anidro e desidratado) e preparação das pastas (hidratada e reidratada).....	35
4.1.1	Aquisição do cimento anidro (CA)	35
4.1.2	Preparação da pasta hidratada (PH _{água-inicial})	35
4.1.3	Obtenção do cimento desidratado (CD)	36
4.1.4	Preparação da pasta reidratada (PR _{água-inicial})	37
4.2	Caracterização dos cimentos (CA e CD) e das pastas (PH e PR)	38
4.2.1	Composição química (FRX)	38
4.2.2	Análise granulométrica por difração a laser	39
4.2.3	Área Específica (adsorção de gás nitrogênio - BET).....	40
4.2.4	Densidades	40
4.2.5	Reatividade	42
4.2.6	Difração de raios-X (DRX).....	43
4.2.7	Termogravimetria (TG/DTG).....	44
4.2.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.3	Otimização das pastas (PH e PR).....	48
4.3.1	Estado fresco	48
4.3.2	Estado endurecido	51
5	CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS (CA E CD) E DAS PASTAS (PH E PR).....	53
5.1	Composição química	53
5.2	Análise Granulométrica e área superficial	54
5.3	Densidades e porosidades	55

5.4	Cinética de reação.....	57
5.5	Análise mineralógica por DRX.....	59
5.6	Quantificação dos compostos por TG/DTG.....	63
6	OTIMIZAÇÃO DAS PASTAS (PH E PR).....	68
6.1	Estado fresco	68
6.1.1	Determinação do teor ótimo de dispersante	68
6.1.2	Determinação do teor mínimo de água	70
6.1.3	Cinética de aglomeração e reaglomeração	72
6.1.4	Tempo de pega	76
6.2	Estado endurecido	78
6.2.1	Resistência à compressão x porosidade	78
7	CONCLUSÕES	83
7.1	Sugestões para continuidade dos estudos.....	85
	REFERÊNCIAS.....	86
	ANEXO A – REDUÇÃO DO TAMANHO DOS CORPOS DE PROVA	92
	ANEXO B – INTRODUÇÃO DA TÉCNICA DE REOMETRIA DE PASTA	95

1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil é uma das maiores geradoras de resíduos sólidos do mundo, e consequentemente são responsáveis por inúmeros impactos ambientais, quando os resíduos não são destinados corretamente. Segundo a ABRELPE (2016), o Brasil gerou aproximadamente 124 mil toneladas de resíduos de construção e demolição por dia.

A transformação dos resíduos de construção e demolição (RCD) em agregados reciclados, graúdos e miúdos, vem sendo largamente estudado, a fim de buscar novas soluções de aplicação, como bases em obras de pavimentação (CARDOSO *et al.*, 2016), argamassas e concretos (ANGULO, 2005). Porém, apenas usos já difundidos na literatura são identificados para a fração fina dos RCD, como areia para argamassas de assentamento (CARASEK *et al.*, 2018), areia para concreto (ANGULO, 2005).

Alguns pesquisadores (SHIMA *et al.*, 2005; TOMOSAWA; NOGUCHI; TAMURA, 2005) têm focado seus estudos na reciclagem da pasta de cimento endurecida presente na fração fina dos resíduos cimentícios, devido ao elevado teor de CaO presentes em sua composição. Outros estudos focam na desidratação dos agregados miúdos de RCD utilizando temperaturas até 600°C.

Os compostos hidratados presentes nas pastas de cimento puras ou aderidas aos finos de RCD sofrem decomposição quando aquecidos. As fases cristalinas e amorfas do C-S-H desidratam-se em temperaturas de até 600°C. Segundo Guilge (2011), a desidratação de pastas de cimento é um fenômeno relativo à perda de moléculas de água de compostos hidratados por tratamento térmico em temperatura adequada.

Assim, o principal objetivo da desidratação do cimento Portland é obter novamente a fase silicática anidra, de menor reatividade, conforme apresentado na Equação 1.

A portlandita (fase cristalina) se decompõe quando a temperatura interna atinge a faixa de 400°C a 550°C, conforme a Equação 2.

Equação 2

No cenário internacional (ALONSO; FERNANDEZ, 2004; MENÉNDEZ; ANDRADE; VEGA, 2012; SHUI *et al.*, 2009; SHUI; YU; DONG, 2011; ZHANG, 2013) e nacional (ANGULO *et al.*, 2015; ARAÚJO JR. *et al.*, 2017; GUILGE, 2011; NOBRE, 2016) diversos autores estudaram a desidratação dos finos de RCD ou de pastas de cimento Portland.

Por meio da desidratação, os compostos presentes nas pastas de cimento sofrem uma desestruturação, colapsando sua microestrutura. O C-S-H, principal composto da pasta de cimento, quando desidratado, sofre uma densificação na sua estrutura interatômica (BONACCORSI; MERLINO; KAMPF, 2005), formando um tipo de composto intermediário do formado inicialmente, identificado como nesossilicato (ALONSO e FERNANDEZ, 2004).

Com as técnicas de termogravimetria (TG/DTG), difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) é possível verificar todas as transformações ocorridas nos compostos hidratados devido a desidratação. Para quantificar a remoção das águas presentes nos compostos hidratados utiliza-se a técnica de termogravimetria, que, em atmosfera inerte, registra a decomposição ou transformação de fases durante o aquecimento. A técnica de difração de raios-X é utilizada para identificar os compostos cristalinos formados em cada temperatura. Devido alguns compostos hidratados virarem amorfos com a desidratação, com a técnica de ressonância magnética é possível distinguir e determinar as frações de SiO₂ presentes na forma de tetraedros SiO₄ separados (Q0) ou ligados a 1(Q1), 2(Q2), 3(Q3) ou 4(Q4) tetraedros vizinhos através da ligação Si-O-Si (ODLER, 1998).

Ao adicionar água ao cimento desidratado, o mesmo irá se reidratar. Alguns autores observaram que pastas de cimento reidratadas liberam menos calor que a pasta de cimento Portland, portanto, são menos reativas que o cimento Portland obtido pela clinquerização (ANGULO *et al.*, 2015). Os pesquisadores ainda confirmaram que quanto maior o calor liberado, mais água se recombinará e maior será a resistência à compressão. Mesmo tendo resistência mecânica limitada, estes novos ligantes, podem ter inúmeras

aplicações na construção civil como: elementos pré-fabricados não estruturais (blocos, pavers, meio-fio, tijolos), estabilização de pavimentos, obras geotécnicas.

Devido ao fato de que os finos de RCD apresentam variações no teor de cimento hidratado (SHUI *et al.*, 2008), as resistências mecânicas desses cimentos reidratados, aos 28 dias e com relações água/cimento distintas, variaram nestes trabalhos de 7 a 17 MPa (ANGULO *et al.*, 2015; GUILGE, 2011; SHUI *et al.*, 2008; XUAN; SHUI, 2011). Alguns autores têm estudado a adição de materiais suplementares, como *fly ash*, escória de alto forno, filer calcário ou mesmo cimento Portland no cimento desidratado (<600°C) e tem apresentado resistências mecânicas aos 28 dias na faixa de 10 a 18 MPa (SHUI *et al.*, 2008; VYŠVAŘIL *et al.*, 2014). Também há estudos que utilizam o cimento desidratado (700 – 900°C) como adição ao cimento Portland (CP V), onde foram obtidas resistências aos 28 dias variando de 2,5 a 33 MPa (ARAÚJO JR. *et al.*, 2017), porém há desvantagens quanto a existir emissões de CO₂ por decarbonatação durante a produção do material.

Com relação à microestrutura das pastas reidratadas de finos cimentícios, Shui *et al.*, (2008) mostraram que por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar os compostos reformados, como, C-S-H e agulhas de etringita, porém, menos cristalinas. Quando comparado à microestrutura da pasta hidratada com a reidratada, o autor observou que a microestrutura da pasta hidratada é mais densa e menos heterogênea que a microestrutura da pasta reidratada.

De acordo com o exposto acima, a reidratação dos finos de RCD surge como uma alternativa para reduzir o consumo energético e emissões de CO₂ durante a produção, quando comparada a do cimento Portland. Uma das vantagens da reidratação dos finos de RCD é o aproveitamento destes como novos ligantes, possibilitando a valorização como um subproduto, que até então é considerado um resíduo ou tem aplicações restritas.

Mesmo com os estudos apresentados acima, há lacunas na compreensão dos mecanismos de reidratação dos cimentos desidratados, especialmente aqueles obtidos a partir de cimentos contendo adições, tais como escória de alto forno, pozolanas, etc. Além da falta de estudos, o cimento de alto forno apresenta

uma maior disponibilidade na região sudeste do Brasil, devido ao grande número de siderúrgicas presentes nos estados de São Paulo, Espírito Santo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, do que nos outros estados do país.

Os cimentos, por estarem aglomerados, requerem estudos adequados de dispersão e investigações quanto ao potencial de redução de água no estado fresco e a potencial redução de porosidade destes sistemas cimentícios.

1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo caracterizar o cimento desidratado de alto forno e a pasta reidratada (considerando sistemas aglomerados) por técnicas combinadas, comparando com o cimento anidro e a pasta hidratada; e otimizar as pastas, reidratada e hidratada por meio de caracterizações reológicas, físico-mecânicas, comparando entre si e por fim, avaliar a porosidade dos sistemas aglomerados e dispersos.

1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o cimento de alto forno anidro e a pasta obtida na sua hidratação;
- b) Caracterizar os compostos da pasta desidratada e reidratada;
- c) Otimizar a reologia das pastas reidratadas e confrontar com as pastas hidratadas;
- d) Avaliar as características e propriedades físico-mecânicas dos sistemas otimizados das pastas reidratadas e hidratadas.

2 CIMENTOS DE ALTO FORNO: COMPOSIÇÃO, HIDRATAÇÃO E MICROESTRUTURA

2.1 Composição

A escória de alto forno é um material vítreo formado a partir da fusão da escória de ferro em fornos de alta temperatura (1350 – 1500°C) nas siderúrgicas. Este material sai do forno em sua forma líquida, com uma energia de 1.700kJ/kg. Se resfriado lentamente, não possui capacidade aglomerante, devido ao processo mais lento de liberação de calor para atmosfera e consequente cristalização do material, formando diversos compostos cristalinos como merwinita, melilita, silicato dicálcico, entre outros (JOHN, 1995). Já se resfriado bruscamente, o arranjo cristalino não ocorrerá e este material se tornará um material predominantemente amorfo e reativo, ficando com uma energia retida de ~200 kJ/kg (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Quanto à composição química dessas escórias, ela varia de acordo com o processo siderúrgico utilizado (granulação ou pelletização) e das matérias primas utilizadas. Se as escórias são produzidas em fornos a carvão vegetal, elas possuem relações cálcio/sílica - C/S < 1, sendo denominadas escórias ácidas. Já se produzidas em alto forno com carvão de coque, possuem relações C/S > 1, se tornando escórias básicas (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Tabela 1 – Composição média da escória de alto forno e do cimento Portland.

Óxidos	Escória de alto forno (%) ¹	Cimento Portland (%) ²
CaO	30 - 50	67
SiO ₂	28 - 38	22
Al ₂ O ₃	8 - 24	5
Fe ₂ O ₃	-	3
MgO	1 - 18	-
SO ₃	1 - 2,5	-
Outros óxidos	1 - 3	3
CaO/SiO ₂	1,14 - 1,33	1,5 - 2,0

O vidro presente na composição das escórias de alto forno em ambiente alcalino, como o do cimento Portland, tem solubilidade suficiente para

¹ Cincotto *et al.*, 1992.

² Taylor, 1990.

desenvolver reações de hidratação. Ou seja, quanto maior for o teor de vidro da escória, mais solúvel a escória será, e, conseqüentemente, maior será sua reatividade (JOHN, 1995; JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Para estimar o teor de vidro presente numa escória de alto forno, a literatura apresenta pelo menos três métodos: difração de raios-X (DRX), contagem no microscópio óptico de luz transmitida polarizada e análises térmicas (TG/DTG/DTA/DSC).

Os halos amorfos apresentados em 2θ na DRX (Figura 1) representam os teores de vidro que cada escória possui. Quando caracterizados em condições similares no ensaio de DRX, quanto mais amorfo maior sua reatividade (JOHN, 1995; JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Figura 1 – Difração de raios-X de escórias de alto forno.
Fonte: (LANGARO *et al.*, 2017).

Com relação à reatividade das escórias e suas contribuições nas propriedades mecânicas e de hidratação, John; Cincotto; Silva, (2003), mostram que quanto maior for a área específica da escória amorfa, maior será a superfície de reação, aumentando a resistência mecânica, mas também afetando os tempos de pega.

As escórias de alto forno quando moídas e misturadas com água desenvolvem resistências mecânicas em velocidades muito baixas. Para que o enrijecimento das pastas de escórias ocorra de forma mais rápida, é necessário elevar o pH da pasta acima de 12,4, possibilitando a dissolução da escória, ou seja, o rompimento da camada pouco permeável de produto de hidratação presente na superfície da escória (JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003). Para elevar o pH das

pastas e acelerar a dissolução das escórias, é necessário a utilização de ativadores químicos básicos/alcalinos, tendo como destaque a cal hidratada (adicionado intencionalmente ou através dos subprodutos da hidratação do cimento Portland), misturas de cal e gipsita, soda cáustica e os silicatos de sódio (JOHN, 1995; JOHN; CINCOTTO; SILVA, 2003).

Para o cimento de alto forno – CP III, a ABNT NBR 5735:1991 limita o teor de substituição da escória no cimento em teores de 35 a 70% (em massa) + CaCO_3 até 5%.

De acordo com a Tabela 1 o cimento de escória apresenta geralmente maiores teores de Al_2O_3 , MgO e SiO_2 , e menores teores de CaO , quando comparado com o cimento Portland.

Segundo Chen; Brouwers; Shui (2007); Ben Haha *et al.*, (2012), o aumento do teor de alumínio no cimento de escória ocasiona um retardamento na hidratação, além de uma redução da resistência a compressão nas primeiras idades. Já o aumento do teor de MgO neste cimento, propicia um aumento no desenvolvimento da resistência a compressão (50 a 80% da resistência aos 28 dias) e na formação da hidrotalcita, além da redução da porosidade (BEN HAHHA *et al.*, 2011). O teor de SiO_2 irá influenciar principalmente na relação CaO/SiO_2 , alterando a quantidade de C-S-H formado, quando o material for hidratado.

Outra característica importante dos ligantes com altos teores de escória, é a capacidade de reduzir significativamente o teor de portlandita (CH) (NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018; SISOMPHON; FRANKE, 2011), quando comparados ao cimento Portland e isso faz com que haja uma forte tendência na carbonatação dos géis de C-S-H (BORGES *et al.*, 2010; GRUYAERT; VAN DEN HEED; DE BELIE, 2013; NEDELJKOVIĆ *et al.*, 2018).

2.2 Hidratação

Quando o cimento entra em contato com a água, fenômenos químicos (dissolução e precipitação) e físicos (floculação e coagulação) começam a ocorrer resultando na consolidação do cimento (TAYLOR, 1990).

Para compreender como os compostos hidratados se formam, existem alguns mecanismos que governam a hidratação, como a dissolução das fases anidras do cimento, a difusão de íons dissolvidos por meio da solução de poros entre as partículas em suspensão, a nucleação, que é a precipitação de compostos nos produtos hidratados, e o crescimento dos produtos hidratados (BULLARD *et al.*, 2011).

A Figura 2 apresenta a cinética de hidratação do cimento Portland obtido por meio de ensaios de calorimetria isotérmica, onde se observa a presença de cinco períodos, sendo: estágio inicial (I); período de indução (II); período de aceleração (III); período de desaceleração (IV); estágio final (V). A Tabela 2 apresenta, de forma resumida, os fenômenos que ocorrem nos períodos da hidratação do cimento Portland.

Figura 2 – Fluxo de calor de um cimento Portland com a/c de 0,45. Fonte: adaptado de Bullard *et al.*, (2011); Cincotto, (2011).

Durante a hidratação do cimento, cada fase possui uma cinética de reação e características próprias. Por exemplo, a alita (C_3S) que é o constituinte mais abundante do cimento e sua reação domina a resistência mecânica nas primeiras idades (GARTNER *et al.*, 2002), enquanto que a belita (C_2S) possui uma taxa de hidratação mais lenta e colabora nas resistências mecânicas mais avançadas, acima de 28 dias de cura. Já o aluminato tricálcico (C_3A) é o componente mais reativo do cimento e possui uma interação importante com

os sulfatos de cálcio para controle da consolidação (pega) do cimento. E o ferro aluminato de tetracálcico (C_4AF) é pouco solúvel e hidrata muito lentamente.

Tabela 2 – Resumo dos principais fenômenos ocorridos ao longo dos cinco períodos de hidratação do cimento Portland.

