MARCEL HARK MACIEL

INFLUÊNCIA DO LIGANTE PRÉ-HIDRATADO NAS PROPRIEDADES
DE SUSPENSÕES DE CIMENTO PORTLAND

São Paulo
2017

Marcel Hark Maciel

INFLUÊNCIA DO LIGANTE PRÉ-HIDRATADO NAS PROPRIEDADES DE SUSPENSÕES DE CIMENTO PORTLAND

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.
Rafael Giuliano Pileggi

São Paulo
2017

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, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Maciel, Marcel Hark

Influência do ligante pré-hidratado nas propriedades de suspensões de cimento Portland / M. H. Maciel -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
142 p.

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

1.Cimento Portland 2.Pré-hidratação 3.Reologia 4.Reação química
5.Consolidação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

À minha família, que sempre me apoiou em tudo.

AGRADECIMENTOS

Em qualquer texto, seguramente os agradecimentos são a parte mais penosa devido à basicamente dois motivos. Primeiro por que qualquer obra que se supõe de qualidade nunca é realizada por apenas uma mente, mas sim a partir das ideias de um grande contingente de pessoas. O segundo motivo, que invariavelmente se transforma em um problema, é que no momento dos agradecimentos se acaba cometendo injustiças. Mas, mesmo sob esse risco, é a minha obrigação começar a minha extensa lista de agradecimentos. Antes, porém, é preciso esclarecer que qualquer erro neste trabalho é de minha inteira responsabilidade, sendo que as pessoas a seguir não têm qualquer influência sobre isso.

Primeiramente, se este trabalho tem alguma qualidade, seguramente boa parte do mérito é por causa da infra-estrutura disponível no laboratório LME (Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência), mas sobretudo por causa das pessoas que trabalham nele.

Assim, agradeço aos meninos do Lab, que estão ou já estiveram no laboratório: Heitor, Gabriel, Thiago, Renan, Gustavo, Bárbara, Gabriela Soares, Daniele e Beatriz. Só quem já esteve neste laboratório sabe como é o ambiente simultaneamente leve e estimulante dele.

Agradeço aos técnicos do laboratório que fazem a “roda girar”: Mário, Jéssica, Adilson e Reginaldo.

Agradeço ao pessoal da burocracia, que sempre resolve assuntos espinhosos: Engrácia e Carla. Agradeço aos alunos de pós-graduação que transformam qualquer conversa num ambiente estimulante, colaborando de maneira importante com minha formação: Leonardo, Isabela, Christian, Winnie, Raphael Baldusco. Dentre eles, destaco os mais próximos: Victor, Franco, Danilo, Gabriela Valencia e Roberto.

Agradeço a outros alunos de pós-graduação que estão mais avançados e que para mim são referências do que quero ser no futuro próximo: Liz, Marco Quattrone, Markus Rebmann, Marcelo Montini, Rui Barbosa, Fábio Alonso.

Agradeço aos professores que, tanto nas disciplinas quanto no convívio diário, sempre me iluminaram em qualquer tipo de questão: prof. Antônio Figueiredo, prof. Sérgio Ângulo, prof. Vanderley John.

Agradecimento especial para a prof. Maria Alba, que dispensa comentários, uma referência.

Agradeço especialmente à ajuda de Cesar Romano. Sem ele, minha adaptação ao laboratório não seria a mesma. Evidentemente não sou o único a poder afirmar isso, o que já demonstra qual é o seu nível como pessoa.

Agradeço ao meu orientador Rafael Pileggi, pela confiança depositada em mim. A minha admiração por ele cresce a cada dia, sobretudo por sua capacidade de abrir novas perspectivas onde parece que não existe.

Por fim, agradeço a minha família: meu irmão Emanuel, meu pai Aristeu e minha mãe Roswita. Eles sempre me apoiaram e incentivaram em tudo que decidi sobre minha vida. Além disso, 26 anos me aguentando deveria garantir algum tipo de prêmio.

Durante a elaboração esta dissertação, houve apoio financeiro do CNPq e da FDTE, então registro minha gratidão a estas instituições.

"Quem conduz e arrasta o mundo não são as máquinas, mas sim as idéias."
(Victor Hugo)

“E aqueles que foram vistos dançando foram julgados insanos por aqueles que não podiam
escutar a música.”
(Friedrich Nietzsche)

RESUMO

Dada a considerável parcela de responsabilidade da indústria de produção de cimento no total de emissão mundial de CO₂, um dos desafios atuais mais importantes é a adoção de estratégias que reduzam a utilização do cimento, sem prejuízo ao desempenho mecânico e a durabilidade dos materiais cimentícios. Dentre essas estratégias, uma das usualmente empregadas em alguns segmentos industriais é a reutilização de ligante pré-hidratado na produção. O entendimento de como a pré-hidratação altera as propriedades de pastas cimentícias tem também importante implicação científicas, quanto à cinética de reação do cimento Portland, mas sobretudo devido aos impactos nas propriedades reológicas da pasta, tanto após a mistura quanto ao decorrer da hidratação. Sabe-se que a pré-hidratação altera a cinética de hidratação do cimento, impactando as suas propriedades no estado endurecido. Além disso, a pré-hidratação modifica as propriedades físicas do cimento, influenciando diretamente no modo como as partículas se aglomeram. No entanto, boa parte da literatura refere-se à pré-hidratação que ocorre após má estocagem, diferentemente deste trabalho que trata da pré-hidratação em suspensão, mais comum em processos industriais. Assim, neste trabalho foi avaliada a cinética de reação por calorimetria isotérmica enquanto as propriedades reológicas foram avaliadas por reometria rotacional e oscilatória. Para a identificação e quantificação dos hidratos formados, a hidratação foi paralisada e foram realizados testes de TG e DRX. Os resultados mostraram que a adição do pré-hidratado altera a cinética de dissolução/precipitação do cimento anidro. Assim, quanto maior o teor de pré-hidratado e o período de pré-hidratação, menor o tempo de indução, antecipando a formação dos hidratos (silicatos e aluminatos), embora a taxa de reação no período de aceleração não tenha sido afetada de forma significativa. Quanto às propriedades físicas das partículas, foram realizados teste de granulometria, ASE (Área Superficial Específica) e densidade real. A pré-hidratação aumenta a sua ASE, o que acarreta no incremento da tensão de escoamento e da viscosidade das pastas. Inclusive, se esse aumento de ASE for incorporado em determinados modelos (YODEL e Interferência) é possível a predição dessas propriedades reológicas. O aumento de ASE também é responsável pelo maior enrijecimento e menor tempo de pega das suspensões pré-hidratadas. Correlacionando a reação química com a consolidação da pasta, ficou demonstrado que o maior enrijecimento da pasta pré-hidratada tem relação com a maior aproximação entre as partículas, a ASE inicial das pastas e a reatividade do pré-hidratado, otimizando assim a formação da microestrutura pela hidratação.

Palavras-chave: Hidratação do cimento; pré-hidratação; reologia; consolidação.

ABSTRACT

Given the considerable share of cement industry on overall share of CO₂ emissions, one of the most important current challenges is the adoption of strategies that reduce the use of cement without compromising the mechanical performance and durability of cementitious materials. Among these strategies, one of the commonly employed in some industrial segments is the reuse of pre-hydrated binder in production. The understanding of as pre-hydration changes the properties of cementitious pastes also has important scientific implication regarding the reaction kinetics of Portland cement, but mainly due to the impacts on the rheological properties of the paste, both after mixing and along hydration. It is known that pre-hydration alters the hydration kinetics of the cement, impacting its properties in the hardened state. In addition, pre-hydration modifies the physical properties of the cement, directly influencing the way as the particles agglomerates. However, much of the literature refers to the pre-hydration that occurs after bad storage, unlike this work that works with pre-hydration in suspension, more common in industrial applications. Thus, in this work the kinetics of reaction by isothermal calorimetry was evaluated while the rheological properties were evaluated by rotational and oscillatory rheometry. For the identification and quantification of the hydrates formed, the hydration was paralyzed and TG and XRD tests were performed. The results showed that the inclusion of the pre-hydrate alters the dissolution/precipitation kinetics of the anhydrous cement. Thus, the higher the pre-hydration content and the pre-hydration period, the shorter the induction time, anticipating the formation of the hydrates (silicates and aluminates), although the reaction rate in the acceleration period was not significantly affected. As for the physical properties of the particles, there were realized tests of particle size distribution, SSA (Specific Surface Area) and real density. The pre-hydration increases its SSA, which leads to an increase in the yield stress and viscosity of the pastes. Even if this increase of SSA is incorporated in certain models (YODEL and Interference) it is possible to predict these rheological properties. The increase in ASE is also responsible for the greater hardening and quickly setting time of the pre-hydrated suspensions. Correlating the chemical reaction with paste consolidation, it was demonstrated that the higher hardening of the pre-hydrated paste is related to the greater approximation between the particles, the initial ASE of the pastes and the reactivity of the pre-hydrate, optimizing then the formation of the microstructure by hydration.

Keywords: Cement hydration; pre-hydration; rheology; consolidation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ilustração esquemática do fluxo de calor durante a hidratação do cimento Portland, além das principais fases (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), obtidos em literatura. Indicação das etapas da reação: (I): período de molhagem ou de pré-indução; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) período de desaceleração; e (V) Estágio Final.....	22
Figura 2 - Micrografia obtida por MEV (microscopia eletrônica de varredura) de alita imersa em (a) água deionizada e (b) solução saturada por hidróxido de cálcio (JUILLAND et al., 2010).....	24
Figura 3: Representação esquemática da cinética de reação da alita em conjunto com a concentração de íons Ca^{+2} em solução. Adaptado de Bensted e Bernes (2002).	25
Figura 4: Efeito da pré-hidratação sobre a cinética de reação quando ela ocorre na forma de (a) umidade relativa do ar (Winnefeld, 2008) ou pela (b) adição de umidade líquida ao cimento (Stoian et. al., 2015).....	34
Figura 5 - Mecanismos de dissolução de acordo com a hipótese geoquímica quando a solução está (a) não-saturada e (b) supersaturada. Adaptado de Juilland et al. (2010)	36
Figura 6: Variação da porcentagem de hidratação em soluções com duas diferentes concentrações de cálcio (11 e 22 mmol/L) com a presença de grãos pré-hidratados de C_3S em diferentes quantidades (23 e 50 mmol) em), adaptado de Garraut e Nonat (2001).....	37
Figura 7 - Esquema Ilustrativo sobre a dupla camada elétrica e a consequente força potencial elétrica em torno da partícula. Adaptado de Oliveira et al. (2000).	43
Figura 8: Diagrama com representação esquemática da evolução das forças de atração e repulsão entre as partículas ao longo da hidratação. Fonte: autor.	45
Figura 9: Comportamentos reológicos básicos em suspensões. Adaptado de Oliveira et al. (2000)	46
Figura 10: Aplicação dos modelos reológicos apresentados na Tabela 2 para uma suspensão cimentícia genérica. Fonte: autor	48
Figura 11: Estágios da evolução da estrutura da pasta ao longo da hidratação: (a) partículas dispersas, (b) contato entre as partículas pelas interações coloidais, (c) formação de hidratos no contato entre as partículas e (d) precipitação de hidratos no espaço entre as partículas. Adaptado de Fourmerrin et al. (2015).	56
Figura 12: Fluxograma das etapas deste trabalho.....	59
Figura 13 - Granulômetro a laser Helos KR, Sympatec	61
Figura 14 - Picnômetro de gás Hélio (He) Multipycnometer MVP 5DC, Quantachrome Instruments.....	62
Figura 15 - Equipamentos (a) Belsorp Max, Bel Japan para a análise BET e (b) BELPREP-vacII, Bel Japan para preparação de amostras	63
Figura 16 - Termobalança Netzsch, Libra 209 F1	64
Figura 17 - Difrator X'Pert, Philips.....	65
Figura 18 - Espectômetro de Fluorescência de Raios-X Axios Advanced, Panalytical, modelo Minipal Cement.....	66
Figura 19 - Esquema ilustrativo da metodologia de pré-hidratação utilizada neste trabalho....	67
Figura 20 - Esquema ilustrativo da metodologia de pré-hidratação para análise da influência da relação a/c do pré-hidratado sobre as propriedades das composições	68

Figura 21 - (a) Calorímetro TAM Air, TA Instruments e (b) ambola utilizada nos ensaios de calorimetria.....	70
Figura 22 - Ensaio de mini-abatimento (mini-slump)	71
Figura 23 - Equipamento automático ELE utilizado para o ensaio Vicat	72
Figura 24 - Reomêtro AR 550, TA Instruments com o detalhe da geometria placa-placa utilizada para os ensaios de reometria deste estudo	73
Figura 25: Programa de ensaio de reologia de pasta contendo (a) ciclos de cisalhamento e (b) varredura de tempo	73
Figura 26 - Ilustração da cura da pasta (no interior dos copos de plástico) em atmosfera isolada e úmida, atingida com a presença de um recipiente contendo água.....	76
Figura 27 - Distribuição de tamanho das partículas, densidade real e área superficial específica (ASE) do cimento anidro e dos pré-hidratados	78
Figura 28 - Difratoograma do cimento anidro e dos pré-hidratados com a indicação das fases mineralógicas encontradas.....	81
Figura 29: TG e DTG do cimento anidro CPV e dos cimentos pré-hidratados durante 4 horas	83
Figura 30 - Fluxo de calor e calor acumulado das suspensões onde o ligante foi pré-hidratado	85
Figura 31 - Ampliação dos gráficos de fluxo e calor acumulado das suspensões onde o ligante foi pré-hidratado, além dos valores de fluxo e calor acumulado nos períodos de pré-hidratação escolhidos(2, 4 e 6 horas)	87
Figura 32 – À esquerda o calor acumulado variando-se o teor de pré-hidratado (0, 5, 10, 25 e 50%) em diversos períodos de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas) e à direita a diferença entre esses calores acumulados e o calor da pasta sem pré-hidratado.....	89
Figura 33 - Fluxo de calor obtido por calorimetria variando-se o período de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas) nos diversos teores de pré-hidratado (5, 10, 25 e 50%) ao longo das primeiras 48 horas de hidratação	91
Figura 34: Parâmetros obtidos a partir dos resultados de fluxo de calor da Figura 33 com (a) fluxo de calor mínimo (W/g), (b) taxa de aceleração durante o período de aceleração, (c) fluxo máximo no pico principal e (d) calor liberado durante o período de aceleração em função dos períodos de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas)	92
Figura 35: (a) comparação entre a distância média entre as partículas (δ) no instante de adição do cimento anidro e (b) no começo do período de aceleração com as respectivas taxas de calor	93
Figura 36: correlação entre a distância média entre as partículas (δ) nas primeiras 8 horas de hidratação e os respectivos fluxos de calor	94
Figura 37: Comparação do teor de pré-hidratado e da duração da pré-hidratação com relação ao (a) fim do período de indução, (b) tempo do pico máximo de calor, (c) duração do período de aceleração e (d) tempo do pico da etringita	95
Figura 38 - Fluxo de calor liberado para diversos teores de cimento pré-hidratado variando-se a relação água/cimento das suspensões onde ocorreu a pré-hidratação	97
Figura 39: Difratoogramas das composições no pico do C_3S ($2\theta = 34,4^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação	98

Figura 40 - Difrátogramas das composições no pico da portlandita ($2\theta = 18,1^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação	99
Figura 41 - Difrátogramas das composições no pico da gipsita ($2\theta=20,7^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação	100
Figura 42: Difrátogramas das composições no pico do C_3A ($2\theta=32,6^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação	101
Figura 43 - Teores de (a) portlandita, de (b) hidratos (C-S-H + aluminatos) e (c) a soma de todos os produtos hidratados obtidos por Termogravimetria (TG)	102
Figura 44 - Propriedades físicas da pasta (distribuição de tamanho de partículas e área superficial específica) formadas pela blenda entre cimento anidro e pré-hidratados apresentados na Figura 27	104
Figura 45 – Distribuição de tamanho de partículas e densidade real das composições ao longo das primeiras 6 horas de hidratação variando-se o teor de ligante pré-hidratado.....	105
Figura 46 - Evolução da área superficial específica (ASE) ao longo das primeiras 48 horas da hidratação, além de uma ampliação nas primeiras 12 horas.....	106
Figura 47: Valores de IPS (Interparticle Separation Distance) nas (a) 4 primeiras horas de hidratação e (b) em função do calor acumulado nos correspondentes período de hidratação	108
Figura 48: (a) Variação da área superficial volumétrica (VSA), do teor de sólidos (V_s) e porosidade de empacotamento (P_{of}) em função de Ch nas primeiras 4 horas de hidratação e (b) correlação entre VSA e Ch nas primeiras 48 horas de hidratação	109
Figura 49: IPS calculado a partir dos dados medidos de VSA (triângulos) e da equação de VSA em função de Ch (linha)	109
Figura 50 – Diâmetros de abertura das pastas obtidos por ensaios de mini-abatimento de tronco de cone.....	110
Figura 51: (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade das pastas obtidas a partir da variação de taxa de cisalhamento	111
Figura 52: Aumento de volume pela aglomeração de duas partículas de raio k e l por três modelos: (a) cone truncado sem aumento de volume, (b) cone truncado com aumento de volume e (c) esfera englobando as partículas. Adaptado de (FLATT; BOWEN, 2006).....	113
Figura 53: Tensão de escoamento medida (Herchel-Bulkley e aparente) e calculada pelo modelo YODEL em função do teor de pré-hidratado	114
Figura 54: Valores de interferência natural (INT_n) (a) em função do teor de pré-hidratado e (b) correlacionados com os resultados de viscosidade (aparente e de Casson).....	116
Figura 55 - Penetração da agulha (mm) ao longo da hidratação durante o ensaio Vicat, além da correlação entre o tempo de pega obtido e o teor de ligante pré-hidratado	118
Figura 56 - Acompanhamento do módulo de armazenamento de energia elástica (G') ao decorrer da hidratação	119
Figura 57 - Evolução do módulo de armazenamento (G') em relação aos valores de calor acumulado para os diversos teores de pré-hidratado	121
Figura 58 – (a) correlação entre o IPS e o módulo de armazenamento (G') das pastas nas 4 primeiras horas de hidratação e (b) correlação entre os valores do parâmetro a obtidos da equação (28) com a área superficial específica das pastas (ASE_0).....	122

Figura 59: (a) comparação entre o G' medido e o G' calculado de acordo com Eq. (29) e (b) evolução da diferença entre o medido e o calculado, fator H , em função do tempo de hidratação.....	123
Figura 60: (a) evolução do fator de ajuste H (G' medido/ G' calculado) em função da quantidade de cimento hidratado (C_h) das pastas, (b) correlação entre os parâmetros a e b com o C_h das suspensões pré-hidratadas e (c) correlação entre c e d com o C_h das pastas logo após a adição do cimento anidro.....	126
Figura 61: Comparação entre o G' medido e o calculado após correção com valores obtidos das correlações apresentadas na Figura 60 (a).....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Umidades relativas em que se inicia a adsorção de vapor d'água medida por uma balança de adsorção a 20°C (DUBINA; WADSÖ; PLANK, 2011)	32
Tabela 2: Equações de modelos reológicos para obtenção das características fundamentais de suspensões cimentícias	48
Tabela 3: Quantidade de suspensão com pré-hidratado adicionada ao equipamento durante ensaio de distribuição granulométrica	62
Tabela 4: Sistemas avaliados neste estudo	69
Tabela 5 - Composição química do cimento anidro CPV por FRX (%)	80
Tabela 6: Fase detectadas por DRX no cimento anidro e pré-hidratado	80
Tabela 7: Picos utilizados na análise de hidratação das composições.....	97
Tabela 8: Valores de tensão de escoamento e viscosidade obtidos a partir do gráfico de tensão de cisalhamento (aparentes), e dos modelos de Bingham, Hershel-Bulkley e de Casson em função do teor de pré-hidratado.....	111

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO.....	18
3	PRÉ-HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	19
3.1	Cinética de reação do cimento Portland	19
3.1.1	Período de dissolução	22
3.1.2	Período de indução	23
3.1.3	Período de aceleração	26
3.1.4	Período de desaceleração.....	27
3.1.5	Estágio final da hidratação	29
3.2	Pré-hidratação do cimento Portland.....	30
3.3	Efeito da pré-hidratação sobre a reação	34
3.3.1	Pré-hidratação: dissolução do cimento Portland	34
3.3.2	Pré-hidratação: reação dos silicatos.....	36
3.3.3	Pré-hidratação: hidratação das aluminatos	40
4	REOLOGIA DE SUSPENSÕES CIMENTÍCIAS.....	41
4.1	Forças interparticulares.....	42
4.2	Características reológicas de pastas de cimento Portland.....	45
4.2.1	Tensão de escoamento	49
4.2.2	Viscosidade.....	52
4.3	Enrijecimento de suspensões cimentícias	55
5	PLANO DE TRABALHO	59
5.1	Seleção do cimento	59
5.2	Pré-hidratação do ligante	60
5.3	Caracterização do anidro e do pré-hidratado	60
5.3.1	Distribuição granulométrica a laser	61
5.3.2	Densidade real	62
5.3.3	Área superficial específica – BET	63
5.3.4	Análise termogravimétrica	64
5.3.5	Difratometria de raios X.....	64
5.3.6	Fluorescência de raios X.....	65
5.4	Composições utilizadas neste trabalho	66
5.5	Cinética de reação	69

5.6	Avaliação no estado fresco	70
5.6.1	Mini Abatimento (mini-slump)	71
5.6.2	Ensaio Vicat.....	71
5.6.3	Características reológicas da pasta após a mistura e ao longo da hidratação	72
5.6.4	Distribuição granulométrica	74
5.7	Paralisação da hidratação da pasta.....	74
5.8	Avaliação das propriedades físicas e químicas da pasta.....	76
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
6.1	Caracterização do cimento anidro pré-hidratado	78
6.2	Cinética de hidratação.....	84
6.2.1	Cinética de reação dos pré-hidratados	84
6.2.2	Cinética de reação das pastas.....	88
6.2.3	Identificação (DRX) e quantificação (TG) dos hidratos	97
6.2.3.1	Hidratação dos silicatos (DRX)	98
6.2.3.2	Hidratação dos aluminatos (DRX).....	100
6.2.3.3	Quantificação dos compostos por TG.....	102
6.3	Propriedades da pasta no estado fresco.....	103
6.3.1	Propriedades físicas da pasta	103
6.3.2	Características reológicas após a mistura	110
6.3.2.1	Modelo YODEL (tensão de escoamento).....	112
6.3.2.2	Modelo de Interferência (viscosidade).....	116
6.3.3	Propriedades reológicas ao longo da hidratação.....	117
7	CONCLUSÃO	129
	REFERÊNCIAS	131

1 INTRODUÇÃO

O entendimento sobre os mecanismos de hidratação do cimento Portland permite a avaliação da formação da microestrutura da pasta, como também fundamenta o desenvolvimento de materiais cimentícios cada vez mais complexos (SCRIVENER; KIRKPATRICK, 2008).

Um dos critérios a serem atendidos é a sustentabilidade desses produtos, sendo necessário atingir maior desempenho (propriedades mecânicas e durabilidade) com a utilização de menos matéria-prima (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; NONAT, 2011). Além disso, deve-se levar em conta que a indústria de cimento contribui com cerca de 5% no total das emissões mundiais de CO₂, o que é mais grave considerando a previsão do aumento da produção, sobretudo nos países em desenvolvimento (DAMINELI, 2013).

Para reduzir a demanda e eventuais desperdícios uma possibilidade é a utilização de cimento já pré-hidratado. Esse tipo de estratégia é comum em alguns processos industriais visando à redução de perdas, como no processo Hatschek de produção de fibrocimento (OLIVEIRA, 2010). Também é consequência de problemas variados na produção que causam um lapso de tempo fora do previsto entre a mistura e a moldagem, como ocorre, por exemplo, no caso de quebra de caminhões-betoneira e de bombas ou até mesmo a interrupção do fornecimento de energia elétrica durante uma concretagem. Em todas essas situações, não há trabalhos que definem nem o tempo de pré-hidratação e nem o teor de pré-hidratado presente nos produtos. Sendo assim, fica claro que o estudo sistemático dos efeitos da adição de ligante pré-hidratado em materiais cimentícios é de elevado interesse prático e científico.

Na literatura, existem vários estudos sobre a pré-hidratação decorrentes de má estocagem, que modifica a superfície das partículas. Em trabalhos pioneiros, Hornibrook, Kalousek e Jumper (1936) e Theisen e Johansen(1975) destacaram que a utilização de cimento pré-hidratado afeta o calor liberado pela reação e suas propriedades mecânicas nas primeiras idades. Outros estudos também trataram dos efeitos negativos da pré-hidratação sobre as propriedades reológicas do material (BARBIC et al., 1991) como também sobre a eficiência de superplastificantes (WINNEFELD, 2008), embora o retardamento da hidratação pela pré-hidratação traga consequências positivas para a manutenção das propriedades destes aditivos ao longo do tempo.

Os trabalhos mais detalhados sobre os efeitos da utilização de cimento pré-hidratado foram os realizados nos últimos anos por Plank e colaboradores. Neles, ficou comprovado como a

alteração da superfície após a pré-hidratação influencia as propriedades do cimento (DUBINA et al., 2010; DUBINA; WADSÖ; PLANK, 2011).