Períodos de hidratação		Principais fenômenos ocorridos	Duração aproximada
(I)	Estágio inicial ⁽³⁾	Dissolução rápida da cal livre, sulfatos e aluminatos; formação de agulhas de etringita; início da precipitação do C-S-H nas partículas de C_3S ;	Até 1 hora ⁽⁴⁾
(II)	Período de indução ou dormência	Nucleação do C-S-H ⁽³⁾ ; formação de um gel amorfo sobre a superfície dos grãos, formando uma barreira entre as fases anidras e a solução aquosa ⁽⁵⁾ ; precipitação da portlandita ao final deste período ⁽⁵⁾ ;	30 minutos a 3 horas ⁽⁵⁾
(III)	Período de aceleração	Predominação do mecanismo de dissolução – precipitação; rápida formação de C-S-H e CH ⁽⁶⁾ ; redução da concentração de íons Ca^{2+} na solução ⁽³⁾ ; precipitação da etringita; o fenômeno de início e fim de pega se dá neste período ⁽³⁾ ;	3 horas a 24 horas ⁽⁷⁾
(IV)	Período de desaceleração	Desaceleração da formação do C-S-H e do CH para o C_3S e C_2S ⁽³⁾ ; o mecanismo de reação passa a ser controlado por difusão iônica ou reação topoquímica ⁽⁵⁾ ;	1 dia a 28 dias ⁽⁷⁾
(V)	Estágio final	Neste período, ocorre uma densificação gradual da microestrutura, aumento do crescimento das cadeias estruturais de C-S-H e com o tempo, ocorre também o envelhecimento do mesmo ⁽⁶⁾ ;	

³ (GARTNER et al., 2002)

⁴ (MACIEL, 2017)

⁵ (QUARCIONI, 2008)

⁶ (SCRIVENER; NONAT, 2011)

⁷ (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015)

O cimento de alto forno possui uma cinética de hidratação um pouco distinta a do cimento Portland (Figura 3), pois, quando este cimento é hidratado, a escória e o clínquer começam a reagir em tempos distintos, ou seja, o clínquer começa a se hidratar de imediato, enquanto que, uma pequena quantidade de escória reage devido à presença da gipsita presente no cimento e, posteriormente, o restante da escória de alto forno (amorfa) começa a reagir, a partir dos álcalis liberados pelo cimento e também pelas hidroxilas em solução da portlandita, responsáveis pelo pH alcalino, que favorece esse tipo de reação (YE; BREUGEL, 2009). Quanto maior for o teor de escória adicionada, menor será o pico inicial relativo à liberação de calor do clínquer.

Figura 3 – Calor de hidratação de cimento Portland com diferentes teores de escória de alto forno a 20°C (GRUYAERT; ROBEYST; DE BELIE, 2010).

Com a evolução da hidratação das pastas de cimento, os compostos hidratados da pasta começam a se formar progressivamente ao longo do tempo.

Os principais compostos hidratados da pasta de cimento de alto forno, observados pela difração de raios-X, são semelhantes aos da pasta de cimento Portland, ou seja, os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), a portlandita (CH), etringita (AFt), monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), brucita, porém, devido a presença da escória de alto forno, observa-se também a hidrotalcita (CHEN; BROUWERS; SHUI, 2007; HARRISSON; WINTER; TAYLOR, 1987) que é um composto proveniente da troca de cátions do Al^{3+} com o Mg^{2+} na estrutura da brucita (HARRISSON; WINTER; TAYLOR, 1987; SALOMÃO;

AMARAL; PANDOLFELLI, 2010). A Figura 4 exemplifica a partir de quais óxidos presentes do cimento que os compostos hidratados são formados.

Figura 4 – Esquema de como os compostos hidratados do cimento de alto forno são formados.
Fonte: (KOCABA, 2009).

A seguir na Tabela 3, serão apresentadas algumas características gerais dos compostos hidratados citados acima.

Tabela 3 – Produtos hidratados da pasta de cimento endurecido

Fase hidratada	Fórmula	Representação	Observações
Silicato de cálcio hidratado	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	C-S-H	Área (BET) = 100 a 700 m ² /g ⁽⁸⁾ ; Densidade = 2,49 g/cm ³ ; a perda de massa devido a desidratação ocorre em temperaturas de 105 a 400°C;
Portlandita / Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	Área (BET) = 14,3±0,15 m ² /g ⁽⁹⁾ ; Densidade = 2,23 g/cm ³ ; a perda de massa devido a desidroxilação ocorre em temperaturas de 440 a 580°C;
Brucita / Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MH	Área (BET) = 10 a 17 m ² /g ^(10, 11) ; Densidade = 2,40 g/cm ³ ; a perda de massa devido a desidroxilação ocorre em temperaturas de 350 e 600°C ⁽¹¹⁾ ;
Etringita / Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt)	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{A}\bar{3}\text{H}_{32}$	Área (BET) = 1,1 m ² /g ⁽¹²⁾ ; Densidade = 1,78 g/cm ³ ; Decomposição: >74°C ⁽¹²⁾ ;
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A}\bar{1}\text{H}_{12}$	Área (BET) = 1,2 m ² /g ⁽¹³⁾ ;
Hidrotalcita	$[\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	$[\text{M}_{0,75}\text{A}_{0,25}(\text{OH})_2]\bar{\text{C}}_{0,125}\text{H}_{0,5}$	Densidade = 2,06 g/cm ³

⁸ (POWERS; BROWNYARD, 1948)

⁹ (REGNAULT; LAGNEAU; SCHNEIDER, 2009)

¹⁰ (ESTRADA *et al.*, 2015)

¹¹ (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2008)

¹² (SHIMADA; YOUNG, 2001)

¹³ (POURCHET *et al.*, 2006)

2.3 Microestrutura

No estado endurecido, são encontrados poros em várias escalas nas pastas, variando de poucos nanômetros até centenas de micrometros. A estrutura de poros é um fator fundamental para se controlar o desempenho mecânico do produto final, durabilidade e retração (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Para obter uma microestrutura otimizada, ou seja, com menos poros, é necessário reduzir a relação água/cimento, mantendo-se, de certa forma, as condições de trabalhabilidade, e controlar as condições de cura e idade do material, pois são os fatores principais que asseguram uma porosidade reduzida e maior durabilidade.

A estrutura de poros de uma pasta de cimento pode ser dividida em duas escalas, sendo a de poros gel ou poros interlamelares, que estão associados a formação dos produtos de hidratação, e os poros capilares, que são outros poros encontrados no sistema (DO, 2013; YE, 2003). Os poros da pasta de cimento também podem ser classificados, como microporos (<2,5 nm) encontrados na classe de poros gel, que são responsáveis pela formação da porosidade intrínseca, e também os mesoporos (2,5 nm a 50 nm) e os macroporos (>50 nm) encontrados na classe dos poros capilares. A Figura 5 apresenta a escala dimensional dos poros presentes numa pasta de cimento hidratada.

Figura 5 – Escala dimensional de poros da pasta de cimento hidratada (adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Os poros de gel são partes intrínsecas do C-S-H e também podem ser encontrados entre as lamelas do C-S-H. Durante a hidratação, o volume total desses poros aumenta, porém, seus tamanhos se mantêm constantes (DO, 2013). Esses poros podem variar de 0,5 a 2,5 nm de diâmetro. Como esses poros são relativamente pequenos, eles não têm influência direta no desempenho mecânico do material, mas apresentam forte influência na

retração da pasta. Esse tamanho de poros não é possível observar pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), pois este equipamento tem limite de 100 nm (Figura 6). Para poder observar a quantidade desses poros nas pastas de cimento, seria necessário utilizar a técnica de adsorção de nitrogênio que pode chegar a poros de até 1 nm. Como observado por Jennings (2000) e Tennis; Jennings, (2000) o C-S-H pode ser classificado por sua densidade, em *Low Density* (LD) e *High Density* (HD). O LD possui um alto teor de poros internos e o HD possui um baixo teor de poros. O nitrogênio utilizado na técnica de adsorção apenas tem acesso na superfície do LD-C-S-H (YE, 2003).

Figura 6 – Limitações das técnicas para analisar a microestrutura das pastas de cimento hidratadas (CORREIA, 2013).

Os poros capilares são espaços que são preenchidos pelos produtos de hidratação e as partículas anidras presentes na pasta de cimento. Esses poros podem variar de 0,01 μm até aproximadamente 5 μm. A Figura 7 mostra uma pasta de cimento com seção polida, com relação a/c 0,40 aos 28 dias, visto por um MEV-BSE, que mostra os poros capilares (em preto) formados na pasta hidratada. Para visualizar essa escala de poros, é necessário fazer uma ponderação de técnicas, como por exemplo, utilizando a porosimetria por intrusão de mercúrio para verificar os poros menores e a MEV para os poros maiores.

Figura 7 – Poros capilares numa pasta de cimento hidratada – poros capilares aparecem em preto (YE, 2003).

A estrutura de poros de uma pasta de cimento Portland de alto forno é diferente de uma pasta de cimento pura, pois a escória de alto forno reage apenas em idades mais avançadas.

A Figura 8a mostra a influência do teor de escória de alto forno na estrutura de poros de uma pasta de cimento. Quanto maior for o teor de escória, maiores são os poros capilares nas primeiras idades, pelo fato da escória não reagir de imediato. Na Figura 8b, observa-se que com o aumento da idade de cura da pasta, a escória começa a reagir e consequentemente, os poros capilares reduzem-se e se formam os poros gel. Essa porosidade mais fechada, devido à ação da escória de alto forno, em idades mais avançadas, irá prover resistências consequentemente maiores também.

Figura 8 – Modelo de curvas de intrusão de mercúrio para pastas de cimento com escória de alto forno: (a) com a/c 0,4 e idade de 1 dia; (b) com a/c 0,4 e idade de 28 dias (ZHOU; YE; BREUGEL, 2006).

Os cimentos de alto forno apresentam uma velocidade de reação mais lenta, o que interfere no ganho de resistências mecânicas nas primeiras idades, pois

para que haja o rompimento da película presente nas superfícies dos grãos de escória e ocorra sua dissolução, é necessário que o pH da solução esteja acima de 12,4.

2.4 Resumo do capítulo

Com relação a reatividade da escória de alto forno, quanto maior for a área específica, maior será a superfície de reação, aumentando assim a resistência mecânica. As escórias de alto forno quando moídas e misturadas com água desenvolvem resistências mecânicas em velocidades muito baixas.

O cimento Portland de alto forno possui uma cinética de hidratação um pouco distinta do cimento Portland, pois como a escória apresenta velocidades baixas de reação, ela e o clínquer começam a reagir em tempos distintos, sendo que, o clínquer começa a hidratar de imediato, enquanto que uma pequena quantidade de escória começa a reagir devido a presença da gipsita no cimento. Posteriormente, o restante da escória de alto forno (amorfa) começa a reagir, a partir dos álcalis liberados pelo cimento e também pelas hidroxilas em solução da portlandita, responsáveis pelo pH alcalino, que favorece esse tipo de reação.

Os compostos formados na hidratação do cimento Portland de alto forno são semelhantes aos encontrados no cimento Portland, ou seja, silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), portlandita (CH), etringita (AFt), monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm), brucita (MgO) e a hidrotalcita.

A estrutura de poros de uma pasta de cimento Portland de alto forno é diferente de uma pasta de cimento puro, pois a escória possui reações lentas de hidratação, e com isso, apresentará uma porosidade mais fechada apenas em idades mais avançadas.

3 FUNDAMENTOS SOBRE DESIDRATAÇÃO E REIDRATAÇÃO DE CIMENTOS

Neste capítulo serão apresentados estudos sobre desidratação e reidratação utilizando caracterizações físico-químicas, mineralógicas e mecânicas, a fim de entender o comportamento deste tipo de material.

3.1 Desidratação dos cimentos hidratados

Os compostos hidratados das pastas de cimento contêm água quimicamente combinada em sua composição. Na Figura 9 podem-se observar as diversas águas presentes numa pasta de cimento, sendo a água presente nos poros capilares (macroporos) e as águas presentes nos glóbulos de C-S-H (micro e nano poros). Quando esses compostos são aquecidos, a água presente é removida e a estrutura molecular sofre uma densificação.

Figura 9 – Esquema de uma pasta de cimento tratada termicamente em diferentes escalas.
Fonte: modificado de Zhang (2013).

O principal objetivo da desidratação dos compostos hidratados da pasta de cimento é recuperar a fase silicática anidra (no caso do C-S-H), conforme apresentado na Equação 1.

No caso da portlandita (fase cristalina) que se decompõe totalmente em temperaturas cerca de 550°C, origina-se os compostos mostrados na Equação 2.

Ao longo do processo de cura da pasta de cimento ocorre a carbonatação, formando assim a calcita (CaCO_3). Quando a pasta é aquecida cerca de 650°C ocorre a descarbonatação desse mineral, formando os seguintes compostos mostrados na Equação 3.

Equação 3

3.1.1 Caracterização dos cimentos desidratados por TG

Para quantificar a remoção das águas presentes nos compostos hidratados na desidratação utiliza-se a técnica de termogravimetria (TG/DTG).

Essa técnica em atmosfera inerte permite identificar os eventos ocorridos em cada faixa de temperatura mostrada na Tabela 4.

Tabela 4 – Fenômenos térmicos observados no aquecimento de pastas hidratadas de cimento Portland (modificado de Taylor, 1990).

Compostos	Temperatura (°C)
Desidratação parcial do C-S-H	28 - 125
Desidratação parcial da etringita (AFt)	135 - 140
Desidratação parcial do monossulfato (AFm)	185 - 200
Desidratação da portlandita - Ca(OH)_2	425 - 550
Decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3)	550 - 900

Guilge (2011) realizou a desidratação de pastas de cimento hidratada, a 300°C, 500°C e 650°C. O primeiro evento térmico (28 – 400°C) ocorreu a desidroxilação do C-S-H, aluminatos/sulfoaluminatos de cálcio hidratados e da etringita. No segundo evento (400 – 500°C) houve a perda da água da portlandita, que com o aumento da temperatura, gera alterações na sua cristalinidade, formando CaO livre cristalina e amorfa (ZHANG; YE, 2013). Já no terceiro evento (a partir de 500°C) ocorreu a descarbonatação de CO_2 dos carbonatos (Figura 10).

Figura 10 – Desidratação da pasta de cimento hidratada em diferentes temperaturas. Fonte: adaptado de Angulo *et al.*, (2015); Guilge, (2011).

Essas perdas de massa ficam mais claras quando observada a Figura 11, que mostra uma comparação entre os teores de perda de massa por tipo de composto hidratado nas diversas temperaturas de desidratação. Observa-se que houve a remoção gradativa da água do C-S-H nas diferentes temperaturas.

Figura 11 – Comparação dos teores de perda de massa de amostras cimentícias em diferentes temperaturas. Fonte: Guilge, (2011).

3.1.2 Caracterização dos cimentos desidratados por DRX

Outra técnica utilizada para caracterizar os cimentos desidratados é a difração de raios-X, que serve para identificar os compostos cristalinos formados em cada temperatura.

Figura 12 – Difratomogramas de amostras de cimento hidratado e após tratamento térmico (Etringita (Δ); C-S-H ($\bullet$); C₂S ($\square$); Portlandita ($\oplus$); Calcita ($\blacktriangledown$); CaO ($\sqrt{}$); Brownmillerita (*)).
Fonte: Shui *et al.* (2008).

Shui *et al.* (2008) exploraram as transformações das fases no processo de desidratação de finos de agregados reciclados de concreto. Na Figura 12 os autores apresentaram os difratogramas dos materiais nas diferentes temperaturas de tratamento térmico. Em 200°C ocorreu o desaparecimento do pico ($9,09^\circ - 2\theta$) da etringita, porém, segundo Castellote *et al.* (2004) a etringita começa a perder sua cristalinidade aos 80°C. A partir de 500°C, os principais picos ($32,13^\circ$ e $41,21^\circ - 2\theta$) do C₂S apresentam um aumento.

O C-S-H quando desidratado sofre alterações em sua estrutura atômica. A Figura 13 mostra que a principal mudança do C-S-H quando desidratado é a densificação da tobermorita (Figura 13), pois acima de 100°C ocorre a mudança de 14 Å para 11 Å e quando submetido a temperaturas cerca de 300°C, a tobermorita fica com espaçamento de 9,3 Å (BONACCORSI; MERLINO; KAMPF, 2005). Zhang e Ye (2013) mostram que a partir de 500°C as cadeias de C-S-H começam a se quebrar e com a perda de água, o teor de b-C₂S começa a aumentar.

Figura 13 – Redução das distâncias interlamelares da tobermorita sob influência da temperatura. Fonte: Bonaccorsi, Merlino e Kampf (2005).

A 800°C, ocorre a decomposição total da portlandita, a redução de carbonato de cálcio e a formação de CaO livre. Chromá *et al.* (2011) observaram que a partir da temperatura de 400°C, a portlandita começa a ser desidroxilada, levando a formação crescente da CaO livre. Em temperaturas superiores a 800°C, os autores observaram a decomposição completa da portlandita. Os picos de calcita começam a desaparecer gradualmente a partir de 400°C, devido à decomposição da calcita, em CaO e CO₂.

Nos estudos de desidratação avaliados por difração de raios-X, alguns autores avançaram na identificação e quantificação dos compostos desidratados, utilizando o refinamento Rietveld. Zhang e Ye (2013) observaram a recristalização parcial do C₂S em temperaturas superiores a 500°C utilizando difração de raios-X com refinamento por Rietveld, utilizando padrão interno. Eles mostraram que a quantidade de CaO livre que começa a aumentar a partir de 500°C provém da desidratação do C-S-H e não só da decomposição total da portlandita (Figura 14).

Figura 14 – Evolução das fases desidratadas a partir de uma pasta de cimento hidratada. Fonte: adaptado de Zhang e Ye (2013).

Guilge (2011) também utilizou a quantificação de fases por refinamento Rietveld e verificou que na pasta hidratada, quando reidratada, os picos dos silicatos diminuíram, mostrando que, mesmo o material não tendo sido desidratado, ele apresentou compostos residuais anidros que foram consumidos ao longo da nova hidratação, formando uma portlandita adicional na pasta de cimento. Porém, quando o material foi calcinado a 300°C, houve um acréscimo nos picos dos silicatos, sendo esses identificados como silicatos intermediários. Com relação ao pico da etringita, ele concluiu após a desidratação a 300 e 500°C, que quando reidratada estas pastas, a etringita se recuperou totalmente, diferente de 650°C, temperatura na qual o composto não se recuperou em nenhuma das idades estudadas. Já na temperatura de 500°C ele observou que o deslocamento do pico da portlandita está atrelado a mudança da cristalinidade do composto hidratado.

Devido ao C-S-H, uma das principais fases da pasta de cimento hidratada, ser um material amorfo, os picos desta fase não são possíveis de se identificar pela técnica de DRX, pois só é possível verificar picos de materiais com estrutura cristalina. Alonso e Fernandez (2004) utilizaram a técnica de ^{29}Si RMN MAS para melhor entender o comportamento da estrutura desta fase amorfa. Por esta técnica, é possível distinguir e determinar as frações de SiO_2 presentes na forma de tetraedros SiO_4 separados (Q^0) ou ligados a 1(Q^1), 2(Q^2), 3(Q^3) ou 4(Q^4) tetraedros vizinhos através da ligação Si-O-Si (ODLER, 1998).

Alonso e Fernandez (2004) utilizaram esta técnica em amostras de pasta de cimento tratadas termicamente, em 100, 200, 450 e 750°C. Eles atribuíram as perdas de massa entre 100 e 250°C principalmente a mudanças na estrutura do gel de C-S-H. A diminuição dos silicatos tetraédricos foi responsável pelas mudanças na estrutura a partir de 200°C, sendo formado um silicato intermediário potencialmente reativo. Em 450°C observa-se um aumento deste silicato intermediário e um pequeno aumento dos silicatos anidros e do gel de C-S-H. Na temperatura de 750°C a estrutura do gel de C-S-H foi totalmente reestruturada (Figura 15).

Figura 15 – Ressonância magnética de silício (^{29}Si MAS NMR) da pasta de cimento, antes e após a desidratação. Fonte: Alonso e Fernandez (2004).

3.1.3 Microestrutura dos cimentos desidratados

Além das fases formadas a partir da decomposição dos compostos hidratados na desidratação das pastas de cimento, a microestrutura também sofre alterações. As mudanças na estrutura de poros da pasta de cimento quando submetido a elevadas temperaturas irão influenciar nas macro propriedades. Zhang (2013) observou, de forma mais aprofundada a microestrutura do material, comparando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, porosímetria por intrusão de mercúrio e adsorção de nitrogênio, verificando o volume de poros formados e a decomposição dos hidratos.

Na Figura 16a observa-se como a temperatura influencia na área específica superficial. De 300°C a 600°C a pasta de cimento está perdendo água e consequentemente aumentando a área específica, porém, a partir dessas temperaturas, os compostos começam a se recrystalizar, diminuindo assim, essa área. Já na Figura 16b os autores mostram que até a temperatura de 400°C não há um aumento significativo na porosidade da pasta, pois até essa temperatura os principais compostos não estão totalmente decompostos. Porém, a partir desta temperatura, a pasta começa a apresentar uma porosidade acentuada. Isso se dá pela formação de poros conectados, permitindo assim a intrusão de um maior volume de mercúrio.

Figura 16 – (a) Área específica superficial e (b) Porosidade de pastas de cimento desidratadas em diferentes temperaturas.

Fonte: adaptado de Zhang (2013).

Ainda segundo Zhang (2013), as micrografias da Figura 17 confirmam os resultados de área específica superficial e porosidade, pois a 200°C a área específica aumentou, podendo estar atrelado à eliminação da água adsorvida nos compostos hidratados. Já por volta de $400 - 600^{\circ}\text{C}$ a pasta começa a apresentar poros maiores e fissuras conectadas, aumentando assim a porosidade e a área específica. Em 800°C a pasta apresenta ainda os poros conectados, porém como os produtos hidratados já começaram a recrystalizar, a área começa a abaixar.

Figura 17 – Imagens de MEV de uma pasta de cimento tratada termicamente em diferentes temperaturas. Fonte: adaptado de Zhang (2013).

Com base nas imagens da Figura 17 e nos histogramas da Figura 18, percebe-se que de 200°C para 500°C começou a aparecer fissuras devido a desidratação e recristalização dos compostos, causados principalmente pela retração do material com a saída da água. O motivo dos picos de C-S-H e CH se tornarem um só nas temperaturas superiores, é que a densidade dos compostos se iguala (ZHANG, 2013).

Figura 18 – Histogramas de uma pasta de cimento tratada termicamente em diferentes temperaturas. Fonte: adaptado de Zhang (2013).

Baseado no modelo de C-S-H (Figura 19) de Jennings (2008) e explorado por Zhang (2013), esse composto hidratado de 4,5 nm de diâmetro, quando desidratado em temperaturas de 105°C a 400°C perde sua água adsorvida e reduz a água interlamelar presente no meio das lamelas, reduzindo também o volume dos glóbulos de C-S-H. Já em temperaturas superiores a 500°C, o C-S-H começa a recristalizar, diminuindo a quantidade de poros do sistema, porém esse composto quando recristalizado ocupa um volume inferior antes de ser submetido ao efeito do incremento da temperatura.

Figura 19 – Mudanças da estrutura do C-S-H em diferentes temperaturas.
Fonte: Zhang (2013).

Devido aos estudos destes materiais desidratados serem recentes, há uma carência na compreensão dos mecanismos físico-químicos e de técnicas individuais que apresentem respostas completas. Para isso, viu-se a necessidade de combinar as técnicas de caracterização físico-químicas e mecânicas para melhor explorar este tipo de material.

3.2 Reidratação dos cimentos desidratados

Da mesma forma que para desidratação foi necessário avaliar diferentes técnicas para entender melhor o comportamento desses materiais, na reidratação também será necessário.

3.2.1 Caracterização por TG e DRX dos compostos formados

Primeiramente, para avaliar as perdas de água dos compostos reidratados, Guilge (2011) utilizou a termogravimetria em suas pastas hidratadas, desidratadas e reidratadas. Ele comparou as perdas de água referentes ao C-S-H, aluminatos de cálcio, etringita, portlandita e carbonatos, variando as idades (7, 28 e 63 dias) e as temperaturas (300, 500 e 650°C).

Observa-se na Figura 20 que no primeiro pico houve a recomposição parcial da água combinada do C-S-H, etringita e aluminatos de cálcio para todas as temperaturas. Para o cimento reidratado (CR), essa recomposição está atrelada as partículas residuais de belita presentes no cimento hidratado, expostas a partir da moagem do material. Já no segundo, todas as amostras reidrataram recuperando a água combinada da portlandita. O terceiro pico mostra a decomposição do carbonato de cálcio nas pastas reidratadas com diferentes temperaturas de desidratação.

Figura 20 – Derivada dos compostos reidratados aos 28 dias em diferentes temperaturas. Legenda: CH – cimento hidratado; CR – cimento reidratado (sem desidratação); CR 300, 500 e 650°C – cimentos desidratados à 300, 500 e 650°C e reidratados. Fonte: modificado de Angulo *et al.*, (2015); Guilge, (2011).

Quando uma pasta de cimento é desidratada a 650°C observa-se (Figura 21a) a decomposição parcial da calcita, bem como o aparecimento de picos de silicato de cálcio anidro e cal livre. Porém, na Figura 21b, ocorre a reidratação parcial da amostra, pois ainda se observa picos de silicato de cálcio anidro. Os picos de cal livre se recombinaaram, formando novos cristais de portlandita, e os picos intensos de calcita estão relacionados ao condicionamento das amostras em laboratório, propositalmente (MENÉNDEZ; ANDRADE; VEGA, 2012). Neste trabalho não houve a formação de etringita na pasta reidratada.

Figura 21 – Difrátogramas de pastas de cimento desidratadas à 650°C (a) e reidratadas (b).
Fonte: adaptado de Menéndez; Andrade; Vega, (2012).

3.2.2 Cinética de reidratação e demanda de água dos cimentos desidratados

Quando se trata de calor gerado pelas amostras de cimento reidratado, a Figura 22 mostra que o material calcinado a 500°C foi a que liberou mais calor, sendo 235 J/g, frente a 360 J/g liberado pelo cimento anidro. Na primeira hora, os materiais liberaram aproximadamente 50 J/g de calor. O principal motivo por essa liberação acentuada de calor, logo na primeira hora, é devido a presença da cal livre presente nos materiais desidratados advindo da decarbonatação da calcita e da desidroxilação da portlandita. Na reidratação desses cimentos, 70 a 95% da água combinada se recombina, apresentando relação com a liberação de calor durante a reidratação (ANGULO et al., 2015; GUILGE, 2011).

Figura 22 – Calor gerado durante a reidratação das pastas de cimento desidratadas. Legenda: C – cimento; CH – cimento hidratado; CD – cimento desidratado à 300, 500 e 650°C. Fonte: adaptado de Angulo *et al.*, 2015).

Para reidratar esses materiais, se necessita de um alto teor de água, pois quando eles são desidratados, com a saída da água, eles ficam com uma área específica superficial (Figura 16a), aproximadamente 20 vezes maior do que o cimento anidro. Para determinar o teor ótimo de água para que todos os

compostos sejam hidratados, Shui *et al.*, (2009) utilizaram o método de consistência normal.

Na Figura 23 observa-se a variação de teores de água para uma pasta de cimento para alcançar uma consistência padrão, ou seja, quanto maior é a temperatura de desidratação, maior serão os poros ocasionados na pasta, consequentemente, maior será a área específica de molhagem, aumentando assim a demanda de água. Segundo Shui *et al.*, (2008), a pasta hidratada e reidratada (sem desidratação) precisou de um relação a/c de 0,32 para se obter uma pasta com consistência normal, pois como não houve desidratação, a água necessária para recobrir os produtos hidratados foi baixa. Ao começar a desidratar a 300°C essa relação subiu de 0,32 para 0,48 e ao chegar em 900°C, essa relação saltou para 0,68.

Com o aumento da relação a/c para os materiais desidratados, isso irá ocasionar uma maior porosidade das pastas e consequentemente menores resistências a compressão.

Figura 23 – Consistência normal da pasta de cimento. Legenda: RT – temperatura ambiente.
Fonte: adaptado de Shui *et al.*, (2009)

Além da água necessária para reidratar as pastas desidratadas, Xuan; Shui (2011) avaliaram o teor de água necessária para reidratar uma pasta de cimento com diferentes relações a/c na hidratação inicial. Na Figura 24 observa-se que eles encontraram teores crescentes de água de consistência para as pastas desidratadas, tanto para o material com relação a/c inicial de 0,3 como 0,5. A amostra RT (*room temperature*) teve uma baixa demanda de água, pois o material não foi desidratado, e dessa forma, os grãos não microfissuraram, fazendo com que a área específica aumentasse.

Figura 24 – Consistência normal da pasta de cimento desidratada (DCP).
Fonte: modificado de Xuan; Shui (2011).

As resistências à compressão dos materiais reidratados apresentadas nos gráficos da Figura 25, mostram que, dependendo da relação água/sólidos utilizado e da temperatura de desidratação, podem apresentar até 35% da resistência de um cimento convencional aos 28 dias. Xuan; Shui (2011) mostraram que quando a pasta de cimento é feita com relações água/cimento mais baixas (Figura 25a), as pastas apresentam resistências à compressão maiores na reidratação, pois o teor de água que estava presente antes da desidratação, fez com que a microestrutura fica-se mais rígida, com menos poros.

Como mostrado na Figura 25b, a pasta reidratada (desidratada a 700°C – totalmente passante em 75 μm) com relação água/sólidos de 0,50, apresentou 20% da resistência de um cimento anidro e uma resistência duas vezes e meia menor do que quando utilizado relação água/sólidos 0,30.

Figura 25 – Resistências a compressão (a) Relação $a/c = 0,30$; (b) Relação $a/c = 0,50$.
Fonte: adaptado de Xuan; Shui (2011).

Por fim, os cimentos desidratados, quando calcinados em temperaturas de até 500°C, podem obter resistências de 30 a 60% de um cimento convencional, utilizando para isso 1/3 da energia necessária para a obtenção do cimento (clínquer).

3.2.3 Microestrutura dos cimentos reidratados

Como os cimentos reidratados é um tema recente de pesquisa, poucos autores estudaram a sua microestrutura. Shui *et al.*, (2008) encontraram na pasta de cimento hidratada (Figura 26a) estruturas de CH, etringita em formato de agulhas e C-S-H em estruturas lamelares. Já na microestrutura do cimento reidratado (Figura 26b) ele encontrou as mesmas fases, porém com características morfológicas diferentes. Porém, ainda faltam estudos que comprovem a reformação desses compostos.

Figura 26 – Microestrutura da pasta de cimento endurecida (a) e a da pasta de cimento reidratada – escala 5 µm para ambas as micrografias. Fonte: Shui *et al.*, (2008).

3.3 Resumo do capítulo

Quando uma pasta de cimento é aquecida, ela irá se desidratar, perdendo as águas presentes em sua composição (água livre, adsorvida e quimicamente combinada), além da sua estrutura molecular que será densificada.

Para caracterizar o cimento desidratado e avaliar as alterações ocorridas, é necessária uma combinação de técnicas. Por exemplo, para quantificar a remoção das águas presentes nos compostos hidratados, utiliza-se a análise termogravimétrica. Geralmente, até os 400°C ocorre a desidroxilação do C-S-H e dos aluminatos de cálcio hidratado. De 400 a 550°C ocorre a desidratação da portlandita, alterando sua cristalinidade e formando CaO livre cristalina e amorfa. A partir de 550°C, ocorre geralmente a descarbonatação de CO₂ dos carbonatos.

Para identificar os compostos cristalinos presentes no cimento desidratado, utiliza-se a técnica de difração de raios-X. Em pastas de cimento puro, até 200°C ocorre a decomposição da etringita. O C-S-H quando desidratado tem sua estrutura atômica alterada, ou seja, sua estrutura densifica sob temperaturas de 100 a 300°C. A desidratação dos cimentos altera significativamente sua microestrutura, aumentando a área específica e consequentemente o volume de poros.

Quando é adicionada água no cimento desidratado, o mesmo irá se reidratar formando fases semelhantes às encontradas na pasta hidratada. Nas pastas reidratadas, observa-se produtos reidratados como, aluminatos (AFt e AFm), portlandita e carbonatos novamente reformados, porém, com características morfológicas diferentes e densidades menores do que a pasta hidratada. Como o cimento desidratado possui uma elevada área específica, quando reidratado, apresenta altos calores de reidratação. Para que a pasta reidratada apresente uma consistência padrão, são necessários altos teores de água para recobrir todas as partículas e proporcionar um mínimo de mobilidade a elas.

4 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Este capítulo teve por objetivo caracterizar um cimento de alto forno obtido por desidratação em temperatura de 500°C e seu comportamento na reidratação. O cimento desidratado foi também comparado com o cimento anidro (referência).

A Figura 27 apresenta o programa experimental desenvolvido no trabalho. Na etapa 1a, o tipo de cimento selecionado foi o cimento CP III comercial, composto principalmente por escória de alto-forno e, secundariamente, por cimento Portland. O mesmo foi denominado **CA (cimento anidro)**.

Figura 27 – Resumo do programa experimental.

O CA foi hidratado, com relação água/cimento fixa, formando uma **pasta hidratada (PH)**. Essa pasta foi moída até a fração fina ficar passante em 150 µm (GUILGE, 2011) e foi em seguida desidratada, por tratamento térmico a 500°C, formando um tipo de cimento reciclado (que não produz emissões de CO₂ decorrentes da decarbonatação da matéria-prima, durante a sua produção), denominado **cimento desidratado (CD)**.

O cimento desidratado foi reidratado (**pasta reidratada – PR**) inicialmente com

relações água/sólidos crescentes até que a pasta apresentasse uma consistência (análise por mini-slump) semelhante à pasta hidratada. As pastas produzidas com esse teor de água foram denominadas PH_{água-inicial} e PR_{água-inicial}.

Após a obtenção dos cimentos e das pastas (etapa 1a), o objetivo da etapa 1b foi comparar as características físico-químicas do CD com o CA, pelas técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), granulometria por difração a laser, área superficial por adsorção de gás nitrogênio (BET), densidade aparente e real, por TAP *Density* e picnometria por gás Hélio, respectivamente, e calor de hidratação (CH). Na etapa 1c, o objetivo foi analisar as transformações de fases de CA-PH para CD-PR, pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), determinação do teor de água combinada, por análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise da microestrutura e das fases presentes, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A etapa 2 teve por objetivo otimizar as pastas hidratadas e reidratadas, procurando definir as condições ideais de dispersão e teores mínimos de água nesta condição. A avaliação nesta etapa foi dividida em estado fresco e endurecido das pastas. No estado fresco, primeiro foi determinado o teor ótimo de dispersante (DAMINELLI, 2013), para um teor de água de partida (menor que a inicial), identificando-se a menor viscosidade e menor tensão de escoamento. Então este teor ótimo de dispersante foi fixado e o teor de água foi reduzido ao mínimo, sem que, na condição dispersa, houvesse elevação significativa na viscosidade e tensão de escoamento. Foram obtidos, portanto dois teores de água.

Após a definição desses teores de água, foi realizada a reometria oscilatória na região viscoelástica linear e não linear, para avaliar a cinética de hidratação, bem como a aglomeração e a reaglomeração das pastas reidratadas ao longo do tempo. As pastas reidratadas foram comparadas com as pastas hidratadas.

O tempo de início e fim de pega foi complementarmente avaliado pela agulha de Vicat (método convencional padronizado), a fim de reportar também essas características, nas pastas hidratadas e reidratadas. Foi analisada a influência do teor de água e de dispersante.

No estado endurecido, as pastas definidas na etapa 1a (PH_{água-inicial} e PR_{água-}

inicial) e também as do estudo de otimização no estado fresco ($PH_{\text{água-partida}}$, $PH_{\text{água-mínima}}$, $PR_{\text{água-partida}}$, $PR_{\text{água-mínima}}$), foram caracterizadas quanto ao desempenho mecânico, por resistência à compressão em 3, 7 e 28 dias, seguido da avaliação de porosidade nas mesmas idades.