Diferentemente da pré-hidratação por problemas na estocagem, existem poucos trabalhos que tratam da pré-hidratação do cimento diretamente em suspensões. O que mais se aproxima na bibliografia é a utilização de C-S-H sintético para aceleração da reação nos primeiros instantes de hidratação em uma tecnologia conhecida como *seeding* (ALIZADEH et al., 2009; HUBLER; THOMAS; JENNINGS, 2011; NICOLEAU, 2010). Em todos os estudos, após utilização do C-S-H, mesmo em pequenos teores, a reação do C_3S é acelerada, com antecipação do fim do período de indução e intensificação da taxa de reação durante o período de aceleração. Além disso, há um aumento considerável na resistência mecânica de pastas (HUBLER; THOMAS; JENNINGS, 2011; STOIAN et al., 2015) e argamassas (TOPÇU; ŞENGEL, 2010) aos 28 dias da hidratação após adição do pré-hidratado.

Quando a pré-hidratação ocorre em suspensão, outros efeitos são esperados na cinética de reação do cimento Portland: a liberação de íons em solução altera a solubilidade das principais fases do cimento (NICOLEAU; NONAT; PERREY, 2013; NICOLEAU; SCHREINER; NONAT, 2014) e a maior área superficial específica (ASE) das partículas do cimento pré-hidratado acelera a reação do cimento por nucleação (SCHERER; ZHANG; THOMAS, 2012; THOMAS et al., 2011).

As propriedades reológicas da pasta também são influenciadas por essas alterações na reação, influenciando a transição fluido-sólido e acarretando em maior incidência de defeitos sobre a microestrutura (SANT; FERRARIS; WEISS, 2008). Além disso, a maior área superficial específica altera as forças de origem interparticular (de van der Waals) que podem induzir a aglomeração (NONAT et al., 1997; YANG; NEUBAUER; JENNINGS, 1997), impactando nas características reológicas fundamentais da pasta (tensão de escoamento e viscosidade).

Essas alterações nas propriedades no estado fresco podem limitar a aplicação de pré-hidratado nos diversos processos industriais, como o processo Hatschek, ou nos produtos cimentícios finais como argamassas e concretos.

2 OBJETIVO

Avaliar a influência da utilização de ligante pré-hidratado em materiais cimentícios com base na reação química e na evolução de suas propriedades físicas e reológicas ao decorrer da hidratação.

3 PRÉ-HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Pensando-se nos efeitos da pré-hidratação sobre a cinética de reação do cimento, nos itens a seguir serão apresentados os seguintes tópicos:

- Descrição mais geral sobre a cinética de hidratação do cimento Portland, com um detalhamento dos fenômenos para cada uma das fases de liberação de calor ao longo das primeiras idades de hidratação (dissolução, indução, aceleração, desaceleração e estágio final);
- Síntese da literatura sobre as diversas formas de pré-hidratação de cimento Portland;
- Síntese da bibliografia sobre como a pré-hidratação influencia os principais aspectos da hidratação do cimento (dissolução das fases, reação dos silicatos e reação dos aluminatos).

3.1 Cinética de reação do cimento Portland

O cimento Portland é um material composto por uma mistura de clínquer, sulfatos de cálcio e outras adições minerais que, na presença de água, apresenta ganho de consistência e resistência. A sua produção é obtida a partir da calcinação de uma mistura entre calcário e argila, conhecida como “farinha”, em temperaturas de até 1450°C, onde nódulos de clínquer são produzidos após a fusão parcial dos constituintes. A composição química típica do clínquer é a seguinte: 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ e 3% de outros componentes.

Após moagem, o clínquer é misturado com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio (de modo que o cimento tenha até 3% de SO₃), além de outras adições (escória, pozolanas, filler calcário, etc.) na proporção adequada para se obter um desempenho satisfatório em relação à resistência e durabilidade (TAYLOR, 1997).

As principais fases do cimento Portland podem ser categorizadas em três tipos: as fases dos silicatos, conhecidas por C₃S e C₂S (respectivamente silicato tricálcico e silicato dicálcico), a fase dos aluminatos (C₃A, aluminato tricálcico) e a fase dos ferro-aluminatos (C₄AF, ferro-aluminato tetracálcico).

A alita é o principal constituinte do cimento Portland, constituindo entre 50-70% de sua composição. É formada por silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), que pode ser escrita como 3 CaO.SiO₂, resultando daí a abreviatura C₃S, modificado em sua composição e estrutura por íons substituintes. Sua hidratação é a que mais contribui com a resistência do cimento até os 28 dias.

A segunda fase mais presente no cimento Portland é a belita, que constitui 15-30% do clínquer. É formada por silicato dicálcico (Ca_2SiO_4), que pode ser escrita como $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ e abreviatura C_2S , que também tem sua composição e estrutura modificada por substituições iônicas. Embora a resistência alcançada por esse composto após a completa hidratação seja semelhante ao do C_3S , como sua hidratação é mais lenta, logo sua contribuição à resistência do material é maior nas idades posteriores aos 28 dias (GARTNER et al., 2001).

A fase do aluminato constitui entre 5% e 10% do clínquer do cimento Portland comum. Sua fórmula é $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, que pode ser escrita como $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, resultando na abreviatura C_3A (TAYLOR, 1997). A dissolução dessa fase é mais rápida que das outras fases do clínquer. Como sua hidratação pode causar um rápido enrijecimento da suspensão, o que prejudicaria a moldagem nas mais diversas aplicações, usualmente são adicionados sulfatos de cálcio ao cimento de maneira a retardar a hidratação do C_3A .

Geralmente, os sulfatos adicionados são na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), embora também se encontre anidrita (CaSO_4). Outros sulfatos, como aqueles em forma de bassanita ($\text{CaSO}_4.0,5\text{H}_2\text{O}$), são geralmente resultado da desidratação da gipsita durante a moagem (BULLARD et al., 2011).

Já a última fase mais presente é a da ferro-aluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), que constitui entre 5% e 15% da composição do clínquer e que modificado pelas substituições iônicas é conhecida como ferrita. A sua taxa de reação depende fundamentalmente da variação na relação Al/Fe , mas geralmente é baixa nas primeiras idades e mais rápida nas idades posteriores.

Com relação ao cimento, o termo hidratação refere-se à combinação dos constituintes do cimento anidro em contato com a água, gerando produtos de hidratação que resultam no endurecimento dos materiais cimentícios (TAYLOR, 1997). De maneira geral, diversos processos simultâneos, descritos a seguir, estão envolvidos na hidratação do cimento Portland, tornando a sua reação dinâmica e complexa (BULLARD et al., 2011):

- Dissolução: em contato com a água, ocorre o destacamento de unidades moleculares da superfície das partículas sólidas. Embora as propriedades da interface solução-superfície sólida tenham influência sobre a dissolução, o fator limitante do processo é ditada pela condição de saturação, isto é, pela diferença entre a solubilidade e a atividade iônica do mineral em solução (JUILLAND et al., 2010; NICOLEAU; NONAT; PERREY, 2013);

- Difusão: transporte dos íons dissolvidos através da solução de poros entre as partículas das suspensões cimentícias (MILLS; LOBO, 2013);
- Complexação: a dissolução disponibiliza os solutos para a solução, enquanto a difusão os coloca em contato, formando assim íons complexos que permanecem em solução (MOREL; HERING, 1993);
- Nucleação: surgimento de pontos de precipitação de estruturas cristalinas ou amorfas na solução ou na superfície do material. Pode ocorrer de forma heterogênea nas superfícies sólidas do material ou de forma homogênea na solução (SCHERER; ZHANG; THOMAS, 2012);
- Crescimento: nos pontos nos quais há precipitação de hidratos, ocorre a incorporação de unidades moleculares nas estruturas cristalinas e amorfas pré-existentes pela nucleação dos cristais (BURTON; CABRERA; FRANK, 1951; GARTNER, 1997);
- Adsorção: ligação entre os íons ou outras unidades moleculares em uma superfície sólida (WHALEN, 1983);

Em seus primeiros estágios, a reação de hidratação ocorre sob o mecanismo de dissolução-precipitação, onde a dissolução das fases anidras do cimento é seguida pela precipitação dos hidratos após se atingir a concentração iônica limite na solução, ditada pelo seu respectivo produto de solubilidade (PS).

Durante a hidratação da principal fase do cimento, o C_3S , o hidrato mais formado é o silicato de cálcio hidratado, referenciado pela abreviatura C-S-H (STARK, 2011). A taxa de formação do C-S-H e dos outros hidratos é variável ao longo do processo, sobretudo quando se analisam as primeiras idades. Na literatura, os principais modelos que avaliam a cinética de reação consideram que a taxa de reação é controlada pelo fenômeno de nucleação e crescimento dos cristais (THOMAS et al., 2011).

A análise da hidratação do cimento Portland pode ser dividida em diversas fases segundo a liberação de calor na reação obtido a partir de ensaios de calorimetria isotérmica. Uma curva típica de fluxo de calor para o cimento Portland comum está ilustrada na Figura 1, além das cinéticas de reação de cada uma das principais fases do cimento - C_3S (KUMAR; BISHNOI; SCRIVENER, 2012), C_2S (SÁNCHEZ-HERRERO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2017), C_3A (MINARD et al., 2007) e C_4AF (FUKUHARA et al., 1981) - obtidos na literatura.

As curvas apresentadas das fases dos aluminatos (C_3A e C_4AF) tem a presença de 30% de gipsita em relação à massa dessas fases. Isso foi feito porque, de forma isolada, a hidratação dessas fases é completamente diferente, sendo muito mais intensa nos primeiros minutos de reação, o que não se aproxima das condições reais da hidratação (MINARD et al., 2007). De todo modo, pode-se observar que nesse período (24 horas) a reação do cimento Portland depende fundamentalmente da reação do C_3S e do C_3A , enquanto a reatividade do C_2S e do C_4AF no mesmo período é desprezível.

Nos itens a seguir são detalhadas as cinco fases em que a reação pode ser dividida.

Figura 1 - Ilustração esquemática do fluxo de calor durante a hidratação do cimento Portland, além das principais fases (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF), obtidos em literatura. Indicação das etapas da reação: (I): período de molhagem ou de pré-indução; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) período de desaceleração; e (V) Estágio Final

3.1.1 Período de dissolução

O primeiro pico térmico da hidratação é conhecido como molhagem, dissolução ou pré-indução. Nesta fase, o fluxo de calor alcança intensidade máxima durante a reação e está relacionada com o restabelecimento do equilíbrio das cargas presentes na superfície das partículas, ocorrendo em todos os particulados em suspensão, não importando se a adição é reativa ou não. Evidentemente, quanto maior a área específica do pó adicionado à água, maior a liberação de calor observada na calorimetria.

Nesta fase, que não ultrapassa o período de 1 hora, independentemente do tipo de cimento, ocorre o início da dissolução do C_3A e C_3S , sobretudo a primeira fase, que tem dissolução mais rápida. Assim, são liberados íons Ca^{+2} e OH^- na fase aquosa, que terão importante função nas outras fases de hidratação do cimento Portland. (NICOLEAU; NONAT; PERREY, 2013). A velocidade de dissolução não é a mesma para todas as fases e ocorre geralmente na seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ (V. S. RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001).

Na fase de pré-indução também acontece a dissolução dos sulfatos de cálcio. Nesse período, é formado monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) e em menor medida de etringita (AFt), com concomitante brusca redução da concentração de íons cálcio e sulfato em solução. Em imagens obtidas por microscopia eletrônica em pastas com curtos períodos de hidratação (em torno de 5 minutos), hidratos em formato de placas identificadas como fase AFm se incrustam na superfície dos grãos, enquanto pequenas agulhas identificadas como etringita também são observadas (MINARD et al., 2007). No mesmo período, após um pico de concentração de sílica em solução, também se inicia a precipitação de C-S-H por nucleação (GARRAULT et al., 2005).

A partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, pode-se observar que a dissolução do C_3S é acompanhada pela formação de pites na superfície da partícula. Assim, a taxa de dissolução não é constante, o que influencia a intensidade da solubilidade e da reação de outras fases da hidratação do cimento (NICOLEAU; NONAT; PERREY, 2013).

3.1.2 Período de indução

A fase (II) da reação de hidratação é conhecida como período de dormência ou como período de indução. Neste período, o calor liberado pela reação sofre uma brusca redução em comparação com a fase anterior, embora este valor seja sempre maior que zero (BULLARD et al., 2011).