4.1 Obtenção dos cimentos (anidro e desidratado) e preparação das pastas (hidratada e reidratada)

4.1.1 Aquisição do cimento anidro (CA)

Foi selecionado um cimento CP III (cimento Portland de alto forno com 60%¹⁴ de adição de escória de alto forno) (ABNT NBR 11578:1991 – versão corrigida 1997). Esse cimento foi denominado cimento anidro (CA).

4.1.2 Preparação da pasta hidratada ($PH_{\text{água-inicial}}$)

A mistura foi realizada em misturador mecânico – argamassadeira (ABNT NBR 16606:2017) com relação água/cimento igual a 0,45 (em massa). Primeiramente foi adicionada a água na cuba e posteriormente o cimento. Após 30 segundos, o misturador foi acionado, em baixa rotação (140 ± 5 rpm) e, após a raspagem das laterais da cuba, foi acionado por mais 30 segundos em alta rotação (285 ± 10 rpm).

A pasta foi misturada em bateladas de 3 kg de cimento, sendo armazenado em sacos plásticos. As bocas dos sacos foram vedadas para garantir que a pasta não perdesse água durante a cura. Foram moldados 15 sacos de pasta de cimento, totalizando um total de 45 kg de cimento hidratado. Os sacos foram armazenados em câmara úmida (temperatura aproximada de 25°C e 95% de umidade relativa), durante 28 dias, para a realização da cura.

Após 28 dias de cura, as pastas de cimento foram retiradas dos sacos e secas durante 24 horas em estufa a 70°C (SHIMADA; YOUNG, 2001). Essa secagem

¹⁴ Esse teor de escória presente no CP III foi calculado por meio do teor de enxofre presente na análise química do cimento (CA). O valor de 0,87 é o teor de enxofre presente numa escória de alto forno – Açominas (MG) = $(0,52/0,87) \cdot 100 = 60\%$.
Fonte: Cincotto, M. A.; Battagin, A. F.; Agopyan, V. Caracterização de escória granulada de alto forno e seu emprego como aglomerante e agregado. Boletim 65 ed. [s.l.] IPT, 1992.

foi realizada com o objetivo de facilitar o processo de britagem e moagem, mas sem causar a desidratação de compostos hidratados da pasta, como a etringita. Após a secagem, as pastas foram inicialmente fragmentadas em britador de mandíbulas primário, ficando numa granulometria inferior a 50 mm e posteriormente britadas em britador de mandíbulas de laboratório na posição de mandíbula mais fechada, resultando num material de granulometria inferior a 4,75 mm. Em seguida, a pasta britada foi moída em moinho de discos contínuo até todo o material ficar passante da peneira de abertura 150 μm . Essa pasta foi denominada pasta hidratada (PH).

4.1.3 Obtenção do cimento desidratado (CD)

A pasta hidratada, preparada conforme descrito no item 4.1.2 foi submetida à calcinação em mufla a 500°C (Figura 28), com objetivo de remover a água quimicamente combinada dos produtos hidratados.

A calcinação foi realizada nessa temperatura para aumentar a quantidade de C-S-H desidratado obtido, ocasionando a obtenção de maior quantidade de silicatos de cálcio intermediários (ZHANG; YE, 2013). Além disso, a temperatura não provoca a liberação de CO_2 do material, podendo se tornar um ligante ecoeficiente (GUILGE, 2011).

Essa desidratação realizada nos cimentos hidratados foi realizada com base em bibliografias como SHUI *et al.* (2009), GUILGE (2011) e ALONSO *et al.* (2004). Esse cimento foi denominado cimento desidratado (CD).

Figura 28 – Esquema da desidratação dos materiais.

Figura 29 – (a) – Mufla de laboratório. (b) Amostras de cimento hidratado em suportes de alumina. (c) Resfriamento brusco após o tempo de residência.

4.1.4 Preparação da pasta reidratada ($PR_{\text{água-inicial}}$)

Na reidratação do CD, inicialmente foram realizados testes, utilizando o mini *slump*, com relações variáveis de água/sólidos, para obter uma pasta com consistência semelhante à da PH, mostrada na Figura 30a. Os testes começaram com o teor de água/sólidos em que o cimento foi inicialmente hidratado, ou seja, 0,45. Na Figura 30b e Figura 30c a pasta se mostrou seca. Isso ocorreu devido à elevada área específica deste cimento. A partir da Figura 30d, a pasta começou a apresentar uma pequena consistência, até que com a relação a/s de 0,85, quase o dobro de água do que o cimento anidro, a pasta apresentou uma consistência semelhante à da PH. Essa pasta foi denominada pasta reidratada (PR).

Figura 30 – Pastas reidratadas com relações água/sólidos variadas.

A partir da determinação do teor de água inicial (Figura 30) realizado pelo mini *slump*, foi fixado o teor de a/s de 0,85 para PR e 0,45 para PH.

4.2 Caracterização dos cimentos (CA e CD) e das pastas (PH e PR)

4.2.1 Composição química (FRX)

Para avaliar a composição química e quantificar os componentes típicos dos cimentos (CA e CD) foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X (FRX). O ensaio foi realizado a partir de amostras fundidas na proporção amostra/fundente, em massa, 1:6,75, em cadinhos de platina utilizando a máquina de fusão Claisse na temperatura da ordem de 1200°C. Após a fusão das pastilhas, as mesmas foram lidas pelo equipamento Minipal da marca Panalytical, utilizando a curva analítica pré-estabelecida e pré-calibrada pelo Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT e os resultados foram recalculados para a base volátil. Desta forma, os teores de SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, SO₃, K₂O, TiO₂, Cr₂O₃, Mn₂O₃, SrO, ZnO, P₂O₅ foram determinados.

A determinação da perda ao fogo foi realizada conforme a norma ABNT NBR NM 18/2012. Uma amostra de 2,5 g foi colocada em um cadinho de porcelana e levado a mufla a uma temperatura de $950 \pm 50^\circ\text{C}$ durante um período mínimo de 50 min. Após o tempo na mufla, o material é resfriado em dessecador e as massas (antes e depois da calcinação) determinadas.

Já o teor de cal livre dos cimentos foi determinado por via úmida, segundo a norma ABNT NBR NM 13/2012 e o teor de enxofre na forma de sulfeto foi determinado com base na ABNT NBR NM 19/2012.

4.2.2 Análise granulométrica por difração a laser

A distribuição granulométrica dos cimentos (anidro e desidratado) foi quantificada em um granulômetro a laser Helos KR, Sympatec, com range de análise entre 0,1 e 350 μm . Cerca de 200mg do material foi disperso em água num misturador IKA Labortechnik RW 20, com velocidade constante de 1000 rpm durante 1 minuto. Em seguida, adicionou-se a suspensão no equipamento e iniciou-se a coleta dos dados. A quantidade de finos introduzida foi determinada de modo que, durante as medidas, a opacidade da lente durante a medida ficasse em torno de 10%.

Para cada material, foram analisadas três amostras e, para cada uma delas, foram executadas três medidas de 10 segundos precedidas pela ação de ultrassom durante 2 minutos.

Figura 31 – Granulômetro a laser – marca Sympatec.

4.2.3 Área Específica (adsorção de gás nitrogênio - BET)

A área específica do CA e CD foi medida por intrusão de gás nitrogênio, e os dados foram tratados pelo método BET.

O objetivo do uso desta técnica foi quantificar toda a área específica superficial acessível do material (o que inclui a área de poros contidos, e não apenas a área de contorno da superfície); principalmente quando se trabalha com materiais desidratados, pois a área específica deste tipo de material é elevada, devido à água removida pela desidratação, formando volume elevado de poros.

A área específica por BET foi baseado na adsorção física de gás nitrogênio na superfície sólida da amostra em um equipamento Belsorp Max, Bel Japan. Foi realizado pré-tratamento das amostras em um equipamento BELPREP-vacII, Bel Japan, sob vácuo, com pressão de 10-2 kPa e temperatura de 40°C durante 16 horas (MANTELLATO; PALACIOS; FLATT, 2015). Foram utilizadas massas de 1 a 1,5 g dos cimentos (CAs e CDs). A temperatura e o tempo de pré-tratamento foram escolhidos de maneira a evitar a desidratação da gipsita.

Todas as análises foram realizadas na faixa entre 0.05 p/p0 e 0.25 p/p0, sendo que p0 é a pressão de condensação do nitrogênio e p a pressão empregada pelo equipamento nos respectivos pontos de análise.

Figura 32 – Adsorômetro de nitrogênio.

4.2.4 Densidades

Densidade real

A densidade real foi determinada pelo Picnometro de gás Hélio – Modelo Accupyc 1340 da Micromeritics. O ensaio consiste em medir a mudança de pressão que ocorre em duas situações, sem a presença das partículas do

um porta amostra de diâmetro interno de 19,1 mm. A Figura 34 mostra o equipamento e o porta amostra com o pistão.

Figura 34 – Analisador de densidade de empacotamento – Geopyc 1360.

4.2.5 Reatividade

A reatividade dos cimentos anidro e desidratado foi determinada por meio dos ensaios de calorimetria de condução isotérmica *in loco*, utilizando o equipamento TAM AIR de oito canais, com frequência de 16 segundos para cada coleta de dados. Nesse ensaio, a temperatura ambiente foi de 25 °C e a quantidade de material utilizado para o CA foi de 1,50g de cimento anidro e 1,81g de água (a/s 0,45) e para o CD, 4,0g de cimento desidratado e 1,80g de água (a/s 1,2), sendo o tempo de residência das amostras (coleta de informações) de 72 horas. Decidiu-se fazer este ensaio *in loco*, pois os materiais desidratados liberam grandes quantidades de calor já nos primeiros minutos.

No ensaio *in loco*, a mistura da pasta foi feita dentro do calorímetro, com o auxílio de um misturador com agitação automática. Primeiramente, o cimento foi pesado dentro da ampola de vidro. Depois, as seringas do misturador são preenchidas com água, de acordo com a relação água/cimento. Logo em seguida o conjunto (misturador + seringas) é encaixado na ampola contendo o material sólido, e colocado dentro do canal do calorímetro. Este conjunto se encaixa no canal do calorímetro, tornando o sistema fechado, de forma a não permitir trocas de calor com o meio externo. Aguarda-se a estabilização do sinal do calorímetro e então, o programa de medição do calorímetro é iniciado.

Rapidamente, esvazia-se a seringa, fazendo a água entrar em contato com o material sólido, e liga-se o misturador, deixando-o agitar por dois minutos. Após a mistura, o ensaio prossegue normalmente com a leitura dos dados.

Figura 35 – Calorímetro de condução isotérmica: a) Misturador automático com duas seringas acopladas; b) Calorímetro modelo TAM AIR com dois misturadores em canais diferentes.

4.2.6 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X foi utilizada para identificação das principais fases cristalinas presentes no CA, PH, CD e PR.

Foram utilizadas amostras representativas (obtidas por quarteamento) de cada cimento (CA e CD) e pasta (PH e PR), sendo que todas foram moídas e peneiradas em malha 0,075 mm (ABNT nº200), sendo prensados em suporte de alumínio, e submetidos à análise por difratometria de raios X. Para este ensaio, foi necessário massa de no máximo 5 g de material.

O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca Rigaku modelo Windmax 2000. As condições de operação foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ (40kV/30mA), fenda divergente de 1° e fenda de espalhamento de 1° , passo angular de $0,02^\circ 2\theta$. $2^\circ/\text{min}$ e varredura de 5° a $65,90^\circ$, contagem de 2.000/s. A identificação dos compostos foi realizada com o auxílio computacional através do software Panalitical X-Pert HighScore Plus (versão 2.2), com base nos dados das fichas padrões difratométricas fornecidas pelo ICCD (*International Center for Diffraction Data*) com atualização até 2003. Foi utilizada também a base de dados de minerais e cimentos para identificação dos compostos.

Figura 36 – (a) Preparação da amostra; (b) Porta amostras – parte interior do equipamento; (c) Difratorômetro de raios-X - Rigaku modelo Windmax 2000.

4.2.7 Termogravimetria (TG/DTG)

A termogravimetria foi utilizada para a determinação do teor de água combinada de cada composto presente nos cimentos (CA e CD) e nas pastas (PH e PR). Esses compostos são determinados através da perda de massa, por aquecimento até 1.000°C.

Foi utilizado cerca de 50 mg de massa de amostra moída e passantes em malha 0,075 mm (ABNT n°200), sendo realizada apenas uma determinação.

Para caracterização da PH e PR, as mesmas foram curadas aos 28 dias e tiveram suas hidratações interrompidas, pelo método de congelamento e liofilização.

O congelamento foi realizado colocando a amostra em imersão total em nitrogênio líquido por aproximadamente 5 minutos. A temperatura do nitrogênio líquido é de aproximadamente -196°C. Após o congelamento, as pastas foram mantidas em freezer científico a -33°C até o momento da liofilização (GUILGE, 2011).

Figura 37 – Congelamento de pastas de cimento hidratadas e reidratadas.

A análise foi executada no equipamento TGA, modelo SDT 2960 da *TA Instruments*. Os materiais foram dispostos em cadinho de alumina 110 μ L, sem tampa, com fluxo de gás de 50 mL/min de nitrogênio (N) ultrapuro, com taxa constante de aquecimento de 10 °C/min até 1000 °C. Os dados das análises termogravimétricas (TG), e as respectivas derivadas de primeira ordem (DTG), foram calculados por meio do *software Universal Analysis 2000* (versão 4.1D) da *TA Instruments*.

Figura 38 – Termogravimetria – TA Instruments.

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia dos compostos existentes no CA, PH, CD e PR.

Preparação das amostras

Os cimentos CA e CD foram analisados em pó e as pastas PH e PR foram analisadas em fragmentos a partir de um corpo de prova curado aos 28 dias.

As amostras tanto em pó quanto os fragmentos das pastas foram colocadas nos *stubs* (porta amostras). Primeiramente foi colada uma fita de dupla face de carbono no *stub* para poder fixar as amostras e torná-las condutivas. As amostras em pó foram pulverizadas em cima da fita e com um ar comprimido, foi retirado o excesso de material.

As amostras em fragmentos foram coladas na fita carbono e ao redor delas e foi passada outra fita condutiva, porém de alumínio, para aumentar a condutividade do material.

Figura 39 – *Stub* (porta amostras) para os ensaios no MEV – com fitas condutoras.

Antes das amostras serem analisadas no MEV, além das fitas (carbono e alumínio), foi necessário recobri-las com ouro, pois os materiais cimentícios não são condutores. O equipamento utilizado para isso foi o *sputter* (Figura 40). O ouro foi utilizado nesse equipamento para recobrir as amostras para serem analisadas no MEV.

O equipamento impõe uma alta tensão fazendo com que os átomos do anel de ouro se depositem sobre a amostra e após isso, a amostra é retirada do *sputter* e colocado no MEV.

Figura 40 – Equipamento para recobrir as amostras – *sputter*.

Características do equipamento

Para execução dessas análises, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura do tipo FEG (*field emission gun*), da marca FEI, modelo quanta 400. As principais condições de trabalho foram, tensão de 15 a 20 kV; amperagem de 0,96 mA; detector EDS da marca EDAX e; distancia de trabalho de aproximadamente 10 mm.

Figura 41 – Microscópio eletrônico de varredura – MEV, com detalhe do porta amostra da parte interior.

4.3 Otimização das pastas (PH e PR)

O objetivo desta etapa no estado fresco foi otimizar as pastas hidratadas e reidratadas ($PH_{\text{água-inicial}}$ e $PR_{\text{água-inicial}}$) encontradas na etapa 1a, por meio da determinação do teor ótimo de dispersante. A partir do teor ótimo de dispersante determinado, este foi fixado e o teor de água foi reduzido até obtenção da menor viscosidade e tensão de escoamento, obtendo assim, $PH_{\text{água-partida}}$ e $PR_{\text{água-partida}}$. Os teores de água foram reduzidos ainda mais, obtendo assim o teor de água mínima ($PH_{\text{água-mínima}}$ e $PR_{\text{água-mínima}}$), sem que, na condição dispersa, houvesse elevação significativa na viscosidade e tensão de escoamento. Com os seguintes teores definidos, $PH_{\text{água-inicial}}$, $PH_{\text{água-partida}}$, $PH_{\text{água-mínima}}$, $PR_{\text{água-inicial}}$, $PR_{\text{água-partida}}$, $PR_{\text{água-mínima}}$, foi realizado a reometria oscilatória.

4.3.1 Estado fresco

Para realização dos ensaios descritos abaixo, foi utilizado um reômetro com tensão controlada (Thermo Haake), com geometria de placas paralelas, com diâmetro de 40 mm e um GAP (espaçamento de uma placa a outra) de 1 mm. Foi adicionado aproximadamente 3 mL de pasta no reômetro. A temperatura dos ensaios foi mantida em 25°C durante todo o ensaio.

Para todas as misturas, foi utilizado um dispersor de bancada de alta rotação da marca Makita. Primeiramente, foi adicionado o dispersante em água, sendo misturado com uma colher e depois adicionado ao pó, sendo pré-misturado com uma colher por 30 s. Após esse tempo, o material foi misturado no dispersor com 10.000 rpm por 60 s. Com a mistura realizada, levou-se aproximadamente 30 s para colocar a pasta no reômetro.

Determinação do teor ótimo de dispersante

O teor ótimo de dispersante em pastas cimentícias foi determinado pela reometria rotacional de fluxo por meio da viscosidade aparente em taxas de cisalhamento de até 50 s⁻¹. O objetivo deste item foi obter uma pasta com teor ótimo de dispersante, avaliado por meio da menor viscosidade de cada mistura obtido na taxa de 50 s⁻¹. Os parâmetros reológicos obtidos nestas condições de ensaio foram a viscosidade e a tensão de escoamento.

Foram realizadas 5 misturas para a pasta PH, utilizando teores crescentes de aditivo superplastificante (TecFlow 8000 que é um aditivo de base policarboxilato, tipo MPEG, com 46,5% de sólidos, densidade de 1,1 g/cm³ e pH de 5,50), sendo, 0,10%, 0,20%, 0,25%, 0,30%, 0,35% e 8 misturas para a pasta PR, também com teores crescentes, sendo, 0,10%, 0,30%, 0,50%, 0,80%, 1,60%, 2,00%, 2,25% e 2,50%, utilizando o mesmo aditivo. O programa de ensaio utilizado está ilustrado na Figura 42.

Figura 42 – Fluxograma experimental dos ensaios de reometria de fluxo contínuo.

Após o fim da mistura, a taxa de cisalhamento da pasta foi acelerada de 0 a 50 s⁻¹ com taxa de variação constante de 1 minuto, sendo posteriormente desacelerada de 50 s⁻¹ a 0 com a mesma taxa de variação. Esse ciclo foi repetido, pois as medidas do primeiro ciclo podem sofrer influências de eventuais heterogeneidades que a mistura não foi capaz de remover (MACIEL, 2017), e, a partir dos dados desse segundo ciclo, foram obtidos os resultados reológicos (viscosidade e tensão de escoamento).

Determinação do teor mínimo de água

Neste item, o objetivo foi reduzir ao máximo o teor de água das pastas PH e PR, fixando o teor ótimo de dispersante, determinado no item anterior. Para isso, foi utilizado o mesmo programa de ensaio ilustrado na Figura 42 para obtenção dos mesmos parâmetros reológicos.

O teor inicial de água de PH de 0,45 (determinado no item 4.1.4) foi reduzido para 0,40, pois ao realizar o primeiro ensaio no reômetro, observou-se que havia excesso de água para o ensaio. Então, o teor inicial de água de PH passou a ser 0,40. Este teor foi reduzido de 0,40 para 0,38, 0,36, 0,34, 0,32, 0,30, 0,28, até que a viscosidade e a tensão de escoamento ficassem elevadas

quando comparado com as outras medidas. Já o teor de água da PR foi reduzido de 0,85 para 0,83, 0,81, 0,79, 0,77, 0,75, 0,70, 0,65, 0,63, 0,61, utilizando o mesmo critério da PH.

Cinética de aglomeração e reaglomeração

Após determinados os teores mínimos de água para a PH e PR, foi realizado o ensaio de reometria oscilatória para medir a consolidação e o enrijecimento das pastas reidratadas e avaliar a reversibilidade dos fenômenos de aglomeração e compará-las com as pastas hidratadas (referência). Para isso, foi utilizado inicialmente um ensaio de varredura de deformação com amplitude de 10^{-5} a 10^{-1} com frequência de 1 Hz durante 3 minutos, estando na região viscoelástica não linear e a seguir iniciou-se o ensaio de varredura de tempo com deformação de 10^{-4} e frequência de 1 Hz constante durante 30 minutos. O ensaio de varredura de tempo foi realizado na região viscoelástica, ou seja, mantendo as deformações impostas abaixo da deformação crítica para que a estrutura não se rompesse. Esse ciclo de varredura de deformação seguido da varredura de tempo foi repetido por 5 vezes, sendo que foi incluído um ponto de varredura de deformação a mais (totalizando 6 vezes) para obter mais informações para a tensão de escoamento. Este ensaio teve duração total de aproximadamente 3 horas e foi realizando também por Betioli (2007).

Para esse ensaio foi utilizado uma proteção na parte superior para evitar a evaporação da água durante o andamento do ensaio.

Figura 43 – Fluxograma experimental dos ensaios de reometria oscilatória.

Tempo de pega

Para avaliar o tempo de início e fim de pega ou da transição líquido-sólido das pastas ao longo do tempo utilizou-se o método de Vicat, conforme a norma ABNT NBR 16607:2017.

Esse método consiste em misturar a pasta numa consistência pré-determinada, encher um recipiente em formato de tronco de cone e realizar medições por meio da penetração da agulha de Vicat em intervalos de 15 min até que se obtenha uma medida de 4 ± 2 mm do fundo do molde. Essa medida significa que a pasta começou a endurecer, indicando assim o tempo de início de pega e posteriormente ao descer a agulha e não houver nenhuma marcação no molde, o tempo de fim de pega é dado. A fim de manter as mesmas características da pasta, o procedimento da mistura foi o mesmo descrito no item 4.3.1 e a consistência das pastas foi obtida de acordo com os teores de água, $PH_{\text{água-inicial}}$, $PH_{\text{água-partida}}$, $PH_{\text{água-mínima}}$, $PR_{\text{água-inicial}}$, $PR_{\text{água-partida}}$, $PR_{\text{água-mínima}}$.

4.3.2 Estado endurecido

Resistência à compressão

Para analisar o desempenho mecânico das pastas de cimento foram utilizados moldes cilíndricos de PVC de 27 mm de diâmetro por 54 mm de altura com um corte na seção longitudinal, com o objetivo de facilitar a desmoldagem. No Anexo A, são apresentados um conjunto de resultados, comparando esse novo padrão dimensional de corpos de prova de pasta (27 x 54 mm) com o padrão convencional (50 x 100 mm).

Foi comprovado que respeitando a relação entre altura e diâmetro (h/d) igual a 2 não há mudanças significativas nos resultados de resistência à compressão obtida. Os resultados obtidos para ambos os padrões de corpo de prova possuem uma correlação linear significativa (R^2). O fundo e as laterais dos moldes foram tampados com fitas isolantes. Foi necessário utilizar a mesa vibratória durante 30 s para garantir um adensamento adequado da pasta dentro do molde.

Os corpos de prova foram colocados em câmara úmida (temperatura $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de 95%) durante 3, 7 e 28 dias. Após o período de cada idade

de cura, os corpos de prova foram desmoldados e em seguida rompidos. O ensaio de resistência à compressão das pastas hidratadas e reidratadas foi realizado com prensa marca Mohr & Federhaff, modelo BPP 20/2 eletrohidráulica modificada, com célula de carga eletrônica, com capacidade de 20.000 kN, resolução de 0,01 kN e velocidade de carregamento de 0,25 MPa/s.

Figura 44 – Corpos de prova (27x54 mm) sendo rompidos.

Porosidade

Para medir a porosidade dos corpos de prova no estado endurecido, o ensaio foi baseado na norma ABNT NBR 9778:2009 e adaptado por Marchioni (2012). Durante o período de 2 horas, os corpos de prova foram saturados por meio de um dessecador com uma bomba a vácuo, a fim de retirar o ar dos poros permeáveis e acelerar o preenchimento de vazios pela água. Então, a massa saturada superfície seca (SSS) foi obtida após os corpos de prova ser secos superficialmente com um pano seco. Após a pesagem para obter a condição SSS, os corpos de prova foram pesados imersos numa balança hidrostática para obter a massa imersa. Para determinação da massa seca, os corpos de prova foram mantidos a 40°C até constância de massa. Esse ensaio foi realizado em duplicata. Com essas massas, foi possível obter o índice de vazios dos cps, que se traduz na porosidade.

5 CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS (CA E CD) E DAS PASTAS (PH E PR)

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados relativos à composição química, análise termogravimétrica, compostos mineralógicos e também os resultados físicos, por meio da granulometria, área superficial, densidades e porosidades.

5.1 Composição química

As análises químicas do cimento anidro (CA) e do cimento desidratado (CD) estão apresentadas na Tabela 5. A perda ao fogo (PF) do cimento desidratado é maior do que a do cimento anidro. Isso ocorreu devido à exposição do material no ambiente (umidade, CO₂, temperatura). Como a área superficial desse material é mais elevada (ver item 5.2), o mesmo absorve rapidamente a umidade ambiente e também sofre maior carbonatação.

Tabela 5 – Composição química dos cimentos anidro e desidratado.

Constituinte		CP III típico (%)	Cimento Portland	
			CA (%)	CD (%)
CaO	combinado	-	49,64	45,35
	livre	-	1,76	3,45
SiO ₂	-	-	26,2	25,2
Al ₂ O ₃	-	-	5,44	6,85
Fe ₂ O ₃	-	-	1,71	1,77
SO ₃	-	≤ 4,0	2,99	2,92
MgO	-	-	5,33	5,80
S ₂ ⁻	-	≤ 1,0	0,52	0,52
Outros	-	-	1,97	1,93
Perda ao fogo	H ₂ O	≤ 4,5	2,60	3,85
	CO ₂		0,97	2,84

O teor de cal livre presente no CD foi maior do que o CA (no presente trabalho) devido à decomposição parcial da portlandita. O mesmo comportamento foi observado por Zhang (2013). Em ambos os casos, os teores não são elevados a ponto de impactar significativamente algumas propriedades do cimento, tais como calor de hidratação, tempo de pega, etc.

5.2 Análise Granulométrica e área superficial

A Figura 45 apresenta as distribuições granulométricas e as áreas específicas do cimento CA e CD. O cimento desidratado (CD) apresentou 50% do volume de partículas abaixo de 30 μm , enquanto que no cimento anidro estão abaixo 15 μm , ou seja, mesmo o CD tendo apresentado uma granulometria superior ao do cimento anidro, sua área superficial específica foi 14 vezes superior. A razão deste aumento na área superficial do CD está associada à retirada da água livre dos poros e da água quimicamente combinada dos compostos hidratados, principalmente o C-S-H (ZHANG; YE, 2013), presentes na pasta hidratada, devido à ação da desidratação (Figura 46).

Para fins de comparação, foi realizada a medição da área superficial do cimento Portland (CP V) desidratado ($D_{50} = 26,50 \mu\text{m}$). A área superficial do CPV desidratado foi de 18,76 m^2/g , ou seja, 25% menor do que o CP III desidratado. Essa diferença pode ser explicada pela maior distribuição de poros menores que são formados na microestrutura do cimento com escória.

Figura 45 – Análise granulométrica e área específica dos cimentos anidros e desidratados.

Para comprovar a elevada área específica do CD, observa-se na Figura 46 (“b” e “d”) que o grão de cimento desidratado apresenta-se fissurado devido às condições de desidratação, enquanto que o grão do CA, Figura 46 (“a” e “c”), apesar de estar pré-hidratado, apresenta superfícies mais lisas, resultando em área específica menor.

Figura 46 – Micrografia do cimento anidro (a) e do cimento desidratado (b).

5.3 Densidades e porosidades

Na Figura 47 estão apresentadas as densidades, real (Pic. He.), de empacotamento (TAP), e a porosidade (Pof) dos cimentos anidro e desidratado.

Figura 47 – Densidade real, de empacotamento e porosidade do cimento anidro e desidratado.

O CD apresentou uma densidade real menor do que o CA, pois, quando a pasta hidrata, a densidade do sólido se altera. A densidade do cimento, antes da hidratação, é aproximadamente $3,0 \text{ g/cm}^3$, e a da do C-S-H (principal composto da hidratação) é aproximadamente $2,2 \text{ g/cm}^3$. Em geral, os compostos hidratados apresentam densidade menor que os compostos anidros. Quando a pasta é desidratada, o volume de poros aumenta devido à decomposição dos compostos hidratados, sendo que uma parte dos poros é acessível ao gás e a tendência seria aumentar a densidade, mas nunca igual a condição dos compostos anidros, pois possuem outro tipo de estrutura e, provavelmente, nem todos os poros são acessíveis ao gás, sendo uma parte incluído no volume de sólidos determinado.

Esta mesma tendência é observada para a densidade de empacotamento (TAP). Neste caso, os poros presentes na pasta desidratada são incluídos na determinação do volume aparente da partícula, reduzindo a densidade. Além disso, as partículas do cimento anidro são mais arredondadas, e quando são comprimidas no porta amostra, tem uma tendência maior de se empacotar, reduzindo os vazios intergranulares, tornando-se mais denso; diferente do cimento desidratado, que quando ocorre a saída de água dos produtos hidratados, os mesmos ficam com uma forma rugosa/ressecada (Figura 46) ou num estado mais aglomerado, por simples exposição ao ambiente, resultando assim numa menor densidade de empacotamento.

Com relação à porosidade (P_{of}) do cimento desidratado, pelos mesmos motivos explicados acima, os grãos do CD são, portanto mais porosos que o CA. Isso influencia no aumento da área superficial.

5.4 Cinética de reação

O calor de hidratação e de reidratação referente ao CA e o CD, respectivamente, são apresentados na Figura 48, separados em fluxo de calor e calor acumulado. Para melhor visualização dos fenômenos que ocorrem durante a hidratação, os resultados foram separados entre 0 e 1 hora (A e C) e entre 1 e 72 horas (B e D).

Figura 48 – Calor de hidratação e reidratação. (a) e (b) fluxo de calor e (c) e (d) calor acumulado.

Em uma curva de fluxo de calor de um cimento de escória típico, geralmente se encontra dois picos, sendo o primeiro, devido à hidratação do cimento Portland (clínquer e gipsita) e o segundo pico é referente à hidratação da escória de alto forno (mais lenta), ativada pelo hidróxido de cálcio formado durante a hidratação. Essa constatação condiz com o comportamento típico observado por Cincotto (2011).

O CD apresentou um comportamento diferente durante a primeira hora de reidratação. Esse cimento tem um pico de molhagem aproximadamente 10 vezes maior que a do CA, nos dez primeiros minutos. Zhang *et al.*, (2018)

mostram que quanto maior for o teor de cimento desidratado, maior será o pico de pré-indução ou de molhagem, confirmando o comportamento observado.

Esse alto pico inicial está vinculado à área específica do CD, que é aproximadamente 14 vezes maior que a do CA, e também a maior quantidade de aluminatos de cálcio, provavelmente presentes nas fases amorfas do cimento desidratado. Essas afirmações são corroboradas com os dados obtidos por De Rooij; Scher, (2011). Os autores provaram que quanto maior a área superficial dos cimentos, maior será a taxa de dissolução das fases anidras e maior a liberação do calor do cimento.

Infere-se que a reidratação ocorra pelo simples mecanismo de molhagem, ou seja, adsorção de moléculas de água nas fases desidratadas e reformação de fases reidratadas (contendo alguma semelhança microestrutural com as fases previamente hidratadas).

Estes resultados também estão de acordo com os resultados obtidos por Juilland *et al.*, (2010) que ao estudarem a influência dos defeitos cristalográficos da alita perceberam um aumento de dez vezes no pico de molhagem nos primeiros minutos, os autores atribuíram este aumento devido aos defeitos cristalográficos dos silicatos.

O CA apresentou um período de indução de aproximadamente 2,5 h e um período de aceleração de aproximadamente 5,5 h, diferente do CD que não ocorreu período de indução e de aceleração. Conforme o conhecimento consolidado na literatura de cimento, o CA, quando hidratado apresenta mecanismo de dissolução-precipitação nas primeiras horas.

Já as reações do CD são instantâneas, pois, as fases desidratadas (silicatos de cálcio ou aluminatos de cálcio intermediários), em contato com a água, reidratam-se em menor intervalo de tempo (GUILGE, 2011). Na primeira 1 h, o CD apresentou um calor acumulado de aproximadamente 90% maior do que o CA (

Tabela 6), que não deve ser associada apenas a pequena quantidade da cal livre (Figura 48a) e sim também aos possíveis aluminatos amorfos que estão presentes no sistema cimentício. Porém, no intervalo de 1 a 72 h, o CA liberou um calor maior do que o CD.

Tabela 6 – Valores de calor acumulados parciais e totais das amostras.

Amostra	Calor liberado (J/g)		
	0 – 1 h	1 – 72 h	Total (0 – 72 h)
Cimento anidro	3,96	161,70	165,66
Cimento desidratado	40,82	145,73	186,55

5.5 Análise mineralógica por DRX

As Figura 49 e Figura 50 apresentam as análises por difração de raios-X qualitativa do cimento anidro, pasta hidratada, cimento desidratado e da pasta reidratada. As pastas, tanto hidratadas quanto reidratadas foram ensaiadas com idade de 28 dias.

Devido este cimento ser composto por escória de alto forno, foi encontrado no CA (Figura 49a) fases como periclásio, gehlenita, merwinita, além das fases geralmente encontradas num cimento Portland, tais como, alita, belita, aluminatos, ferrita, gipsita, calcita e dolomita. Foram encontradas também a portlandita e a hidrotalcita no cimento anidro devido à exposição do material ao ambiente, podendo ter ocorrido hidratação prévia do material. O CA contém fases amorfas de sílica ou de alumínio, geralmente relacionadas à presença da escória de alto forno.

Com a hidratação do cimento CP III, os silicatos e aluminatos de cálcio observados no cimento anidro foram consumidos, resultando na formação da portlandita, aluminossilicato de cálcio hidratado, hidrotalcita e tobermorita.

Observa-se ainda, que na pasta hidratada foram encontrados picos de belita, pois geralmente apenas 30% deste composto reagem aos 28 dias de cura (RAMACHANDRAN, 2002). Os compostos hidratados como a etringita e os monossulfoaluminatos não foram identificados.

O halo amorfo apresentou um ligeiro aumento na pasta hidratada, pois mesmo com a hidratação dos minerais oriundos da escória de alto forno, os compostos hidratados se mantiveram amorfos, inclusive o C-S-H.

Figura 49 – Difratomogramas do CP III anidro (a) e hidratado (b). Legenda: A – alita; B – belita; At – aluminato tricálcico; F – ferrita; G – gipsita; C – calcita; H – hidrotalcita; P – portlandita; Pe – periclásio; Q – quartzo; D – dolomita; Ge – gehlenita; M – merwinita; Al – aluminossilicato de cálcio hidratado; T – tobermorita (C-S-H).