Várias teorias foram elaboradas nas últimas décadas para explicar tal fenômeno, mas a mais aceita atualmente é de que a cinética de reação é influenciada pela diminuição da taxa de dissolução e esta é dependente da insaturação da solução em relação à fase em dissolução (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Nesse período, a solução se concentra gradativamente em relação aos íons silicato, que formam os núcleos de cristalização, e aos íons de Ca^{+2} , sendo que a reação se intensifica somente quando esses íons atingem determinada concentração.

De maneira geral, essa teoria é conhecida como geoquímica, por que o mesmo fenômeno ocorre em outros minerais que também têm sua taxa de dissolução dependente da condição de saturação da solução (ARVIDSON et al., 2003; ARVIDSON; FISCHER; LUTTGE, 2008; LASAGA; LUTTGE, 2001). Ela também está alinhada com os dados experimentais que mostram que a cinética de reação é fortemente relacionada com os defeitos de superfície das partículas (BAZZONI; CANTONI; SCRIVENER, 2014). Imagens da superfície de alita sintetizada após 30 minutos de hidratação, como ilustrado na Figura 2 (JUILLAND et al., 2010; SCRIVENER; NONAT, 2011), mostram que em água deionizada (a) os defeitos são os pontos preferenciais onde ocorre a dissolução, enquanto que em solução saturada com hidróxido de cálcio (b) a precipitação de hidratos ocorre preferencialmente nesses defeitos.

Figura 2 - Micrografia obtida por MEV (microscopia eletrônica de varredura) de alita imersa em (a) água deionizada e (b) solução saturada por hidróxido de cálcio (JUILLAND et al., 2010)

Essa hipótese condiz ainda com o monitoramento da presença de portlandita em uma solução com concentração constante de íons cálcio (abaixo da condição de saturação do C-S-H) (DAMIDOT; NONAT; BARRET, 1990; SCRIVENER; NONAT, 2011). Nesses estudos, foi verificado que a precipitação de hidróxido de cálcio se inicia no fim do período de indução, pois esse processo retira íons cálcio da solução e contribui com a insaturação da solução em relação ao C_3S , com consequente aceleração da hidratação. Esse processo pode ser melhor entendido pela análise da cinética de reação da alita, principal fase do cimento Portland, ilustrado na Figura 3 e adaptado de Bensted e Bernes (2002).

Figura 3: Representação esquemática da cinética de reação da alita em conjunto com a concentração de íons Ca^{+2} em solução. Adaptado de Bensted e Bernes (2002).

Na parte superior do gráfico está a concentração de íons Ca^{+2} em solução comparada com o grau de saturação do hidróxido de cálcio: concentrações superiores favorecem a precipitação deste hidrato. Pode-se observar que a concentração máxima de íons Ca^{+2} , correspondendo ao grau máximo de insaturação, coincide com o fim do período de indução.

Embora a hidratação do C_3S seja correlata com a hidratação do cimento, uma vez que é a principal fase do sistema, a presença de outros íons em solução pode alterar a sua cinética de reação. Íons aluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, por exemplo, dopam o C-S-H formado, fazendo com que este não se torne ponto de nucleação, aumentando assim a duração do período de indução em suspensões de C_3S puro (BEGARIN et al., 2011).

Inclusive, esse efeito é responsável pela significativa diferença entre a cinética de reação de suspensões de C_3S puro e de alita, uma vez que este último possui em sua composição íons alumínio como substituinte. Na presença de íons sulfato, no entanto, esse efeito retardador é minimizado, pois o sulfato e parte dos íons aluminatos em solução formam hidratos, como a

etringita e monossulfoaluminato de cálcio, deixando de retardar a cinética de reação do C_3S e antecipando o fim do período de indução (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

3.1.3 Período de aceleração

Na fase (III), conhecida como período de aceleração, ocorre a maior parte da precipitação e crescimento de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e formação de hidróxido de cálcio (portlandita) (SCRIVENER; NONAT, 2011). Portanto, esses dois processos devem ser levados em conta para estabelecer qual mecanismo é responsável pelo fim do período de indução e pelo começo do período de aceleração.

A taxa de reação durante o período de aceleração pode ser expressa como uma derivada do grau de hidratação, $d\alpha/dt$, com taxa de aumento na ordem de α^r e $2/3 < r < 1$ (MINARD et al., 2007). Tal taxa é relacionada com a quantidade de pontos iniciais de nucleação que, por sua vez, depende da taxa de dissolução do C_3S e da concentração inicial da solução (SCRIVENER; NONAT, 2011). Na hidratação do cimento Portland comum sem adições, o C-S-H funciona como ponto de nucleação para a precipitação de novos hidratos, com sua área superficial específica proporcional à taxa de reação do C_3S durante o período de aceleração.

A presença de adições, mesmo que não sejam reativas, afeta a cinética de hidratação do sistema, sobretudo nas primeiras 24 horas de hidratação (BERODIER; SCRIVENER, 2014), pelos efeitos físicos descritos a seguir:

- Efeito de diluição: Na prática, a inclusão de outros minerais ao cimento significa um aumento da relação água/cimento (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003), fazendo com que a supersaturação necessária para a precipitação dos hidratos fique mais difícil (BERODIER; SCRIVENER, 2014). Além disso, maior espaço é encontrado entre as partículas, o que dificulta a formação da rede de hidratos responsável por propiciar resistência à pasta (BENTZ; PELTZ; WINPIGLER, 2009; LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).
- Efeito da distribuição granulométrica: pouco reportado na literatura, está relacionado com a porosidade de empacotamento inicial da mistura, que por sua vez está relacionada com a finura e a quantidade de mineral adicionado. Deste modo, à medida que as partículas estiverem mais próximas, a formação da rede de hidratos é facilitada (BERODIER; SCRIVENER, 2014; LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003);
- Efeito de nucleação: está relacionado com a aceleração química do cimento pela diminuição da energia de barreira presente na superfície do material sólido. Como a

reação de hidratação do cimento funciona com base no mecanismo de dissolução-precipitação, a alteração da energia de superfície induz a aceleração da precipitação dos hidratos (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003). Deste modo, ao acelerar a hidratação, a nucleação funciona como uma compensação ao efeito de diluição.

De modo geral, a nucleação ocorre porque a energia interfacial entre o cristal e a superfície do sólido é menor que a energia interfacial entre o cristal e a solução. Assim, durante a hidratação do cimento, a nucleação é intensificada à medida que a partícula for menor, possuir defeitos topológicos e morfologia não-esférica, pois estas características diminuem a energia de superfície do sólido, além de fornecerem maior espaço para a precipitação de hidratos (CACCIUTO; AUER; FRENKEL, 2004). Outros fatores que influenciam a taxa de nucleação são a concentração de cálcio em solução e a temperatura na qual ocorre a reação (THOMAS; JENNINGS; CHEN, 2009).

Quando a nucleação ocorre na superfície de outros materiais adicionados ao cimento, diz-se que é heterogênea. Contudo, a nucleação pode ocorrer tanto ao longo da solução como também na superfície dos próprios hidratos, uma vez que possuem maior área específica que as partículas anidras. Este processo, conhecido como nucleação homogênea, indica que a hidratação do cimento tem caráter auto induzido (GARRAULT et al., 2005; GARRAULT-GAUFFINET; NONAT, 1999).

No entanto, trabalhos mais recentes, como o de Berodier e Scrivener (2014), questionaram a ideia de que a aceleração da reação nesse período depende da superfície sólida disponível para a nucleação e precipitação dos hidratos. Após a inclusão de adições com diferentes áreas superficiais específicas com relação ao cimento, foi verificado que a inclinação da curva de liberação de calor não tem relação com a alteração da área disponível, mas sim com a mudança da distância entre as partículas na suspensão.

A hipótese proposta neste artigo é de que a alteração na distância interparticular afeta as forças de cisalhamento entre as partículas, produzindo mais pontos de nucleação. Maiores esforços de cisalhamento levam a uma deturpação da dupla camada elétrica em torno das partículas, facilitando assim a sua dissolução (NICOLEAU; NONAT; PERREY, 2013).

3.1.4 Período de desaceleração

Na fase (IV), o período de desaceleração, ocorre a diminuição gradual da taxa de evolução do calor. A menor taxa de formação de hidratos é causada pela diminuição da concentração de íons

Ca^{+2} em solução e pela mais difícil solubilização das fases anidras causada pela presença de hidratos que recobrem as partículas.

É também durante esse período que ocorre a maior parte da formação dos produtos hidratados gerados pela dissolução do C_3A do cimento. A hidratação do C_3A envolve a formação dos hidratos C_2AH_8 e C_4AH_{18} , de fraca cristalização, com posterior estabilização na fase hidrogranada (C_3AH_6). Esse processo dura em média 25 minutos em temperatura ambiente, causando enrijecimento precoce do material (BULLARD et al., 2011; MINARD et al., 2007).

Para evitar que o endurecimento seja tão rápido, o que inviabilizaria o transporte e a moldagem dos materiais cimentícios, o mais comum na indústria de cimento é a adição de sulfatos ao cimento, sobretudo gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o que altera fortemente a cinética de hidratação do C_3A . A formação dos hidratos diminui bruscamente, somente sendo observadas a formação constante de etringita, conforme equação (1) a seguir (JANSEN et al., 2012), com a concentração de íons sulfato em solução apresentando-se relativamente constante.

Existem duas hipóteses que buscam explicar essa diminuição na cinética de hidratação do C_3A : recobrimento dessa fase por uma camada de hidratos (etringita e monossulfoaluminato de cálcio) ou adsorção de íons liberados em solução pela dissolução de sulfatos de cálcio, sobretudo íons SO_4^{-2} , sobre a fase C_3A .

Etringita possui formato de agulha, portanto não é ideal para cobrir a partícula (BULLARD et al., 2011). Já a hipótese sobre o recobrimento por monossulfoaluminato de cálcio também pode ser descartada, uma vez que, embora a formação de AFm com hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) seja menor do que com gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a desaceleração da hidratação é mais intensa com o hemidrato. Por eliminação, portanto, a hipótese sobre a adsorção de íons SO_4^{-2} ser responsável pela desaceleração da hidratação do C_3A é a mais aceita (MINARD et al., 2007).

Na presença de alita, a adsorção de íons sulfato também ocorre no C-S-H (GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010). Deste modo, à medida que a etringita se forma durante esse período, este sulfato adsorvido no C-S-H torna-se disponível para a continuação da reação. Portanto, nesse período a formação de etringita se apresenta como quase-estacionária (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

Quando a concentração de íon sulfato em solução se aproxima do zero, o terceiro período de hidratação do C_3A se inicia. Nele, há um forte pico de liberação de calor, com grande formação

de etringita. Na presença de C_3S , o tempo de máxima formação da etringita é aproximadamente de 15 horas (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013), momento posterior ao período de máxima formação do C-S-H, gerando o pico em formato de “ombro” encontrado na calorimetria de diversos tipos de cimento Portland e ilustrado na Figura 1.

Logo após o consumo de todo sulfato adicionado, no quarto e último período, a taxa de reação aumenta novamente devido à transformação de etringita (AFt) em monossulfoaluminato de cálcio (AFm) (BULLARD et al., 2011; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). A reação acontece próximo das 24 horas de hidratação, sendo frequentemente difícil de visualizar na curva de hidratação. Sua fórmula está ilustrada na equação (2).

No entanto, em cimentos com presença de carbonato de cálcio, essa conversão é atrasada, sendo privilegiada a formação de outra fase AFm, o monocarboaluminato ($C_4\bar{C}H_{11}$), hidrato mais insolúvel e mais estável que o monossulfoaluminato (KAKALI et al., 2000).

3.1.5 *Estágio final da hidratação*

Por fim, a hidratação chega à sua última fase, conhecida como estágio final. Após a hidratação de boa parte das fases mais reativas (C_3S e C_3A) a pasta se densifica de tal forma que o espaço para a nucleação e crescimento de novos cristais diminui, acarretando na queda da taxa de reação do sistema.

Neste período o mecanismo da hidratação se altera: enquanto nas outras fases a reação ocorre com base na dissolução-precipitação, neste estágio o mecanismo predominante é o da difusão (BULLARD et al., 2011), fazendo com que a taxa de reação seja dependente da velocidade com que os reagentes atravessam a camada nano-porosa de hidratos em torno das partículas anidras (THOMAS et al., 2011). Contudo, mesmo em idades avançadas (além de 28 dias), podem-se observar espaços que ainda não foram ocupados pelos produtos hidratados (HADLEY; DOLCH; DIAMOND, 2000).

Outro aspecto a se considerar é que, nesse período, apenas as partículas maiores estão disponíveis para a hidratação, já que a totalidade das partículas abaixo de $3\ \mu m$ reage até as 10 horas de reação, enquanto as partículas abaixo de $7\ \mu m$ são consumidas até as 24 horas. Assim, a taxa de dissolução das partículas anidras diminui devido à menor área superficial restante (KNUDSEN, 1980).