Ao desidratar a pasta hidratada, foram observados, na Figura 50a, picos relativos à portlandita, calcita, belita, quartzo, dolomita, periclásio e ferrita. A tobermorita/C-S-H e o C-A-S-H não foram mais observados após a desidratação. A calcinação não foi suficiente para desidratar totalmente a portlandita, geralmente decomposta entre 400 e 500°C (ZHANG, 2013) e também a calcita, pois essa se decompõe em temperaturas superiores a 600°C.

Não foi observada a formação da cal livre com a desidratação da tobermorita e da portlandita. Como na pasta hidratada foram observados picos de belita, após a desidratação esses picos se mantiveram.

Ao reidratar o cimento desidratado, os compostos encontrados foram tobermorita e hidrotalcita, semelhante ao observado no cimento hidratado (Figura 50b). A etringita foi observada no cimento reidratado, porém, não foi identificada na pasta hidratada. Observa-se também que a belita não foi mais observada na pasta reidratada.

Há indícios que quando esses compostos hidratados são desidratados eles se transformam em amorfos ou minerais semi-cristalinos (compostos intermediários), e voltam a se formar quando em contato novamente com a água.

Figura 50 – Difrátogramas do CP III desidratado (a) e reidratado (b). Legenda: H – hidrotalcita; P – portlandita; Pe – periclásio; Q – quartzo; D – dolomita; B – belita; F – ferrita; C – calcita; E – etringita; T – tobermorita (C-S-H).

5.6 Quantificação dos compostos por TG/DTG

A Figura 51 e Figura 52 apresentam as curvas de TG/DTG do cimento CP III anidro (CA). A linha tracejada representa a perda de massa e a linha contínua, a derivada primeira da perda de massa.

Na Figura 51a foram observados quatro eventos, sendo o primeiro relacionado à perda de água da gipsita (HUDSON-LAMB; STRYDOM; POTGIETER, 1996). No segundo evento houve a hidratação prévia do cimento durante a estocagem, formando um teor reduzido de portlandita (3,72%¹⁵). O terceiro pode ser atribuído à dolomita presente no calcário, comprovado pela difração de raios-X (Figura 49a). O quarto evento se refere à descarbonatação do carbonato de cálcio com um teor de 3,33%¹⁶.

Figura 51 – Curvas de TG e DTG do cimento anidro – CA (a) e da pasta hidratada - PH (b).

¹⁵ % $\text{Ca(OH)}_2 = \Delta m \times 4,11 \rightarrow 0,91 \times 4,11 = 3,72\%$

¹⁶ % $\text{CaCO}_3 = \Delta m \times 2,27 \rightarrow 1,47 \times 2,27 = 3,33\%$

Na Figura 51b observa-se seis eventos relativos à perda de massa dos compostos hidratados da pasta de cimento Portland de alto forno. O primeiro pico se trata da perda de água da etringita e o segundo pico da desidratação dos monossulfoaluminatos de cálcio hidratados. Como este cimento contém escória de alto forno, quando hidratado, forma a hidrotalcita que pode ser vista no terceiro pico, além do C-S-H, que apresenta perda progressiva de água, muitas vezes sem pico definido, até 450-600°C. Já o quarto pico indica que mesmo o cimento já tendo sido pré-hidratado devido à exposição ao ambiente e ao tempo de armazenamento, o teor de portlandita aumentou (4,52%¹⁷). O quinto pico pode ser atribuído a descarbonatação da dolomita e o sexto pico da calcita (8,43%¹⁸).

Com a desidratação da pasta hidratada a 500°C, observam-se na DTG do CD (Figura 52a) apenas três picos com menores intensidades quando comparados aos picos observados na Figura 51a. O primeiro pico se trata de água adsorvida, presente no material mesmo após a desidratação, provavelmente devido à estocagem do material, ou devido ao material apresentar uma área superficial elevada, conforme o item 5.2, ele adsorve a umidade do ambiente com facilidade. O segundo pico se refere à portlandita remanescente (2,81%¹⁹), que não se desidratou por completo. Já o terceiro pico está relacionado com os carbonatos presentes na pasta hidratada, pois mesmo a calcinação tendo sido realizada abaixo da temperatura de descarbonatação (> 600°C), esse composto hidratado teve uma ligeira descarbonatação, apresentando assim, um teor de 7,45%²⁰. O pico da dolomita não foi mais observado no cimento desidratado.

¹⁷ % $\text{Ca(OH)}_2 = \Delta m \times 4,11 \rightarrow 1,10 \times 4,11 = 4,52\%$

¹⁸ % $\text{CaCO}_3 = \Delta m \times 2,27 \rightarrow 3,71 \times 2,27 = 8,43\%$

¹⁹ % $\text{Ca(OH)}_2 = \Delta m \times 4,11 \rightarrow 0,68 \times 4,11 = 2,81\%$

²⁰ % $\text{CaCO}_3 = \Delta m \times 2,27 \rightarrow 3,28 \times 2,27 = 7,45\%$

Figura 52 – Curvas de TG e DTG do cimento desidratado – CD (a) e da pasta reidratada - PR (b).

Após o cimento desidratado ter sido reidratado, os picos formados (Figura 52b) foram semelhantes aos apresentados na DTG da pasta hidratada (Figura 51b). Isso significa que com a reidratação do cimento, os compostos voltaram a se reformar. O primeiro e segundo pico se trata da água combinada da etringita, do C-S-H e dos monossulfoaluminatos reidratados de cálcio. No terceiro pico se observa um pequeno pico relacionado a hidrotalcita. Quanto ao quarto pico a portlandita foi identificada na pasta reidratada com teor de 5,84%²¹. Na faixa de 600 a 750°C foram identificadas novamente a dolomita e a calcita

²¹ % $\text{Ca(OH)}_2 = \Delta m \times 4,11 \rightarrow 1,42 \times 4,11 = 5,84\%$

(14,44%²²), porém a dolomita em menor quantidade. O sétimo pico (VII) provavelmente se refere à perda de água de algum argilomineral (mica) presente no cimento.

Análise comparativa das TGs

Na Figura 53 são apresentados os teores de água adsorvida e quimicamente combinada formada na hidratação, removidas na desidratação e recombinadas na reidratação, além da volatilização dos compostos carbonatados, decompostos acima de 500°C. O primeiro intervalo mostrado nesta figura, entre 25 e 400°C, se refere à perda de água adsorvida e combinada da gipsita (só no caso do CA), C-S-H/tobermorita e dos aluminatos de cálcio hidratados. O segundo intervalo entre 400 e 500°C representa a perda de água combinada da portlandita e o terceiro intervalo entre 500 e 800°C refere-se à descarbonatação da calcita.

No cimento desidratado, 79%²³ da água combinada dos compostos hidratados (C-S-H, C-S-A-H e hidrotalcita) foram removidas na faixa de 25 a 400°C, mostrando que nem toda a água combinada inicialmente na pasta hidratada evapora com a desidratação a 500°C. Já o teor de água removida relativo à portlandita foi de 38%²⁴, indicando que uma parcela da portlandita desidrata a 500°C.

Quando o cimento desidratado foi reidratado, houve uma reformação de 82%²⁵ dos compostos hidratados (C-S-H, C-S-A-H e hidrotalcita). Provavelmente, com a reidratação desses compostos, nem toda a água se combinou quimicamente, devido a mudança na estrutura do material, como discutido por Alonso; Fernandez, (2004); Bonaccorsi; Merlino; Kampf, (2005); Jennings, (2008). O teor de portlandita reformada na reidratação foi de 52%²⁶. A calcita e dolomita tiveram um aumento de 37%²⁷ no teor de carbonatos, quando comparado a pasta hidratada, provavelmente devido à exposição ao ambiente.

²² % $\text{CaCO}_3 = \Delta m \times 2,27 \rightarrow 6,36 \times 2,27 = 14,44\%$

²³ $(12,95-2,69)/12,95=0,79$

²⁴ $(1,10-0,68)/1,10=0,38$

²⁵ $(15,08-2,69)/15,08=0,82$

²⁶ $(1,42-0,68)/1,42=0,52$

²⁷ $(6,36-4,03)/6,36=0,37$

Figura 53 – Comparação das perdas de massa do CP III nas diferentes condições em temperaturas pré-determinadas.

6 OTIMIZAÇÃO DAS PASTAS (PH E PR)

Neste item são discutidos os resultados que se refere ao estado fresco da pasta hidratada e reidratada, com objetivo de explorar a cinética de aglomeração e reaglomeração dessas pastas e comparar entre si.

6.1 Estado fresco

6.1.1 Determinação do teor ótimo de dispersante

O teor ótimo de dispersante das pastas, hidratada e reidratada, foram obtidos pelos gráficos de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento durante o ensaio de fluxo contínuo, com taxa variando de 0 a 50s^{-1} . As curvas apresentadas referem-se ao segundo ciclo de cisalhamento, pois no primeiro ciclo podem ocorrer condições heterogêneas na suspensão (MACIEL, 2017). Na Figura 54 os teores de dispersante estão apresentados com curva de aceleração (linha grossa) e desaceleração (linha fina). Todas as curvas apresentadas nesta figura apresentaram comportamento binghamiano, ou seja, com o aumento da taxa de cisalhamento, a tensão de cisalhamento cresce de forma proporcional, devido aos tipos de sistemas dispersos que estão sendo estudados.

Figura 54 – Tensão por taxa de cisalhamento (a) pasta hidratada com relação a/s fixa 0,40; (b) pasta reidratada com relação a/s fixa de 0,85.

A partir dos gráficos de tensão por taxa de cisalhamento, foram obtidos os parâmetros reológicos, como tensão de escoamento e viscosidade aparente de cada composição, que estão apresentados na Figura 55. Devido às curvas apresentarem comportamento binghamiano, a tensão de escoamento foi determinada pelo modelo de Bingham, pois as curvas se aproximam mais de uma reta.

A pasta hidratada com relação a/s fixa de 0,40 apresentou maior viscosidade aparente com menores teores de dispersante, ou seja, mesmo esta pasta sendo realizada com cimento convencional e com teor de água padrão, a pasta se encontrava aglomerada. Ao aumentar o teor de dispersante até 0,30% a pasta apresentou viscosidade e tensão de escoamento próxima de 0. A tensão de escoamento seguiu a mesma tendência da viscosidade aparente, sendo maior para teores menores de dispersante, pois as partículas se encontravam mais aglomeradas. Com o aumento do teor de dispersante houve a separação (dispersão) das partículas.

Figura 55 – Variação do teor de aditivo para as pastas hidratadas, com relação a/s fixa de 0,40. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador azul e linha tracejada (tensão de escoamento).

Já na pasta reidratada, para desaglomerar o cimento desidratado foi necessário utilizar 8 vezes mais dispersante (disp 2,50%). Esse aumento do teor de dispersante se deve à elevada área específica superficial, de 24 vezes maior, pois, é necessário um teor maior de água para saturar os poros e cobrir toda superfície deste material. O dispersante utilizado, como apresentado na metodologia apresenta em sua composição 51% (g/g) de água, sendo que parte desta água está sendo usada também para dispersar o próprio cimento desidratado. O efeito de dispersão neste caso não é puramente eletrostático e estérico.

Figura 56 – Variação do teor de aditivo para as pastas reidratadas, com relação a/s fixa de 0,85. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador verde e linha tracejada (tensão de escoamento).

Com relação à tensão de escoamento da pasta reidratada, da mesma forma que ocorreu para a pasta hidratada, com o aumento do teor de dispersante a tensão de escoamento reduziu também, pois a ação do dispersante ajudou as partículas a se dispersarem e consequentemente a tensão mínima para escoar o material foi menor.

6.1.2 Determinação do teor mínimo de água

Para determinar o teor mínimo de água, foram utilizadas as mesmas configurações de ensaio da determinação do teor ótimo de dispersante, inclusive o tratamento de dados, sendo utilizados dados do segundo ciclo e também sobre as curvas de aceleração (linha grossa) e desaceleração (linha fina).

Figura 57 – Tensão por taxa de cisalhamento (a) pasta hidratada com teor de dispersante fixo – 0,30%; (b) pasta reidratada com teor de dispersante fixo – 2,50%.

Como essas curvas se aproximam de uma reta, a tensão de escoamento foi obtida pelo modelo de Bingham também.

Após a determinação do teor ótimo de dispersante no item anterior, sendo 0,30% para o cimento anidro e 2,5% para o cimento desidratado, este foi fixado e o teor de água foi reduzido até que fossem obtidas tensões de escoamento mais altas, porém dispersas.

A Figura 58 apresenta os resultados de viscosidade aparente e tensão de escoamento pela relação a/s com teor ótimo de dispersante fixo. Observa-se que ao reduzir o teor de água da pasta hidratada com teor de dispersante fixo em 0,30%, até a relação a/s de 0,32, tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento se mantiveram estatisticamente a mesma, porém quando a relação a/s chegou em 0,30 houve um aumento de 140x na viscosidade aparente, indicando que o material voltou a se aglomerar. Devido à tensão de escoamento neste ponto (a/s 0,30) ter aumentado também, a relação a/s limite escolhida foi 0,32 e a 0,38 como relação a/s mínima.

Figura 58 – Determinação do teor mínimo de água da pasta hidratada com teor fixo de dispersante de 0,30%. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador azul e linha tracejada (tensão de escoamento). Círculo preto – água inicial; Círculo azul, linha contínua – água de partida; Círculo azul, linha tracejada – água limite.

Ao reduzir o teor de água da pasta reidratada (Figura 59), em 0,81 houve uma aglomeração das partículas, que fez com que a viscosidade aumentasse, porém, reduzindo mais a relação a/s, de 0,79 a 0,70 a viscosidade foi praticamente à mesma, e de 0,65 a 0,61 a PR apresentou um aumento significativo na viscosidade aparente. Já a tensão de escoamento, estatisticamente foi à mesma do ponto 0,85 até 0,63. A tensão de escoamento

da relação a/s 0,61 foi diferente das outras, pois quanto mais água se retira do sistema, menor a distância entre as partículas e consequentemente a tensão necessária para o material escoar é maior. Por isso, as relações utilizadas para a etapa de avaliação da cinética de aglomeração foram a/s 0,79 devido a viscosidade mínima e a/s 0,61, devido ser a viscosidade limite, sem que houvesse o aumento da tensão de escoamento.

Figura 59 – Determinação do teor mínimo de água da pasta reidratada com teor fixo de dispersante de 2,50%. Marcador preto e linha contínua (viscosidade). Marcador verde e linha tracejada (tensão de escoamento). Círculo preto – água inicial; Círculo verde, linha contínua – água de partida; Círculo verde, linha tracejada – água limite.

6.1.3 Cinética de aglomeração e reaglomeração

Os resultados de reometria oscilatória estão apresentados em forma do G' (componente elástica) na Figura 60 e da tensão de escoamento na Figura 61, indicando a cinética de aglomeração e a reaglomeração das partículas em função do tempo para o cimento anidro, com diferentes teores de água e com a presença do teor ótimo de dispersante.

Observa-se que até o terceiro ciclo de varredura, a pasta hidratada com teor de água inicial (PH - a/s 0,40 - disp 0,00%) e a pasta hidratada com teor água de partida (PH - a/s 0,38 - disp 0,30%) apresentam uma cinética de aglomeração e reaglomeração semelhantes, com um comportamento tendendo para o sólido elástico. Porém, a partir do quarto ciclo de varredura, a pasta hidratada com teor de água de partida apresentou uma redução em sua consolidação. Essa queda na consolidação pode ter ocorrido, pois, nesse período de hidratação (1h30min), os produtos hidratados já começaram a ser formar. Em

consequência, a área superficial aumentou e com isso o dispersante, ao ser adsorvido ainda mais nas partículas, afastou-as, fazendo com que, no quarto ciclo de varredura de deformação, a suspensão ao quebrar voltasse a ficar dispersa.

Já a pasta hidratada com teor de água mínima (PH - a/s 0,32 - disp 0,30%) apresentou uma consolidação significativamente menor do que as outras pastas, pois a relação do dispersante com o sistema (a/s) foi de 19%²⁸ superior do que a pasta com a/s de 0,38, ou seja, as partículas de cimento estavam ainda mais dispersas do que as outras pastas.

Figura 60 – Cinética de aglomeração de pastas hidratadas com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.

Fica evidente que a tensão de escoamento segue a mesma tendência de crescimento que o módulo de armazenamento elástico (G'). Por exemplo, devido à ausência de qualquer fator que afete a dissolução e aglomeração das partículas na pasta sem aditivo, a tensão mínima necessária para que a pasta fluísse foi crescendo ao longo do tempo, favorecendo a atração entre as partículas e a formação dos produtos hidratados (LYRA *et al.*, 2012). Da mesma forma que houve uma queda no quarto ciclo do módulo de armazenamento elástico da pasta hidratada com teor de água de partida, também foi observada uma queda na tensão de escoamento, pois, a tensão mínima necessária para o material escoar depende do nível de aglomeração do material e, com a quebra deste, a tensão também diminuiu.

²⁸ $\text{Disp}/(\text{a/s}) = (0,30/0,32)/(0,30/0,38) = 1,19$

A pasta hidratada com teor de água mínima (PH - a/s 0,32 - disp 0,30%) apresentou uma tensão de escoamento crescente, pois mesmo essa pasta estando mais dispersa nos primeiros 35 min, ao decorrer da hidratação ela foi apresentando um comportamento de sólido elástico e resultando em menores quebras na estrutura, o que indica que a pasta foi aglomerando e consolidando ao longo do tempo.

Figura 61 – Tensão de escoamento de pastas de cimento anidro com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.

A pasta reidratada com teor de água inicial (PR - a/s 0,85 - disp 0,00%) apresentou uma consolidação acentuada, sendo que na primeira meia hora de ensaio a pasta já apresentou um comportamento sólido elástico, ficando praticamente constante até o final do ensaio. Com a redução de água no cimento desidratado e adição do teor ótimo de dispersante, a pasta reidratada com teor de água de partida (PR - a/s 0,79 - disp 2,50%) apresentou uma cinética de consolidação diferente da pasta sem dispersante (a/s 0,85), ou seja, a presença do aditivo retardou a consolidação da mesma, apresentando nos primeiros minutos um comportamento fluido viscoso. Já a pasta reidratada com teor de água mínima (PR - a/s 0,63 - disp 2,50%) apresentou uma consolidação mais alta do que a pasta desidratada com a/s 0,79, pois, como este cimento possui uma área superficial elevada, de 24,85 m²/g, com a redução do teor de água as forças de atração e de van der Waals aumentam (BETIOLI *et al.*, 2009; LYRA *et al.*, 2012), influenciando assim num maior módulo elástico deste material.

Figura 62 – Cinética de aglomeração de pastas de cimento desidratado com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.

A pasta reidratada com (a/s) de 0,85 e sem dispersante apresentou uma tensão de escoamento elevada já nos primeiros minutos de hidratação e a partir dos 35 minutos apresentou uma tensão de escoamento constante, pois a pasta já estava consolidada.

Figura 63 – Tensão de escoamento de pastas de cimento desidratado com teores ótimos de dispersante e teores variados de água.

Quando o dispersante foi adicionado e o teor de água reduzido (PR - a/s 0,79 - disp 2,50%), a tensão de escoamento apresentou uma queda brusca, apresentando um comportamento de fluido viscoso, ou seja, com a separação

das partículas, foi necessária uma tensão menor para o material começar a fluir. Com a redução do teor de água/sólidos (a/s) para 0,63, o material apresentou um comportamento semelhante à pasta reidratada sem dispersante (a/s 0,85), porém, a tensão mínima necessária para escoar o material foi menor e a partir dos 35 minutos, a tensão ficou constante.

6.1.4 Tempo de pega

Na Figura 64 observa-se o início e fim de pega das pastas hidratadas e reidratadas, com teores iniciais e otimizados de água e dispersante.

Observa-se que ao colocar 0,30% de dispersante na pasta hidratada com a/s 0,38, o início e fim de pega foram retardados, como esperado, pois, o dispersante separou as partículas. Porém, quando a relação a/s foi reduzida para 0,32, mesmo tendo mais dispersante no sistema, os tempos de início e fim de pega foram menores, porque havia menos água no sistema para separar as partículas e dessa forma, o enrijecimento do sistema foi intensificado.

Figura 64 – Início e fim de pega das pastas hidratadas e reidratadas.

A pasta reidratada apresentou um tempo de início de pega semelhante a PH com teor de água inicial, e um tempo de fim de pega de 6 horas mais lento, pois nesta pasta foi utilizado o dobro do teor de água do que na pasta hidratada. Quando adicionado o dispersante (2,50%) na pasta reidratada (a/s 0,79), houve uma aceleração no enrijecimento desta pasta, em 3 horas e 30 minutos e 11 horas e 54 minutos para o início e fim de pega, respectivamente, pois menos água ficou disponível do sistema para separação das partículas. Com a redução da relação a/s para 0,63, os tempos de início e fim de pega

foram ainda menores do que a pasta reidratada com a/s de 0,79, pois o que predominou no enrijecimento da PR – a/s 0,63 – disp 2,50% foi a quantidade de água disponível para reagir com o dispersante.

Na Tabela 7 são apresentados os cálculos para obtenção da distância entre partículas das pastas reidratadas com diferentes relações água/sólidos.

Tabela 7 – Calculo para obtenção da distância de separação de partículas (IPS).

Amostra	Densidade de empacotamento (g/cm ³)	Densidade real (g/cm ³)	ASE (m ² /g)	VSA (m ² /cm ³)	Vs	Pof	IPS (μm)	IPS (nm)
PR (a/s 0,85)	0,89	2,55	24,85	63,37	0,32	0,65	0,010	9,54
PR (a/s 0,79)					0,33		0,006	5,74
PR (a/s 0,63)					0,38		-0,007	-7,14

Legenda: ASE – área superficial específica; VSA – área superficial volumétrica; Vs – fração volumétrica de sólidos; Pof – fração de poros na condição de máximo empacotamento; IPS – distância entre partículas.

A partir dos dados apresentados na Figura 64 e na Tabela 7, foi realizado uma correlação, a fim de explorar melhor os resultados de tempo de pega das pastas reidratadas. O IPS da PR com relação a/s 0,63, apresentou um valor negativo, pois está sendo utilizado um teor de água inferior ao Pof, ou seja, para que haja um distanciamento de partículas, é necessário que tenha água suficiente para cobrir toda a superfície específica do grão além de espaçar as partículas, por isso, na Figura 65, o IPS para a relação a/s 0,63 foi considerado 0.

Figura 65 – Correlação do tempo de pega inicial com a distância entre partículas (IPS).

Observa-se que a Figura 65 comprova a discussão realizada acima, ou seja, quanto menor o teor de água utilizada nas pastas reidratadas, menor foi a

distância entre partículas, mesmo a PR tendo a necessidade de um maior teor de água para recobrir as partículas.

6.2 Estado endurecido

6.2.1 Resistência à compressão x porosidade

A Figura 66 apresenta os resultados de resistência à compressão ao longo das idades das pastas reidratadas e hidratadas com sistemas aglomerados e dispersos. Devido o CP III conter escória de alto forno em sua composição, nas primeiras idades, as resistências são menores e em idades mais avançadas, elas apresentam um aumento significativo, devido à reação mais lenta da escória com os produtos de hidratação do cimento Portland.

Figura 66 – Resistência à compressão das pastas hidratadas e reidratadas com diferentes relações água/sólidos e nas idades de 3, 7 e 28 dias.

A pasta reidratada com relação a/s 0,85 apresentou resistências baixas, quando comparado às demais pastas reidratadas. A redução da relação a/s implicou num aumento de 2,37 vezes nas resistências aos 28 dias. Há indícios que parte das resistências obtidas nas pastas reidratadas aos 28 dias esteja relacionada com partículas de fases anidras residuais (belitas ou escórias não hidratadas).

Com relação ao ganho de resistências ao longo das idades, há evidências que o mecanismo de hidratação também ocorre nas pastas reidratadas, similar ao que ocorre nas pastas hidratadas, pois, a diferença de resistências obtidas entre as idades foi relativamente elevada.

Guilge, (2011) e Xuan; Shui, (2011) em seus estudos, obtiveram resistências à compressão para pastas reidratadas (a/s 0,48 a 0,57) provenientes de cimento Portland comum aos 7 e 28 dias de 5,0 a 8,0 MPa, respectivamente. Mesmo os autores utilizando relações a/c inferiores do que o presente estudo, em que a relação a/s mais baixa utilizada foi 0,63, eles não obtiveram resistências maiores do que as pastas reidratadas com cimento de alto forno. Isso mostra o quanto importante é a otimização do teor ótimo de dispersante e teor mínimo de água para obtenção de resistências elevadas e otimização da microestrutura.

Com relação à Figura 67 observa-se que a pasta reidratada apresentou maiores porosidades quando comparadas com as pastas hidratadas, pois o cimento desidratado é mais poroso, requerendo quase o dobro do teor de água para fluir. Os compostos formados na reidratação são também menos densos. Mesmo otimizando as relações a/s das pastas reidratadas, aos 28 dias, considerando o teor de água mais baixo, foi possível obter reduções de apenas 10% na porosidade, diferente da pasta hidratada que se obteve 40% de redução aos 28 dias.

Figura 67 - Porosidade das pastas reidratadas e hidratadas com diferentes relações água/sólidos e nas idades de 3, 7 e 28 dias.

Como observado no estudo de Zhou; Ye; Breugel, (2006), a estrutura de poros de uma pasta de cimento com escória se torna mais fechada em idades mais avançadas, pois a escória começa a reagir e em consequência ocorre a redução dos poros capilares e aumento dos poros gel.

Enquanto que para as pastas hidratadas, houve uma redução de porosidade de 7 dias para 28 dias de 19%, 14% e 37% para as relações a/s 0,40, 0,38 e 0,32 respectivamente. Para as pastas reidratadas, essa redução foi menor ainda, sendo 5%, 5% e 1% para as relações a/s 0,85, 0,79 e 0,63 respectivamente (Figura 67). De acordo com o estudo de (ZHOU; YE; BREUGEL, 2006), essa tendência apenas ocorreu para a pasta hidratada.

Observa-se na Figura 68 que reduzindo os teores de água das pastas reidratadas, há indícios que é possível obter níveis de porosidade semelhantes com a pasta hidratada. Traçou-se uma correlação entre os pontos da pasta reidratada com a da pasta hidratada e se obteve uma boa correlação com um R^2 de 0,8231. Para que a pasta reidratada possa chegar em níveis de porosidade semelhantes ao da pasta hidratada, o cimento desidratado teria que ser micronizado para reduzir os poros presentes nos grãos e assim reduzir a porosidade e consequentemente aumentar a resistência à compressão.

Figura 68 – Resistência à compressão em função da porosidade das pastas reidratadas e hidratadas (círculo vermelho indicando faixa de porosidade).

Mesmo a pasta reidratada liberando mais calor de reidratação (186,55 J/g) do que a pasta hidratada (165,66 J/g), as resistências não se igualaram, pois além do C-S-H formado ser diferente (Figura 69), o volume de poros da pasta reidratada é maior.

A microestrutura das pastas reidratadas e hidratadas aos 28 dias é observada na Figura 69 e Figura 70. O C-S-H da pasta reidratada tem uma forma de um produto hidratado danificada, com uma microestrutura menos densa, diferente da pasta hidratada, em que o C-S-H tem uma forma mais bem definida e os núcleos de C-S-H se mostram mais homogêneos. Esses dados corroboram com os resultados obtidos por Shui *et al.* (2008), os produtos reidratados encontrados são semelhantes aos hidratados, porém com diferenças morfológicas.

Figura 69 – Microestrutura da pasta hidratada (a) e (b) com diferentes magnitudes de ampliação; e reidratada (c) e (d), todas aos 28 dias. Observar estrutura do C-S-H.

Na Figura 70 observa-se a presença de partículas anidras, tanto na pasta hidratada quanto na pasta reidratada. Provavelmente, essas partículas anidras encontradas são escórias e belitas residuais. Esses compostos se hidrataram em idades mais avançadas. Há indícios de maior consumo de fases anidras na reidratação.

Mag = 5.000x
WD = 10,8 mm

Mag = 5.000x
WD = 9,7 mm

Figura 70 – Microestruturas da pasta hidratada (a) e reidratada (b), ambas aos 28 dias, com foco nas partículas residuais de belita (seta vermelha).

7 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que a pasta hidratada proveniente de cimento Portland de alto forno, quando desidratado e reidratado, forma fases semelhantes às encontradas na hidratação do cimento Portland (sem adições).

Comparando o mecanismo de reidratação do cimento de escória, foi observada a capacidade de reidratar da hidrotalcita, algo que não havia ainda sido confirmado na reidratação do cimento Portland (sem adições), possivelmente devido a baixa concentração desta fase neste tipo de cimento. Outra característica diferente entre os cimentos (com escória e sem adições) é a maior tendência de carbonatar das pastas cimento Portland de alto forno, tanto na hidratação quanto na reidratação. Foi observada ausência de portlandita nas pastas.

O cimento desidratado apresentou uma área específica e porosidade elevada, sendo 25% maior que a área do cimento Portland puro. O processo de desidratação fez com que a pasta hidratada perdesse moléculas de água livre, adsorvida e quimicamente combinada de alguns compostos hidratados, fazendo com que os grãos de cimento ficassem, além de porosos, micro fissurados e aglomerados na superfície.

Essa alteração das características superficiais e de porosidade dos grãos fez com que a área específica do cimento desidratado ficasse 14 vezes maior do que o cimento anidro. O consumo de água necessário para moldar pastas dispersas (valores de tensão de escoamento e de viscosidade reduzidos) foi praticamente o dobro do comumente utilizado para hidratar um cimento anidro.

A cinética de hidratação do cimento desidratado se mostrou diferente do cimento anidro, pois, enquanto no anidro ocorrem fenômenos de dissolução e precipitação amplamente provada pela literatura científica, no cimento desidratado, ocorre a adsorção mais imediata de moléculas de água nas fases desidratadas e reformação de fases hidratadas. Isso pode ser confirmando pelo pico de molhagem no calor de hidratação (10x superior ao cimento anidro) que ocorre nos primeiros 15 minutos de hidratação. Esse pico de molhagem ou reformação das fases não está relacionado apenas à presença da cal livre, pois

o teor desse composto é pequeno no cimento, mas também, a reidratação dos silicatos e aluminatos de cálcio presentes, principalmente como fases amorfas.

As técnicas de reologia foram importantes no trabalho para otimizar a relação água/sólidos e o teor ótimo de dispersante do sistema cimentício, reduzindo a demanda de água e porosidade das pastas reidratadas, e, conseqüentemente, aumentando às resistências a compressão das pastas.

Foi possível correlacionar o parâmetro IPS (*Inter Particle Size*) com o tempo de pega, onde se mostrou que, para as pastas reidratadas, quanto menor for a distância entre as partículas, menor será o tempo de início de pega, consolidando as pastas em sólidos mais rapidamente.

A partir dos resultados de resistência à compressão, conclui-se que é possível obter resistências mais elevadas para as pastas reidratadas de alto forno, desde que essas pastas sejam otimizadas, com utilização do teor ótimo de dispersante e também com a redução do teor de água na condição limite.

Na literatura, mesmo alguns autores tendo desenvolvido suas pastas reidratadas (com cimento Portland sem adições) com a/s inferior do que o utilizado no presente estudo, as resistências encontradas foram mais baixas, provavelmente devido a dificuldade de controlar as condições de dispersão do sistema.

Com relação ao ganho de resistências ao longo das idades, há evidências que ocorreu também o mecanismo de hidratação convencional das escórias ou outras fases anidras de cimento dentro das pastas reidratadas, pois o ganho de resistências obtidas ao longo das idades foi elevado. Desta forma, a reidratação do cimento de escória não é semelhante à do cimento Portland puro, que readquire e praticamente mantém uma parcela de sua resistência já aos 7 dias.

Ao otimizar as relações a/s das pastas reidratadas e hidratadas, aos 28 dias, considerando o teor de água mais baixo, foi possível obter reduções de 5% e 33% na porosidade, respectivamente. Mesmo a microestrutura da pasta reidratada sendo diferente da pasta hidratada, foi possível obter resistências mais próximas quando as porosidades são similares. Para um nível de porosidade semelhante, a resistência da pasta reidratada corresponde a

metade de resistência da pasta hidratada convencional, empregando, para isso, apenas um terço da temperatura de processo.

Com relação à microestrutura das pastas, observa-se que a pasta reidratada apresentou características distintas da pasta hidratada, como diferenças morfológicas no C-S-H, maior heterogeneidade e mais vazios (menor densidade/compacidade).

7.1 Sugestões para continuidade dos estudos

Moer o cimento desidratado abaixo da granulometria do cimento anidro e utilizá-lo como material cimentício suplementar do cimento anidro, de forma a aumentar a resistência nas primeiras idades, utilizando a sua rápida capacidade de reidratação e o efeito fíler (para reduzir o consumo de água), de forma a reduzir a porosidade e aumentar a resistência das pastas de cimento, melhorando sua eco eficiência.

REFERÊNCIAS

ALONSO, C.; FERNANDEZ, L. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. 2004.

ANGULO, S. C. **Caracterização de agregados de resíduos de construção e demolição reciclados e a influência de suas características no comportamento de concretos**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2005.

ANGULO, S. C. *et al.* **Rehydration of cement fine: a TG/calorimetry study**. Progress of Recycle in the Built Environment Conference. **Anais...** In: III PROGRESS OF RECYCLE IN THE BUILT ENVIRONMENT CONFERENCE. São Paulo: Martins, I.; Ulsen, C. ; Angulo, S.C., 2015

ARAÚJO JR., A. G. DE *et al.* Estudo do reaproveitamento do cimento Portland de alta resistência inicial. **Cerâmica**, v. 63, n. 365, p. 58–64, mar. 2017.

BEN HAH, M. *et al.* Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 301–310, mar. 2011.

BETIOLI, A. M. **INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS MHEC E EVA NA HIDRATAÇÃO E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND**. Dissertação—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, mar. 2007.

BETIOLI, A. M. *et al.* Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 440–445, maio 2009.

BONACCORSI, E.; MERLINO, S.; KAMPF, A. R. The Crystal Structure of Tobermorite 14 A (Plombierite), a C-S-H Phase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 3, p. 505–512, mar. 2005.

BORGES, P. H. R. *et al.* Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 284–292, fev. 2010.

BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.

CARASEK, H. *et al.* Estudo e avaliação de agregados reciclados de resíduo de construção e demolição para argamassas de assentamento e de revestimento. **Cerâmica**, v. 64, n. 370, p. 288–300, jun. 2018.

CARDOSO, R. *et al.* Use of recycled aggregates from construction and demolition waste in geotechnical applications: A literature review. **Waste Management**, v. 49, p. 131–145, mar. 2016.

CASTELLOTE, M. *et al.* Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1633–1644, set. 2004.

CHEN, W.; BROUWERS, H. J. H.; SHUI, Z. H. Three-dimensional computer modeling of slag cement hydration. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 23, p. 9595–9610, 21 set. 2007.

CHROMÁ, M. *et al.* **Concrete Rehydration after Heating to Temperatures of up to 1200 °C.** . In: XII DBMC - INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS. 2011

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: ISAIA, G. C, 2011. v. 1p. 381–413.

CORREIA, J. T. DE J. M. **Avaliação da higroscopicidade de materiais correntes**. Tese—Lisboa: Universidade Nova de Lisboa, 2013.