3.2 Pré-hidratação do cimento Portland

O desempenho do cimento não é o mesmo ao decorrer do tempo entre a sua produção e utilização devido à pré-hidratação. Tal processo tem início já na moagem, onde a utilização de água para o resfriamento do moinho prejudica a reatividade posterior do cimento (THEISEN; JOHANSEN, 1975). A mesma perda de desempenho ocorre ao longo do período de estocagem (SILK, 1986; SPRUNG, 1978; VEKTARIS; KAZILIŪNAS; STRIŪGIENĖ, 2013), o que resulta em prejuízo na fluidez de argamassas (SCHMIDT et al., 2007), embora também ocorra um ganho de resistência nas primeiras idades (TOPÇU; ŞENGEL, 2010).

De modo geral, pode-se afirmar que a inclusão de material pré-hidratado em sistemas contendo cimento Portland afeta de diversas maneiras suas propriedades, dentre as quais: resistência mecânica, endurecimento inicial (pega), características reológicas, reação de hidratação, além da interação superficial com aditivos.

O primeiro trabalho importante sobre os efeitos da utilização de cimento pré-hidratado foi o de Hornibrook, Kalousek e Jumper (1936). Nele, três tipos de cimento foram expostos em atmosfera saturada com vapor d'água de modo que o grau de hidratação encontrada nos sistemas com cimento pré-hidratado fosse de 3 e 5% em contraste com a água combinada entre 0,9 e 1,8% verificada no cimento anidro. Além do mais, foi observado que nos sistemas com cimento pré-hidratado houve significativa perda de resistência à compressão nas primeiras idades.

A mesma perda de resistência inicial foi verificada no estudo de Theisen e Johansen (1975), sendo que em alguns casos chegou a 30%. Análises morfológicas levaram os autores a concluir que essa queda de resistência ocorreu porque as reações de hidratação se deram sobre uma fina camada de água adsorvida na superfície dos grãos de cimento.

Mas foram Plank e colaboradores que mais avançaram sobre o estudo da influência da estocagem ineficiente sobre o desempenho do cimento. Primeiramente, Dubina et al.(2010) observaram que a umidade do ar (60 e 85%) e o tempo de exposição alteraram a superfície das principais fases do cimento, comprovando que o fenômeno de pré-hidratação pela umidade do ar se configura como um fenômeno de superfície.

No caso do C_3S , silicato de cálcio mais reativo que o C_2S , foi observada a formação de uma fina camada de C-S-H na superfície das partículas, enquanto no caso do C_3A puro é formada uma camada de aluminatos, sendo que a hidrogranada (C_3AH_6) é predominante devido à ausência de sulfatos.

Com relação à outra fase principal estudada neste estudo, a ferrita (C_4AF), foi verificado que essa fase é menos afetada pela pré-hidratação ocasionada pela umidade do ar. Já a cal livre do cimento foi analisada em outro trabalho do mesmo grupo (DUBINA et al., 2013), em que ficou demonstrado como a conversão da cal pra hidróxido de cálcio e sua posterior carbonatação é fortemente relacionada com a umidade do ar. Por espectroscopia micro-Raman, identificou-se $CaCO_3$ amorfo nas amostras expostas a baixas taxas de umidade (10 a 20%). Nas taxas de umidade entre 40 e 80% foram identificadas todas as fases do $CaCO_3$ (calcita, aragonita e verenita) por difração de raio-X, enquanto nas umidades além de 80%, a calcita é a fase predominante.

Avançando no entendimento de como ocorre a adsorção de água na superfície das partículas do cimento, o estudo de Dubina, Wadsö e Plank (2011) buscou diferenciar quando a adsorção é física, química ou uma combinação de ambos.

A adsorção física ocorre por dois processos: em menores teores de umidade, mono e multicamadas de água aglutinam-se na superfície do cimento a partir da ação das forças de van der Waals, enquanto nos maiores teores de umidade a camada é formada através de condensação capilar. Já a adsorção química consiste na formação de produtos de hidratação na superfície da partícula. Geralmente, a adsorção física é reversível, diferentemente da adsorção química, uma vez que as forças envolvidas nos processos físicos de adsorção são menores que as dos processos químicos.

Com a utilização de uma balança de adsorção de água, as diversas fases do cimento foram estudadas em relação à adsorção de água. Observou-se que o tipo de adsorção é relacionado com o tipo de fase presente no cimento, conforme representado na Tabela 1 a seguir. Pode-se observar que a composição do cimento influencia a adsorção de água na superfície das partículas, com destaque para os baixos valores obtidos para a cal livre. Logo, cimentos que não foram bem calcinados com consequente alto teor de cal livre são mais suscetíveis ao processo de pré-hidratação.

Tabela 1: Umidades relativas em que se inicia a adsorção de vapor d'água medida por uma balança de adsorção a 20°C (DUBINA; WADSÖ; PLANK, 2011)

Fase do cimento	Umidade em que a adsorção da água se inicia (%)
CaO	<10
CaSO ₄ ·2H ₂ O	24
β-CaSO ₄ ·1/2H ₂ O	34
C ₃ A, ortorrômbico	55
CaSO ₄	58
C ₂ S	64
C ₃ S	63
C ₄ AF	78
C ₃ A, cúbico	80

Whittaker et al. (2013) observaram que essas alterações na superfície das fases e consequentemente na cinética de hidratação impactaram a resistência mecânica, sendo que a queda mais acentuada ocorreu na composição exposta à umidade de 85% em comparação com a exposta a 60% de umidade. Também foi verificado um decréscimo sobre a trabalhabilidade nas duas composições medida por mesa de consistência, além de um aumento no tempo de pega.

Outros estudos avançaram sobre o entendimento da influência do pré-hidratado nas propriedades no estado fresco. Assim, Barbic et al.(1991) demonstraram como a alteração do tempo de estocagem aumenta a tensão de escoamento da suspensão cimentícia mesmo sem alteração com relação à formação da rede de hidratos.

Já Plank (2012) analisou como a pré-hidratação afeta o desempenho de superplastificantes nos primeiros instantes de hidratação, verificando que a sua eficiência foi menor nos cimentos expostos a uma umidade relativa de 35% durante 1 dia. Um dos fatores responsáveis por essa perda de eficiência é a formação de etringita nos primeiros instantes da hidratação, que resulta no aumento do consumo de aditivo. Deste modo, o estudo desenvolvido por Dubina, Wadsö e Plank (2011) analisou a interação do aditivo com a superfície de C₃A puro produzido em laboratório em um ambiente com umidades relativas de 60% a 85%. A maior área específica do material resultou em mais intensa adsorção do superplastificante e maior consumo do aditivo para o mesmo desempenho.

Diferentemente dos trabalhos anteriores, Winnefeld (2008) verificou que a diminuição da tensão de escoamento causada pela ação do aditivo foi maior nas suspensões com cimento pré-hidratado. Neste estudo, a pré-hidratação do cimento foi simulada em uma atmosfera com 90% de umidade a 20°C durante 48 horas. Contrariamente ao esperado, as suspensões com cimento pré-hidratado apresentaram maior fluidez. Isso pode ser explicada pela maior adsorção do aditivo sobre a superfície do cimento pré-hidratado, que possui maior área específica devido à formação de etringita e singenita em sua superfície. Caso não se adsorvesse na superfície das partículas, aditivo em excesso permaneceria em solução, aumentando a tensão de escoamento da suspensão (AITCIN; FLAT, 2016).

Progredindo em relação aos estudos anteriores, que tratavam a pré-hidratação somente como resultado da exposição do cimento em ambientes com presença de vapor d'água, o recente estudo de Stoian et al. (2015) simulou a pré-hidratação do cimento causada pela água em forma líquida, além de também simulá-la em um ambiente com a presença de vapor d'água, avaliando os seus efeitos sobre a reatividade e a resistência mecânica das pastas.

Em comparação com o cimento pré-hidratado pela umidade do ar, há maior formação de Ca(OH)_2 no cimento pré-hidratado por água líquida, indicando reação entre a água e as fases mais reativas do cimento, notadamente o C_3A e o C_3S . Já no cimento hidratado durante 1 e 3 meses em atmosfera com 55% de umidade, por sua vez, outras reações ocorreram, tais quais: formação de aluminato de cálcio hidratado a partir do C_3A , hidratação parcial da anidrita para formar bassanita e/ou gipsita e carbonatação do cimento a partir da portlandita e da cal livre devido à sua exposição ao CO_2 da atmosfera.

A diferença entre os produtos formados durante a pré-hidratação tem considerável influência sobre o calor acumulado e o fluxo de calor no pico de formação da portlandita e do C-S-H, sendo menores nas composições pré-hidratadas com água líquida. Isso ocorre porque a formação dos hidratos sobre a superfície das partículas anidras dificulta sua dissolução, prejudicando a hidratação da pasta.

Na Figura 4 a seguir estão demonstradas as diferentes cinéticas de reação quando a pré-hidratação ocorre através da (a) umidade relativa do ar (WINNEFELD, 2008) ou pela (b) adição de umidade em forma líquida (STOIAN et al., 2015).

Figura 4: Efeito da pré-hidratação sobre a cinética de reação quando ela ocorre na forma de (a) umidade relativa do ar (Winnefeld, 2008) ou pela (b) adição de umidade líquida ao cimento (Stoian et. al., 2015)

Pode-se observar que, embora nos dois processos ocorra uma diminuição na intensidade do pico principal de calor, quando a pré-hidratação acontece pela adição de umidade em forma líquida este pico ocorre de forma mais rápida que no cimento original (Figura 4 (b)). Esta antecipação pode ser explicada pela ação da nucleação, que é favorecida pela maior área específica dos hidratos formados.

3.3 Efeito da pré-hidratação sobre a reação

3.3.1 Pré-hidratação: dissolução do cimento Portland

As principais fases do cimento Portland – C_3S (alita) e C_2S (belita) – apresentam, respectivamente, as equações de dissolução a seguir:

A liberação de íons cálcio e silicatos na solução altera a condição de saturação e solubilidade de diversos produtos de hidratação, sobretudo o hidróxido de cálcio e o C-S-H, sendo avaliadas a partir da modificação da cinética de hidratação. Assim, a precipitação do C-S-H, hidrato produzido em maior quantidade pela hidratação do cimento Portland e principal responsável pelo ganho de consistência de suspensões cimentícias, ocorre segundo a equação (5) a seguir:

Onde C/S é a relação CaO/SiO₂ do C-S-H formado. Nessa reação, são consumidos os íons Ca⁺², OH⁻ e H₂SiO₄⁻² liberados pela dissolução do C₃S e do C₂S, diminuindo as suas respectivas concentração (GARRAULT; NONAT, 2001). A relação C/S tem importante relação com a quantidade de íons cálcio na pasta e determina algumas importantes características do C-S-H formado. Assim, após a pré-hidratação, que libera maior quantidade de íons em solução, a pasta tem a tendência de formar C-S-H com alta relação Ca/Si (maior que 1,7), hidrato com maior densidade (entre 2,6 e 2,7 cm³/g) (LOTHENBACH; NONAT, 2015). Por outro lado, os íons Ca⁺² em solução que não foram incorporados ao C-S-H favorecem a formação de portlandita (GARRAULT; NONAT, 2001).

No entanto, a liberação de íons na solução após a pré-hidratação influencia de diversas maneiras a dissolução do cimento, sobretudo as fases silicatos (C₃S e C₂S). Por exemplo, no estudo de Nicoleau, Nonat e Perrey (2013), as taxas de dissolução do C₃S e do C₂S foram bastante menores com a maior concentração de hidróxido de cálcio em solução. A queda foi maior para o C₂S, pois essa fase já possui menor solubilidade.

Outros íons, por sua vez, também podem afetar a dissolução dos silicatos, como demonstrado no trabalho de Nicoleau, Schreiner e Nonat (2014). Por exemplo, a adição de sais solúveis (com íons Na⁺, K⁺ e Cs⁺) em solução com 11 mmol/L de hidróxido de cálcio, levou a uma aceleração da dissolução do C₃S. A presença desses íons em solução aumenta a força iônica da solução, diminuindo os coeficientes de atividade dos íons Ca⁺², OH⁻ e H₄SiO₄⁻², que são liberados pela dissolução do C₃S, deslocando seu produto de solubilidade do respectivo equilíbrio.

O mesmo efeito foi obtido quando foi adicionado íons sulfatos à solução com aceleração da dissolução do C₃S. A dissolução também foi acelerada na presença de alumínio, embora esta influência seja fortemente dependente do menor pH da solução inicial, ou seja, quanto menor o pH, maior a influência dos íons Al(OH)₄⁻ sobre a dissolução do C₃S.

De todo modo, sabe-se que em suspensões concentradas ocorre uma inconsistência entre os produtos de solubilidade e a respectiva taxa de hidratação (NICOLEAU; NONAT; PERREY, 2013), com a diminuição da dissolução do C₃S sendo explicada pela alteração do grau de saturação da solução (JUILLAND et al., 2010).

Essa hipótese, inclusive, é alinhada com os dados presentes na bibliografia. Por exemplo, em trabalhos de Nonat e colaboradores (DAMIDOT; NONAT; BARRET, 1990; GARRAULT;

NONAT, 2001; GARRAULT-GAUFFINET; NONAT, 1999), soluções altamente diluídas foram estudadas de modo a eliminar o efeito da supersaturação de Ca^{+2} e consequente nucleação do C-S-H, obtendo-se que a taxa de dissolução do C_3S é muito menor na solução saturada por hidróxido de cálcio do que a normalmente calculada através da energia de barreira.

A alteração da saturação da solução influencia, inclusive, o próprio mecanismo de dissolução, como ilustrado na Figura 5, onde estão presentes os dois regimes de dissolução mais comuns em sistemas cimentícios (JUILLAND et al., 2010). No primeiro mecanismo, em solução insaturada, a dissolução é bem mais rápida, pois ocorre com base na formação de pequenos pites na superfície da partícula, independentemente se esses defeitos fossem pré-existent. Já no segundo mecanismo, típico de soluções supersaturadas, ocorre o “retraimento” (*step retreat*) da superfície da partícula onde já existia um defeito prévio. Nessa condição, a taxa de dissolução atinge um ponto de equilíbrio, com a formação de C-S-H acontecendo em baixas taxas. Evidentemente, qualquer que seja o mecanismo, a quantidade de defeitos afeta diretamente a dissolução, influenciando na duração do período de indução (BAZZONI; CANTONI; SCRIVENER, 2014).

Figura 5 - Mecanismos de dissolução de acordo com a hipótese geoquímica quando a solução está (a) não-saturada e (b) supersaturada. Adaptado de Juilland et al. (2010)

3.3.2 Pré-hidratação: reação dos silicatos

Em relação à hidratação dos silicatos um dos principais tópicos de estudo é de quais são os fatores que influenciam o começo do período de aceleração, momento no qual ocorre a maior formação dos produtos hidratados. O trabalho de Garrault e Nonat (2001) forneceu importantes contribuições para o esclarecimento desse assunto.

Nele, amostras de C_3S foram pré-hidratadas durante 30 minutos de modo a se obter duas quantidades de grãos de C-S-H (50mmol e 23 mmol). Posteriormente, o mesmo C_3S foi hidratado em duas soluções com diferentes concentrações de cálcio (11 e 22 mmol/L), sendo que em cada uma dessas soluções foi adicionado o pré-hidratado sintetizado anteriormente. Deste modo, além da condição de saturação da solução também foi variada a quantidade de futuros pontos de nucleação. Os respectivos resultados estão no gráfico adaptado na Figura 6 a seguir.

Figura 6: Variação da porcentagem de hidratação em soluções com duas diferentes concentrações de cálcio (11 e 22 mmol/L) com a presença de grãos pré-hidratados de C_3S em diferentes quantidades (23 e 50 mmol em), adaptado de Garraut e Nonat (2001)

Em azul estão as suspensões hidratadas em menor condição de saturação (11 mmol Ca/l), enquanto em vermelho estão as mais saturadas (22 mmol Ca/l). Quanto menos saturada a solução, mais rápida termina o período de indução e mais rápido se inicia a formação mais acelerada de hidratos durante o período de aceleração. Em compensação, o grau de hidratação das suspensões mais saturadas é bem maior ao final do período analisado (8 horas).

Analisando-se o efeito da quantidade de pré-hidratado sobre a cinética de hidratação, pode-se observar que a adição de maior quantidade de pré-hidratado (50 mmol de C-S-H) antecipa o fim do período de indução, independentemente da condição de saturação da solução. Inclusive, a suspensão com menor duração de indução, onde a formação de hidratos de forma mais intensa se inicia quase imediatamente do contato dos grãos de C_3S com a água, foi naquela onde a saturação é menor (11 mmol Ca/l) e com maior quantidade de pontos de nucleação após pré-hidratação (50 mmol de C-S-H).

Essas observações estão alinhadas com outros dados presentes na literatura, que dizem que o fim do período de indução depende da insaturação da solução (JUILLAND et al., 2010), assim como que a quantidade de C-S-H dita a velocidade de nucleação de novos hidratos (SCHERER; ZHANG; THOMAS, 2012; THOMAS et al., 2011). Aproveitando-se desta propriedade, alguns estudos buscaram utilizar cristais de C-S-H como germes de cristalização – tecnologia conhecida como *seeding* – para acelerar a hidratação do cimento e de sua principal fase, o silicato tricálcico (C_3S).

O estudo pioneiro foi o de Zheng, Ying-Zie e Jia-He (2007) em que C-S-H com diferentes relações cálcio/sílica foram sintetizados em laboratório a partir de uma solução contendo cal e diatomita no interior de autoclaves. Foi verificado que o tempo de pega de suspensões de cimento Portland diminuiu devido à aceleração da hidratação do C_3S . Houve aumento de resistência nas primeiras idades, justificada pela promoção da nucleação e pela inibição do crescimento de grandes cristais ao longo da hidratação, o que densificaria de forma mais eficiente a microestrutura do material.

Já Alizadeh et al.(2009) utilizaram técnicas mais avançadas – como calorimetria de condução isotérmica, microscopia eletrônica de varredura, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e ressonância nuclear magnética – e chegaram analiticamente em conclusões semelhantes, isto é, de que a reação do C_3S é acelerada pela adição de C-S-H, que funciona como germe de cristalização para a formação de novos hidratos.

Neste trabalho, foi verificada uma antecipação do período de indução, com o seu quase desaparecimento no maior teor de adição (20%), sendo atribuída a uma adsorção maior dos íons Ca^{+2} e OH^- nos germes, facilitando a dissolução e a hidratação do C_3S . Além disso, a adição do C-S-H aumentou a taxa de aceleração de hidratação do C_3S , como também antecipou o pico de maior intensidade da reação.

A própria composição e estabilidade das moléculas de C-S-H contribui com a velocidade da nucleação e do crescimento dos hidratos no cimento Portland. No começo da reação uma fina camada de hidratos metaestáveis é formada em torno das partículas anidras (BELLMANN et al., 2010), enquanto a presença de C-S-H estável incrementa a nucleação e o crescimento dos cristais, como é observado no trabalho de Thomas, Jennings e Chen (2009).

Os autores verificaram os mesmos efeitos para a hidratação do cimento Portland comum do que os obtidos na hidratação do C_3S puro, mesmo com um menor teor (até 4%). O efeito de aceleração foi mais intenso quando o C-S-H foi sintetizado em uma solução mais diluída, que

foi atribuído à formação de uma estrutura mais aberta, que, por sua vez, propicia maior quantidade de pontos de nucleação para a formação de novos hidratos.

A utilização de *seeds* aumenta a reatividade e a densificação da pasta de cimento até mesmo com baixo teor, na ordem de 0,3% (NICOLEAU, 2010). A adição de C-S-H sintético também já foi utilizado para o incremento da reatividade de uma escória ativada alcalinamente com bons resultados tanto no que refere ao calor liberado quanto ao ganho de resistência mecânica (HUBLER; THOMAS; JENNINGS, 2011).

Após o período de aceleração, a cinética de reação do cimento Portland sofre uma brusca redução causada sobretudo pela menor disponibilidade de água no sistema (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). Outro fator importante para essa redução é causado pela retração química ao longo da reação. Como o volume ocupado pelos produtos hidratados é 5 a 10% menor que o ocupado pela soma entre a água e o cimento anidro, há uma diminuição da porosidade do material e sua relativa umidade interna, o que dificulta a hidratação (BULLARD et al., 2011).

Além disso, estudos sobre a morfologia do gel de C-S-H formado durante a hidratação do cimento indicam que quanto mais rápida a formação de hidratos no período de aceleração, maior a densificação causada pelo crescimento de grandes cristais de C-S-H. A evolução da morfologia do gel de C-S-H obtida por simulações numéricas de Monte Carlo indicou que durante o período de aceleração é predominante a formação de estruturas alongadas, bem empacotadas, cristalinas ou semi-cristalinas, da ordem de 1-30 nm. Entre essas estruturas, no entanto, ocorre a formação de um gel amorfo, responsável pelas interações estéricas entre as partículas. A maior aceleração da hidratação causada pelo processo de pré-hidratação acarreta em menos espaço para o posterior crescimento de C-S-H amorfo entre os cristais com consequente menor calor liberado durante o período de desaceleração (IOANNIDOU; PELLENQ; GADO, 2014).

A pré-hidratação, com a antecipação do período de indução (GARRAULT; NONAT, 2001) e a intensificação das reações no período de aceleração, tende a densificar a estrutura de forma precoce, diminuindo a intensidade e antecipando a ocorrência do período de desaceleração, fenômeno presente nos dados da bibliografia (ALIZADEH et al., 2009; NICOLEAU, 2010; THOMAS; JENNINGS; CHEN, 2009). Outra consequência é que a transição para a fase em que a difusão é o mecanismo principal da hidratação também é adiantada, o que limita o transporte de íons obtidos por meio da dissolução da partícula anidra (STOIAN et al., 2015).

3.3.3 Pré-hidratação: hidratação dos aluminatos

A pré-hidratação antecipa a dissolução de todas as fases do cimento, inclusive a dos aluminatos e dos sulfatos adicionados ao cimento Portland. Como as reações das diversas fases dependem de sua cinética de dissolução, a sua antecipação tende a antecipar também as respectivas reações, inclusive a dos aluminatos e o completo consumo de sulfato. Na prática, isso significa que o cimento pré-hidratado possui teor de sulfatos inferior ao necessário para o efetivo retardamento da reação dos aluminatos.

Em sistemas com C_3A puro, sem a presença de silicatos, quanto maior a presença de sulfato, mais atrasada é a formação dos hidratos. Ou seja, a reação dos aluminatos somente ocorre quando todo o sulfato é consumido, o que evidentemente tem relação com o teor de sulfato inicial. Entretanto, também foi observado que a intensidade da reação é semelhante para todos os teores de sulfato, o que indica que o fator limitante da reação é a solubilidade do C_3A (MINARD et al., 2007).

Na presença de alita, o padrão de hidratação do C_3A se altera profundamente. Em sistemas com um teor ótimo de sulfato, a reação de formação dos aluminatos ocorre de maneira mais intensa após o principal pico de hidratação dos silicatos. No entanto, quando o sistema tem teor de sulfatos inferior ao ótimo, a reação dos aluminatos é antecipada, prejudicando, inclusive, a reatividade dos silicatos, que é significativamente atrasada e até mesmo suprimida (BULLARD et al., 2011).

4 REOLOGIA DE SUSPENSÕES CIMENTÍCIAS

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Busca estabelecer, portanto, as relações entre as deformações impostas a um material e as tensões de cisalhamento resultantes em um determinado período de tempo.

Geralmente, o campo de estudo da reologia são os fluidos homogêneos, enquanto o comportamento dos sólidos reais é normalmente abordado pela disciplina da resistência dos materiais (OLIVEIRA et al., 2000). A diferença fundamental entre estes dois modelos é o modo como se recupera a energia após aplicação de uma tensão: nos sólidos ideais, a energia é recuperada após a retirada da tensão, enquanto nos fluidos a energia é completamente dissipada pela deformação permanente que o material sofre.

No entanto, os corpos reais não são nem sólidos ideais nem fluidos ideais, com seu comportamento aproximando-se de cada modelo de acordo com o esforço aplicado. Por exemplo, um material sólido pode se deformar plasticamente como um fluido quanto um esforço suficientemente grande é aplicado sobre ele (SCHRAMM, 2006).

No caso das suspensões, a presença de partículas sólidas dispersas em um fluido afeta as linhas de fluxo, aumentando a viscosidade da mistura. Outra característica reológica das suspensões, e que não é encontrado em todos os fluidos, é que elas apresentam uma tensão de escoamento, valor mínimo necessário para que se inicie o fluxo. Evidentemente, quando a tensão aplicada é menor que o valor da tensão de escoamento, a suspensão se comporta como um sólido rígido (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005).

Quando as propriedades reológicas dos fluidos se alteram ao decorrer do tempo, que é o caso de suspensões cimentícias, diz-se que o material possui tixotropia. Ela é positiva quando a viscosidade aparente do material diminui ao longo do tempo ou negativa – também conhecida como reopexia – quando a viscosidade aparente aumenta ao longo do tempo. A rigor, todo material reativo apresenta tixotropia negativa, embora no caso de suspensões cimentícias, ensaios de curta duração tragam respostas comparáveis às suspensões não reativas (OLIVEIRA et al., 2000).