DAMINELI, B. L. **CONCEITOS PARA FORMULAÇÃO DE CONCRETOS COM BAIXO CONSUMO DE LIGANTES: CONTROLE REOLÓGICO, EMPACOTAMENTO E DISPERSÃO DE PARTÍCULAS**. Tese de doutorado—São Paulo: São Paulo, 2013.

DAMINELI, B. L. *et al.* Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 8–19, jun. 2016.

DE ROOIJ, M. R.; SCHER, S. **The first 24 hours of commercial cement hydration.** . In: XIII INTERNATIONAL CONGRESS OF THE CHEMISTRY OF CEMENT. Madrid: 2011

DO, Q. H. **Modelling Properties of Cement Paste from Microstructure: Porosity, Mechanical Properties, Creep and Shrinkage**. Tese—Suíça: ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2013.

ESTRADA, C. F. *et al.* Interaction between I -aspartate and the brucite $[Mg(OH)_2]$ –water interface. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 155, p. 172–186, abr. 2015.

FLATT, R. J. Dispersion forces in cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 3, p. 399–408, mar. 2004.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson–Boltzmann equation for nonideal electrolytes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 6, p. 781–791, jun. 2003.

GARTNER, E. *et al.* Hydration of Portland Cement. In: **Structure and performance of cements**. 2. ed. London and New York: J. Bensted and P. Barnes, 2002. p. 57–113.

GRUYAERT, E.; ROBEYST, N.; DE BELIE, N. Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 3, p. 941–951, dez. 2010.

GRUYAERT, E.; VAN DEN HEEDE, P.; DE BELIE, N. Carbonation of slag concrete: Effect of the cement replacement level and curing on the carbonation coefficient – Effect of carbonation on the pore structure. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, n. 1, p. 39–48, jan. 2013.

GUILGE, M. S. **Desenvolvimento de ligante hidráulico a partir de resíduos de Cimento Hidratado , Tijolo Cerâmico e Metacaulinita**. Dissertação (Mestrado)—São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2011.

HAHA, M. B. *et al.* Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al_2O_3 . **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 74–83, jan. 2012.

HARRISSON, A. M.; WINTER, N. B.; TAYLOR, H. F. W. **MICROSTRUCTURE AND MICROCHEMISTRY OF SLAG CEMENT PASTES**. In: MATER. RES. SOC. SYMP. PROC. 1987

HUDSON-LAMB, D. L.; STRYDOM, C. A.; POTGIETER, J. H. The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum). **Thermochimica Acta**, v. 282–283, p. 483–492, jul. 1996.

JENNINGS, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 3, p. 275–289, mar. 2008.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese de doutorado—São Paulo: Universidade de São Paulo, 1995.

JOHN, V. M.; CINCOTTO, M. A.; SILVA, M. G. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: **Tecnologia e materiais alternativos de construção**. SP: Unicamp, 2003. v. 1p. 333.

JUILLAND, P. *et al.* Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.

KOCABA, V. **Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags**. Suisse: ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2009.

LANGARO, E. A. *et al.* A influência da composição química e da finura no desempenho de cimentos álcali ativados obtidos com escórias de alto forno. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 2017.

LYRA, J. S. **ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE POLICARBOXILATO COMERCIAL NA HIDRATAÇÃO, REOLOGIA E FÍSICO- QUÍMICA DE SUPERFÍCIE DO CIMENTO**. Dissertação—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

LYRA, J. S. *et al.* Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico. **Cerâmica**, v. 58, p. 137–143, 2012.

MACIEL, M. H. **INFLUÊNCIA DO LIGANTE PRÉ-HIDRATADO NAS PROPRIEDADES DE SUSPENSÕES DE CIMENTO PORTLAND**. Dissertação—São Paulo: Universiteit Leuven, 2017.

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 286–291, jan. 2015.

MARCHIONI, M. L. **Desenvolvimento de Técnicas de Caracterização de Concreto Seco Utilizado na Fabricação de Peças de Concreto Para Pavimentação Intertravada**. Dissertação—São Paulo: Universidade de São Paulo, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - Microestrutura, propriedades e materiais**. 1. ed. Berkeley: IBRACON, 2008.

MENÉNDEZ, E.; ANDRADE, C.; VEGA, L. Study of dehydration and rehydration processes of portlandite in mature and young cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 1, p. 443–450, out. 2012.

NACHBAUR, 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.

NEDELJKOVIĆ, M. *et al.* Carbonation Resistance of Alkali-Activated Slag Under Natural and Accelerated Conditions. **Journal of Sustainable Metallurgy**, 16 fev. 2018.

NOBRE, T. R. S. **Reidratação de pastas de cimento desidratadas.** . In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DO CIMENTO. São Paulo: 2016

ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. [s.l.] Peter C. Hewlett, 1998. p. 1066.

OLIVEIRA, I. R. DE *et al.* **Dispersão e empacotamento das partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico.** São Paulo: Fazendo Arte, 2000.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Análise da relação entre distância de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, p. 155–159, maio 1999.

POURCHET, S. *et al.* **Influence of three types of superplasticizers on tricalciumaluminate hydration in presence of gypsum.** : 8. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUPERPLASTICIZERS AND OTHER CHEMICAL ADMIXTURES IN CONCRETE. Italy: 2006

POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. **Research Laboratories of the Portland Cement Association**, 1948.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - Estudo em pasta.** São Paulo: Universidade de São Paulo, 2008.

RAMACHANDRAN, V. S. (ED.). **Handbook of thermal analysis of construction materials.** Norwich, N.Y: Noyes Publications/William Andrew Pub, 2002.

REGNAULT, O.; LAGNEAU, V.; SCHNEIDER, H. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1–2, p. 113–121, jul. 2009.

ROMANO, R. C. DE O. *et al.* Evaluation of transition from fluid to elastic solid of cementitious pastes with bauxite residue using oscillation rheometry and isothermal calorimetry. **Applied Rheology**, v. 23, 2013.

SALOMÃO, R.; AMARAL, L. F.; PANDOLFELLI, V. C. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 56, n. 338, p. 135–140, jun. 2010.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Hidratação e desidratação de óxido de magnésio em concretos refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 145–151, jun. 2008.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria.** 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. v. 1

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SHIMA, H. *et al.* An Advanced Concrete Recycling Technology and its Applicability Assessment through Input-Output Analysis. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 3, n. 1, p. 53–67, 2005.

SHIMADA, Y.; YOUNG, J. F. Structural changes during thermal dehydration of ettringite. **Advances in Cement Research**, v. 13, n. 2, p. 77–81, abr. 2001.

SHUI, Z. *et al.* Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 8, p. 1723–1729, ago. 2008.

SHUI, Z. *et al.* Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 531–537, jan. 2009.

SHUI, Z.; YU, R.; DONG, J. Activation of Fly Ash with Dehydrated Cement Paste. **ACI MATERIALS JOURNAL**, 2011.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. Evaluation of calcium hydroxide contents in pozzolanic cement pastes by a chemical extraction method. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 190–194, jan. 2011.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. Londres: Thomas Telford, 1990.

TEIXEIRA, J. E. S. L. *et al.* Estudo do comportamento reológico de pastas cimentícias utilizando reômetro de cisalhamento dinâmico. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 7, n. 6, p. 922–939, dez. 2014.

TENNIS, P. D.; JENNINGS, H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 855–863, 2000.

TOMOSAWA, F.; NOGUCHI, T.; TAMURA, M. The Way Concrete Recycling Should Be. p. 3–16, fev. 2005.

VYŠVAŘIL, M. *et al.* Physico-mechanical and microstructural properties of rehydrated blended cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 413–420, mar. 2014.

XUAN, D. X.; SHUI, Z. H. Rehydration activity of hydrated cement paste exposed to high temperature. **Fire and Materials**, v. 35, n. 7, p. 481–490, nov. 2011.

YE, G. **Experimental Study and Numerical Simulation of the Development of the Microstructure and Permeability of Cementitious Materials**. Tese—Delft: Delft University, 2003.

YE, G.; BREUGEL, K. VAN. Simulation of connectivity of capillary porosity in hardening cement-based systems made of blended materials. 2009.

ZHANG, L. *et al.* Modification and enhancement of mechanical properties of dehydrated cement paste using ground granulated blast-furnace slag. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 525–534, mar. 2018.

ZHANG, Q. **Microstructure and deterioration mechanisms of Portland cement paste at elevated temperature**. Tesis—Delft: Technische Universiteit Delft, 2013.

ZHANG, Q.; YE, G. Quantitative analysis of phase transition of heated Portland cement paste. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 112, n. 2, p. 629–636, maio 2013.

ZHOU, J.; YE, G.; BREUGEL, K. VAN. Hydration Process and Pore Structure of Portland Cement Paste Blended with Blastfurnace Slag. 2006.

ANEXO A – REDUÇÃO DO TAMANHO DOS CORPOS DE PROVA

Foi realizado um estudo de validação para redução dos corpos de prova, moldando corpos de prova no tamanho normalizado (50x100 mm) e no tamanho reduzido (27x54 mm), a fim de comparar as resistências mecânicas obtidas em 3, 7 e 28 dias para a pasta hidratada, proveniente de cimento de alto forno.

Na Tabela 8 são apresentados os valores individuais dos resultados de resistência à compressão dos corpos-de-prova com dimensões de 50 mm x 100 mm e de 27 mm x 54 mm, assim como os valores dos coeficientes de correção dos valores de resistência à compressão em função da geometria da amostra e idade de ensaio.

Os resultados mostram que para a idade de 3 dias, a diminuição do diâmetro da amostra ocasionou um acréscimo de 57% no valor de resistência à compressão. Já as amostras ensaiadas aos 7 dias, apresentaram um acréscimo menor e quase insignificante (0,05%) e as amostras avaliadas aos 28 dias indicaram uma diminuição do valor de resistência à compressão em, aproximadamente, 14%, sendo a correção desses valores, para método comparativo, podendo empregar o coeficiente de 0,86.

Tabela 8 – Resultados de correlações dos corpos-de-prova.

Dimensão do corpo de prova	Idades / CP's	Resistência a compressão (MPa)					Desvio Padrão
		1	2	3	4	Média	
27 x 54 mm	3	7,68	6,63	8,00	9,28	7,90	1,0911
	7	24,15	22,21	24,16	24,92	23,86	1,1567
	28	47,07	49,50	48,15	52,21	49,23	2,2179
50 x 100 mm	3	11,52	12,74	12,23	12,28	12,19	0,5033
	7	24,69	25,99	24,78	24,66	25,03	0,6415
	28	42,07	40,74	43,46	42,37	42,16	1,1185
Coeficiente de correção (k)	3	1,50	1,92	1,53	1,32	1,57	0,2523
	7	1,02	1,17	1,03	0,99	1,05	0,0804
	28	0,89	0,82	0,90	0,81	0,86	0,0470

De acordo com a Figura 71, houve correlação linear significativa ($R^2 \sim 0,98$) entre as resistências à compressão dos corpos-de-prova de 27 mm x 54 mm e as resistências com os corpos-de-prova de tamanho normalizado, indicando que o procedimento de redução da dimensão do corpo de prova pode ser alternativamente utilizado.

Figura 71 – Correlação dos corpos de prova - dimensões normalizadas e reduzidas.

Conforme descrito acima, os tubos de PVC foram tampados na parte de baixo com uma fita adesiva própria para PVC, pois esta fita teria que aguentar na câmara úmida até a data da desmoldagem.

Figura 72 – Corpos de prova de 27x54 mm sendo moldados.

Após os corpos de prova ser desmoldados, os mesmos passavam pelo torno para que executar a planificação das superfícies mantendo o paralelismo entre as faces do corpo de prova, conforme mostra a Figura 73.

Figura 73 – Planificação no torno dos corpos de prova.

ANEXO B – INTRODUÇÃO DA TÉCNICA DE REOMETRIA DE PASTA

A viscosidade, principal propriedade reológica de um fluido, pode ser definida como um parâmetro de dissipação de energia que indica a capacidade de escoamento constante de um fluido sob a ação de um esforço externo de cisalhamento (OLIVEIRA *et al.*, 2000).

Para otimização da viscosidade de suspensões cimentícias é fundamental que haja um controle da distância de separação entre as partículas (IPS – *Inter Particle Size*), que o constituem, pois quanto maior for o IPS, menor será a viscosidade (OLIVEIRA *et al.*, 2000; ORTEGA; PILEGGI; PANDOLFELLI, 1999).

O IPS pode ser estimado a partir da porosidade, fração volumétrica de sólidos e da área superficial volumétrica, conforme a Equação 5.

$$IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{VS} - \left(\frac{1}{1 - P_{of}} \right) \right] \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

VSA = área superficial volumétrica das partículas, obtida pelo produto entre a área superficial específica (BET) e a densidade real;

VS = fração volumétrica de sólidos, isto é, a razão entre o volume de sólidos pelo volume total (sólidos+água);

P_{of} = fração de poros no sistema, obtido pela razão entre densidade de empacotamento (Geopyc – TAP) e densidade real.

A tensão de escoamento corresponde à tensão necessária para quebrar as uma suspensão (OLIVEIRA *et al.*, 2000) cujas forças estão relacionadas com o teor de sólidos e as propriedades físicas e químicas das partículas (MACIEL, 2017). As principais interações que ocorrem entre as partículas em uma suspensão cimentícia são as forças de van der Waals (FLATT, 2004) e as forças eletrostáticas de superfície (FLATT; BOWEN, 2003).

A forma mais utilizada para se determinar a viscosidade de uma suspensão cimentícia é por meio do ensaio de reometria de fluxo.

A reometria de fluxo é um ensaio estático que mede a tensão a uma dada taxa

de cisalhamento, ou vice-versa. A partir da variação da taxa ou da tensão de cisalhamento é possível obter dados reológicos como a viscosidade aparente (resistência ao escoamento), obtida pela relação da tensão pela taxa de cisalhamento; tensão de escoamento (tensão mínima necessária para iniciar o escoamento do material), obtida a partir da extrapolação dessas curvas (TEIXEIRA *et al.*, 2014); e a área de histerese (grau de aglomeração da pasta) que é obtida pela área formada entre as duas curvas (aceleração e desaceleração). Ensaios que geralmente são realizados dentro da reometria de fluxo contínuo, são os para determinações do teor ótimo de dispersante e também para otimização do consumo de água nas pastas (DAMINELI *et al.*, 2016).

Para avaliar a aglomeração e reaglomeração das partículas sob baixas tensões de cisalhamento, normalmente utiliza-se a técnica de reometria oscilatória, onde é possível avaliar a cinética de consolidação e enrijecimento das pastas cimentícias ao longo do tempo.

Este ensaio consiste na aplicação de uma deformação ou tensão senoidal na amostra, onde a deformação é modelada conforme a Equação 6 e em resposta a esta solicitação, se obtém uma tensão (τ) conforme Equação 7.

$$\gamma = \gamma_0 \times \sin \omega t \quad \text{Equação 6}$$

$$\tau = \tau_0 \times \sin (\omega t + \delta) \quad \text{Equação 7}$$

onde ω é a velocidade angular, t é o tempo, τ_0 é a tensão de escoamento, γ_0 é a amplitude máxima de deformação e δ é o ângulo de fase.

A razão entre a tensão medida (Equação 7) e a deformação imposta (Equação 6), se obtém o módulo complexo que é representado pela Equação 8.

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad \text{Equação 8}$$

Este módulo, por ser um número complexo, pode ser dividido em duas componentes, sendo real ou elástica, denominada módulo de armazenamento (G') e a componente imaginária, viscosa ou módulo de perda (G''), representadas nas Equações 9 e 10, respectivamente (BETIOLI, 2007; SCHRAMM, 2006).

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad \text{Equação 9}$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad \text{Equação 10}$$

Com relação aos comportamentos limites do material analisado, quando a tensão está em fase com a deformação ($\delta = 0$), o material se comportará como um sólido Hookeano, ou seja, $G^* = G'$ e a resposta será puramente elástica, enquanto que, quando a tensão está defasada em relação a deformação ($\delta = 90^\circ$), o material se comportará como um fluido Newtoniano, ou seja, $G^* = iG''$, a resposta será viscosa (BETIOLI *et al.*, 2009; ROMANO *et al.*, 2013), conforme a Figura 74. Quando se trabalha com suspensões cimentícias, essas não se comportam nem como sólidos e nem como líquidos ideais, mas sim, uma combinação destes, denominado de viscoelasticidade, sendo $0^\circ < \delta < 90^\circ$ (BETIOLI *et al.*, 2009; LYRA, 2010; MACIEL, 2017).

Figura 74 – Esquema ilustrativo do ensaio oscilatório com aplicação de deformação senoidal e da obtenção da tensão como resposta. Fonte: BETIOLI, (2007).

Para que a viscoelasticidade das suspensões cimentícias possa ser avaliada, é necessário que as medidas reológicas estejam na região viscoelástica linear, ou seja, nessa região o módulo elástico independe da deformação aplicada. Porém, a região delimita a deformação crítica que pode ser aplicado no material, pois desta forma, a estrutura não será alterada (BETIOLI, 2007; NACHBAUR *et al.*, 2001).

Abaixo da região viscoelástica linear é capaz de recuperar elasticamente as deformações impostas sem desaglomerar as partículas, sendo assim, o material se comportará como um sólido, onde o G' é constante, porém na região viscoelástica não linear, o material escoar e passa a comportar-se como um líquido, onde o G' diminui (BETIOLI, 2007) conforme ilustrado na Figura 75.

No ensaio de varredura de deformação (*strain sweep*) além de indicar a deformação crítica, é possível estimar o valor da tensão de escoamento (τ_0) através do produto da deformação crítica pelo G' nesta deformação, conforme

Equação 11.

$$\tau_0 = def_{crit} \times G'$$

Equação 11

Figura 75 – Esquema ilustrativo mostrando como determinar a deformação crítica. Fonte: BETIOLI, (2007).