Particularmente, em suspensões cimentícias, outros fatores impactam nas propriedades reológicas, tais como: aglomeração de partículas resultante das forças de origem eletrostática e força de van de Waals, alta força iônica do meio aquoso, crescimento dos compostos produzidos pela hidratação do cimento, etc.

Nos itens a seguir, serão descritos a natureza das forças de atração e repulsão entre as partículas de uma suspensão cimentícia, além dos principais modelos usados para descrever os principais parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade). A seguir, também serão apresentados os parâmetros que influenciam a consolidação de pastas cimentícias ao decorrer da hidratação.

4.1 Forças interparticulares

Como todo particulado que apresenta cargas superficiais, as partículas de cimento se aglomeram após sua adição na água – por isso se diz que o cimento é um aglomerante (TAYLOR, 1997). O estado de aglomeração entre partículas em um sistema coloidal depende fundamentalmente da força potencial interpartículas (YANG; NEUBAUER; JENNINGS, 1997). Essa força de atração, conhecida como força de van der Waals, é ocasionada pela presença de dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, na sua superfície. Além disso, também não são desprezíveis as forças eletrostáticas resultantes dos íons adsorvidos e das resultantes cargas superficiais das partículas (FLATT; BOWEN, 2003).

Na Figura 7, está um diagrama com a força potencial de interação em função da distância entre as partículas de uma suspensão. Percebe-se que o valor da força potencial apresenta um mínimo que é relacionado com a aglomeração mais estável entre as partículas, conhecida como aglomeração primária. Essa aglomeração somente pode ser revertida através de técnicas agressivas como ultrassom e moagem, sendo que agitação térmica e mistura convencional não são suficientes (OLIVEIRA et al., 2000).

Figura 7 - Esquema Ilustrativo sobre a dupla camada elétrica e a consequente força potencial elétrica em torno da partícula. Adaptado de Oliveira et al. (2000).

Na mesma figura, também está o esquema da estrutura do campo eletrostático ao redor das partículas responsável pela geração da força potencial de atração ou repulsão entre elas. Essa dinâmica se fundamenta na teoria da dupla camada elétrica, também conhecida como teoria DLVO (abreviatura das iniciais dos nomes dos formuladores: Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), que consiste na presença de uma camada de íons de carga contrária à carga superficial da partícula. Essa camada é conhecida como camada interna ou camada de Stern e permanece estável ao longo do tempo.

Na camada mais externa, presente na solução encontrada nos poros entre as partículas, se encontra uma região chamada de camada difusa, em que os íons estão em relativo equilíbrio e movem-se livremente. Entre essas duas camadas está o que se chama de plano de cisalhamento, que pela proximidade com a camada de Stern encontra-se carregada com o mesmo sinal da superfície da partícula. A força potencial nessa região é chamada de potencial zeta e é inversamente proporcional à distância em relação à superfície da partícula.

Contudo, diferentemente de outras suspensões não-reativas, ao decorrer da hidratação surgem entre as partículas de cimento outras forças além daquelas relacionadas à sua aglomeração. Estas

forças são responsáveis pela evolução do material do estado plástico para o elástico e são relacionadas com a coesão gerada pelo crescimento dos cristais de C-S-H a partir dos grãos de cimento anidro (STARK, 2011).

Essa coesão se deve às forças de van der Waals presentes na superfície das partículas de C-S-H, pois estas possuem carga superficial negativa em uma solução com alto pH, ou seja, a superfície das partículas e a solução, por possuírem mesma carga, se repelem (THOMAS; JENNINGS; CHEN, 2009). Deste modo, as partículas tendem a se aglomerar, processo responsável pela pega dos materiais cimentícios.

À medida que a hidratação avança, o ganho da área superficial pela formação principalmente de C-S-H gera um grande aumento das forças de van der Waals, que são atrativas (STARK, 2011), como também a carga superficial do C-S-H, pela ação dos íons divalentes Ca^{+2} , deixa de ser negativa para tornar-se positiva, diminuindo a força de repulsão entre as partículas (JÖNSSON et al., 2004, 2005; VIALIS-TERRISSE; NONAT; PETIT, 2001). Em contrapartida, a precipitação dos hidratos diminui a força iônica do meio, diminuindo a espessura da camada difusa representada na Figura 7 e aumentando as forças de repulsão.

Na Figura 8 é ilustrada um diagrama esquemático com combinação dessas forças de atração e repulsão e de como elas se alteram ao longo da hidratação (OLIVEIRA et al., 2000). Um ponto importante a ser observado é que o aumento das forças de atração é mais intenso do que as forças de repulsão, isto é, o aumento de área específica do grão tem muita mais influência do que a diminuição da energia de interface entre sólido e meio para a interação entre as partículas. Esse balanço de forças que gera o aumento da rigidez da pasta ao decorrer da reação.

Figura 8: Diagrama com representação esquemática da evolução das forças de atração e repulsão entre as partículas ao longo da hidratação. Fonte: autor.

4.2 Características reológicas de pastas de cimento Portland

Para fluidos ideais, a correlação entre as tensões externas e as deformações impostas foi definida primeiramente por Isaac Newton. Como o fluido se deforma com as tensões aplicadas sobre ele, não há sentido considerar uma deformação absoluta, mas sim uma taxa de deformação ao decorrer do tempo.

Essa taxa, conhecida como taxa de cisalhamento (δ), é obtida dividindo-se o gradiente de velocidade (dv) entre duas placas pela distância entre elas (dx) e sua unidade no SI é s^{-1} . A proporção entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento é definida como a viscosidade (η) do fluido, como ilustrado na equação (6) a seguir.

$$\tau = \eta \times \frac{dv}{dx} = \eta \times \delta \quad (6)$$

A viscosidade pode ser considerada como a principal propriedade reológica de um fluido e mostra o nível de tensão de cisalhamento necessário para se manter uma taxa de cisalhamento constante. Fisicamente, é um indicativo sobre a coesão encontrada entre as moléculas do material. Outros parâmetros podem ser calculados para descrever a viscosidade dos fluidos, tais como: a viscosidade aparente (η_{ap}), que representa a razão entre τ e a δ em um ponto, e a viscosidade diferencial, que é igual a derivada ($d\tau/d\delta$) da curva $\delta \times \tau$.

A relação entre a taxa e a tensão de cisalhamento define os comportamentos reológicos fundamentais encontrados para os fluidos. Na Figura 9, adaptado de Oliveira et al. (2000) são ilustrados os comportamentos mais comuns, que são divididos em dois blocos: os que tem e os que não tem tensão de escoamento, isto é, uma tensão mínima necessária para o início do fluxo.

Figura 9: Comportamentos reológicos básicos em suspensões. Adaptado de Oliveira et al. (2000)

Se a tensão é proporcional à taxa de cisalhamento – ou seja, se a viscosidade é constante o fluido é newtoniano. Quando essa proporcionalidade existe, mas o fluxo somente se inicia com uma tensão mínima (τ_0), temos o modelo de Bingham,

No entanto, em muitas situações a tensão na suspensão não é proporcional à taxa de cisalhamento. A diferenciação do comportamento das suspensões ocorre pela evolução da tensão com o aumento da taxa: se a tensão aumentar de forma mais intensa que a taxa diz-se que o fluido é dilatante, enquanto se a tensão diminuir com o aumento da taxa, o fluido é pseudoplástico (OLIVEIRA et al., 2000).

Na construção civil, são utilizados diversos ensaios simples para avaliação da fluidez dos diversos materiais cimentícios. No caso de pastas, o cone de Mash e mini-slump; para argamassas, a mesa de consistência, dropping-ball, cone de penetração e Vane Test; para concretos, o slump test; dentre outros.

Entretanto, trata-se de ensaios que só permitem a mensuração indireta dos parâmetros fundamentais da reologia, viscosidade e tensão de escoamento. Além disso, como não podem

medir os parâmetros sob diversas condições de cisalhamento, são denominados de ensaios monoponto (CARDOSO; PILEGGI; JOHN, 2005).

Aproveitando-se do surgimento e evolução dos reômetros, outras formas de medir os parâmetros reológicos foram pensadas para superar essa dificuldade. Por exemplo, aplicando-se diversas taxas de cisalhamento a determinado material, é possível avaliar suas propriedades reológicas sob diversas condições de cisalhamento, tipo de ensaio denominado como ensaios multiponto (BETIOLI et al., 2009).

As principais geometrias utilizadas nos reômetros comerciais são derivadas do modelo reológico de placas paralelas de Isaac Newton. Dentre elas, existe a de cilindros concêntricos, que é adequado para o ensaio de fluidos de baixas viscosidades, sendo o mais preciso para a medição da tensão de escoamento. Em situação de altas taxas de cisalhamento ($>10^4 \text{s}^{-1}$), condição adequada para a medição da viscosidade, utiliza-se a geometria de cone-placa, sendo a configuração preferencial aquela com 1° de ângulo de cone. Entretanto, esta configuração fornece resultados menos precisos que o de cilindros concêntricos e em altas taxas de cisalhamento o controle da temperatura é prejudicado pela fricção entre as partículas e a geometria.

Uma alternativa ao sistema de cone-placa, sobretudo para suspensões com maior presença de particulados tais como de suspensões cimentícias, é o placa-placa. Nele, a quantidade de material utilizada é maior que na geometria cone-placa, embora seja menor que na dos cilindros concêntricos. Permite testes com baixas taxas de cisalhamento e é usado para medidas de elasticidade de fluidos visco-elásticos que apresentam altos valores de tensão de escoamento (SCHRAMM, 2006).

Utilizando-se dessa geometria e de ensaios de fluxo, as características reológicas da pasta cimentícia (tensão de escoamento e viscosidade plástica) podem ser obtidas. Nesses ensaios, a taxa de cisalhamento é variada, enquanto o reômetro mede a evolução da tensão de cisalhamento da pasta. Existem diversos modelos matemáticos de ajuste dos dados obtidos, conforme equações presentes na Tabela 2 (BANFILL, 2006; NEHDI; RAHMAN, 2004):

Tabela 2: Equações de modelos reológicos para obtenção das características fundamentais de suspensões cimentícias

Parâmetros reológicos	Modelo	Equação
Tensão de escoamento (τ_0)	Hershel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + a\gamma^b$
	Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu\gamma$
Tensão de escoamento (τ_0) e viscosidade plástica (μ)	Yahia e Khayat	$\tau = \tau_0 + 2\sqrt{\tau_0\mu\gamma}e^{-a\gamma}$
	Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu\gamma}$
	Vom Berg	$\tau = \tau_0 + a \sinh^{-1}(b\gamma)$

Aplicando-se os modelos anteriores aos resultados dos ensaios de fluxo de uma suspensão cimentícia genérica, obtém os ajustes apresentados na Figura 10. Para cada modelo, também é ilustrado o coeficiente de correlação (R^2) entre o experimental e o calculado.

Figura 10: Aplicação dos modelos reológicos apresentados na Tabela 2 para uma suspensão cimentícia genérica. Fonte: autor

A aplicação do modelo de Bingham, que pressupõe que a tensão de cisalhamento na pasta é proporcional à taxa aplicada, embora tenha um bom coeficiente de correlação (96%), é menos ajustada à curva de fluxo que os outros modelos. Assim, a utilização desse modelo para pastas

cimentícias deve ser evitada, sobretudo por causa das incongruências com relação ao valor de tensão de escoamento (PAPO, 1988).

4.2.1 Tensão de escoamento

A tensão de escoamento correspondente à tensão com energia suficiente para a quebra da estrutura da suspensão, cuja força depende das interações coloidais e de contato entre as partículas. A magnitude dessas forças é relacionada principalmente ao teor de sólidos e à natureza das partículas (morfologia e finura das partículas, além de suas propriedades químicas de superfície) (ROUSSEL et al., 2010).

O comportamento reológico de uma suspensão tem importantes implicações práticas sobre diversas aplicações industriais, tais como: indústria de cerâmica (moldagem e filtração), tintas, cosmética e farmacêutica. Assim, a predição da intensidade da tensão de escoamento, além da indicação dos fatores que afetam esse parâmetro, tem importante aplicação prática, com a utilização de modelos sendo fundamental.

A tensão de escoamento de suspensões foi modelada pelo estudo de Potanin e Russel (1996), com bons resultados quando aplicado em suspensões de alumina com baixas concentrações de sólidos. Este modelo se baseia na reprodução da microestrutura da suspensão após aglomeração coloidal das partículas, formando uma rede fractal. Logo após, por meio da aplicação de equações constitutivas, a tensão de escoamento de cada suspensão pôde ser deduzida.

No entanto, pastas cimentícias geralmente apresentam teores de sólidos mais elevados que os que apresentaram bons resultados neste modelo ($\phi = 0,15$). Assim, deve-se buscar modelos que levem em conta o teor de sólidos da suspensão, como o elaborado por Channell e Zukoski (1997). Nele, a tensão de escoamento das suspensões de alumina foi determinada como função de potência com relação ao teor de sólidos. No entanto, em nenhum desses modelos é considerado de maneira específica as forças de interação entre as partículas, tampouco a interação sólido-suspensão.

Existem diversos tipos de interações entre as partículas de uma suspensão cimentícia, sendo que as principais são as forças de van der Waals (FLATT, 2004) e as forças eletrostáticas de superfície (FLATT; BOWEN, 2003). Essas forças, sem a ação de agentes dispersantes, tendem a favorecer a aglomeração entre as partículas, mesmo nos primeiros instantes de hidratação (ZINGG et al., 2008).

Em alguns estudos, a consideração das forças entre as partículas foi capaz de descrever de maneira qualitativa o comportamento reológico de suspensões de alumina, muito embora os valores de tensão de escoamento calculados não tenham se alinhado com os experimentais de forma satisfatória (BERGSTROM; SCHILLING; AKSAY, 1992; FRANKS et al., 2000).

Essa divergência ocorre porque nesses trabalhos não foi levado em conta os diferentes tamanhos das partículas, sendo que, geralmente, as interações interparticulares são normalizadas por um diâmetro médio do particulado. Um modelo que considera as diferentes distribuições granulométricas, como também o teor de sólidos, o máximo empacotamento, as forças interparticulares, além da sua aglomeração – descrita a partir da percolação – é o desenvolvido por Flatt e Bowen (2006), chamado de YODEL (Yield MODEL).

No entanto, dois parâmetros do modelo YODEL ainda são variáveis:

- O máximo empacotamento, que pode ser obtido através do modelo de Westman e Hugill (1930), como também o teor de sólidos após a suspensão formar uma estrutura a partir da percolação das partículas;
- Mínima distância de separação entre as partículas durante o escoamento.

No YODEL é possível a incorporação de diversas frações k no cálculo das forças interparticulares, cujo valor é calculado pela equação (7) e a calculada a seguir:

$$F_{\sigma,\Delta} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \phi_k \sum_{l=1}^m S_{a,l} \frac{A_s}{A_c} \frac{\Delta v_{k,l}}{b_k^3} g_{k,l} \quad (7)$$

Onde: ϕ_k é o teor de sólidos da fração k e $\Delta v_{k,l}$ representa o aumento de volume pela percolação de duas partículas de raio k e l . O parâmetro $S_{a,l}$ é a fração da área superficial de uma partícula de tamanho a_l , cujo cálculo é realizado conforme equação (8) é a seguinte:

$$S_{a,l} = \frac{\phi_k / b_l}{\sum_{i=1}^m \phi_i / b_i} \quad (8)$$

Onde o fator b é normalizada pelo raio médio da distribuição ($R_{v,50}$). É preciso ressaltar que a área específica relacionada a esse fator considera que todas as partículas são perfeitamente esféricas, além de não ter rugosidade em sua superfície tampouco porosidade em seu interior. Os outros parâmetros da equação (7) referem-se ao modo como as frações subsequentes se aglomeram. As equações correspondentes estão a seguir:

$$\frac{A_s}{A_c} = \frac{2(b_l + b_k)}{b_k + b_l - \sqrt{b_k(b_k + 2b_l)}} \quad (9)$$

$$g_{k,l} = 2 \frac{\tilde{b}}{(b_k^2 + b_l^2)} \quad (10)$$

Onde: $\tilde{b}$ é a média harmônica entre dois raios subsequentes normalizados por $R_{v,50}$. Calculando-se a força interparticular com a equação (7) a partir das propriedades geométricas das partículas e do teor de sólidos, pode-se obter a tensão de escoamento da suspensão pela equação (11) a seguir:

$$\tau = m_1 \frac{\phi(\phi - \phi_0)^2}{\phi_{max}(\phi_{max} - \phi)} \quad (11)$$

Sendo que ϕ_{max} é o teor de sólidos no empacotamento máximo, ϕ é o teor de sólido da suspensão e ϕ_0 é a diferença entre o teor de sólidos após percolação (calculada pela diferença de volume $\Delta v_{k,l}$) e o ϕ_{max} .

O fator m_1 engloba tanto aspectos da interface sólido-meio como também a distância mínima entre as partículas antes do escoamento, conforme mostrado na equação (12). Por sua vez, esses fatores são relacionados pelo G_{max} , que está disposta na equação (13) abaixo.

$$m_1 = \frac{1,8}{\pi^4} \left(\frac{G_{max}}{R_{v,50}} \right) F_{\sigma,\Delta} \quad (12)$$

$$G_{max} \cong \frac{A_0}{12H^2} \quad (13)$$

Onde A_0 é a constante de Hamaker, que indica a intensidades das forças de van der Waals em uma suspensão de determinado mineral, e H é a distância mínima entre as partículas na condição de aglomeração máxima da suspensão antes do escoamento.

Todas as equações anteriores são deduzidas considerando-se as partículas em questão perfeitamente esféricas. O YODEL pode modelar o comportamento de suspensões com partículas de morfologias irregulares quando é incluído o raio de curvatura no ponto de contato entre as partículas (a^*). Em suspensões de alumina o raio de curvatura é da ordem de 20 nm, enquanto em suspensões cimentícias, dado o caráter mais esférico das partículas, é da ordem de 500 nm (ROUSSEL et al., 2010).

O modelo YODEL, conforme apresentado anteriormente, foi testado experimentalmente em suspensões de alumina com distribuição granulométrica monomodal (FLATT; BOWEN, 2006). Em trabalho posterior (FLATT; BOWEN, 2007), foi verificado em suspensões multimodais também de alumina que a aplicação de um modelo de empacotamento máximo superestimou a tensão de escoamento calculada. No entanto, a utilização do modelo de empacotamento CPM (*Compressive packing model*) desenvolvido por de Larrard (1999) trouxe boas correlações do calculado com o experimental.

Propriamente com relação a suspensões cimentícias, o YODEL foi aplicado no estudo de Perrot et al. (2012), no qual também foram correlacionados a tensão de escoamento e a segregação de fase das pastas. Foi verificado que os valores calculados de tensão de escoamento têm relação com a quantidade de aditivo dispersante adsorvido na superfície das partículas e que a estrutura percolada é em parte responsável pela estabilidade de uma suspensão cimentícia.

Entretanto, neste estudo foi ignorada qualquer alteração na suspensão causada pelo processo de hidratação. Em contrapartida, no trabalho de Lecompte e Perrot (2017) - que trata do aumento da tensão de escoamento de forma não-linear em materiais cimentícios após o tempo de pega - foi considerado que o diâmetro das partículas aumenta com o respectivo grau de hidratação. Assim, à medida que a hidratação avança, ocorre uma intensificação das tensões na microestrutura percolada do material. Esse aumento da tensão interna causa um aumento não-linear da tensão de escoamento, cujos valores foram bem descritos pelo modelo YODEL.

4.2.2 Viscosidade

Pode-se definir viscosidade 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). Trata-se da mais importante característica reológica de um fluido, traduzindo a força de coesão entre as moléculas (STREET; WATTERS; VENNARD, 1996).

A viscosidade de uma suspensão depende fundamentalmente da distância de separação entre as partículas que o constituem. Esta distância, por sua vez, é influenciada pela água que ocupa a região entre as partículas. Quanto maior essa distância, mais fluida é a suspensão (ORTEGA; PILEGGI; PANDOLFELLI, 1999).

Uma alternativa para diminuir a quantidade de água necessária para a separação das partículas é melhorar o seu empacotamento para que elas ocupem o menor espaço possível. Empacotamento pode ser definido como a seleção do tamanho, da forma, da morfologia e da

proporção adequada dos materiais particulados para que os vazios entre eles sejam ocupados de maneira otimizada.

Uma maneira de quantificar o empacotamento das partículas é através do IPS (*Interparticle Separation Distance*), parâmetro pelo qual se obtêm a distância de separação das partículas em uma dispersão supondo que não haja aglomerados, cuja fórmula está representada na equação (14).

$$IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{V_s} - \frac{1}{1 - P_{of}} \right] \quad (14)$$

onde: IPS é a distância de separação entre as partículas (μm), VSA é a área superficial volumétrica (m^2/cm^3) calculada a partir da média ponderada das área superficiais específicas das partículas da dispersão (m^2/g), V_s é a fração de sólidos na dispersão e P_{of} é a fração de poros do sistema, valor obtido ao se supor que as partículas estão em condição de máximo empacotamento. A distância de separação interparticular influencia diretamente as características reológicas das suspensões, sendo que quanto maior o IPS, menor a viscosidade (OLIVEIRA et al., 2000).

A predição da viscosidade de uma suspensão é essencial para o controle das diversas técnicas de processamento na indústria cerâmica. Na literatura, a maior parte dos modelos descreve a viscosidade como uma função da concentração de sólidos da dispersão obtidos a partir de fatores de empacotamento (KRIEGER; DOUGHERTY, 1959; QUEMADA, 1977). No entanto, todos esses modelos são ajustados por parâmetros experimentais. Embora tenha havido extrapolações dos modelos para maiores teores de sólidos após o emprego de empacotamentos mais sofisticados (DÖRR; SADIKI; MEHDIZADEH, 2013), com esses modelos não é possível o cálculo da viscosidade a partir somente das propriedades das partículas.

Uma alternativa é considerar os valores de IPS e relacioná-los com os de viscosidade das suspensões. São possíveis duas observações quando é aplicado esse tratamento em suspensões de alumina com diferentes diâmetros médios (máximo de $55 \mu\text{m}$) (AGARWALA; PATTERSON; CLARK, 1992):

- Em suspensões com IPS acima de $65 \mu\text{m}$, os valores de viscosidade aparente convergem para um único valor, independentemente do diâmetro médio;
- Para valores de IPS abaixo de $65 \mu\text{m}$, quando os valores de IPS foram iguais, a viscosidade aparente é maior nas suspensões com diâmetro médio maiores.

Esse último efeito se deve à falta de espaço para a movimentação das partículas em suspensões onde o seu tamanho médio tem relevância perante a distância entre elas (IPS), promovendo assim maior número de contatos. Já quando o IPS é maior que 65 μm , como o diâmetro médio máximo é de 55 μm , a viscosidade converge para um único valor porque o espaço entre as partículas é suficientemente grande para a sua movimentação.

Para considerar o efeito do contato das partículas, é necessário estabelecer em que medida as partículas interferem na movimentação umas das outras. Uma estimativa razoável é que a movimentação de uma determinada partícula somente é afetada por partículas no máximo 10 vezes maiores e no mínimo 10 vezes menores que ela (FUNK; DINGER, 1994).

Esse pressuposto, em conjunto com a ideia de que a viscosidade de uma suspensão pode ser modelada como a combinação das viscosidades de suspensões unimodais, descrito por Farris (1968), foi utilizado para estabelecer a viscosidade de suspensões bimodais de alumina (PILEGGI; STUART; PANDOLFELLI, 2000) e de suspensões cimentícias com diferentes proporções de filler calcário como substituição (DAMINELI et al., 2016). Este modelo foi denominado de modelo de interferência, e, nos dois casos, apresentou boa convergência com os dados experimentais.

Em cada um dos casos, foram calculadas subsuspensões em torno de determinados diâmetros (0.25, 0.5, 1.0, 2.37, 5.63, 11.25, 22.5, 45, 75 e 125 μm) incluindo nas respectivas granulometrias efetivas as partículas dentro de uma faixa (mínimo de 10 vezes menor e máximo de 10 vezes maior do que os diâmetros citados). Em seguida, foram calculados, para cada uma dessas subsuspensões, os respectivos volumes de sólidos (V_s), porosidade de empacotamento (P_{of}), densidade e área superficial volumétrica (VSA na sigla em inglês).

Com base nesses parâmetros e na equação (14) anterior, é possível calcular o IPS de cada subsuspensão, cujo valor tem relação com a probabilidade de uma maior dissipação de energia devido a colisões entre as partículas. No entanto, além da questão espacial, a dissipação de energia também tem relação com a mobilidade das partículas, conforme estabelecido pela lei de Stokes (RHODES, 2008) a seguir:

$$d_0 = v_0 \cdot D_p^2 \cdot \frac{\rho_s}{18\eta_f} \quad (15)$$

Onde: d_0 é a distância percorrida pela partícula até o repouso (μm), v_0 é a velocidade inicial da partícula (μm), D_p = diâmetro médio das partículas (μm), ρ_s = densidade dos sólidos (g/cm^3) e

η_f = viscosidade dinâmica do líquido (g/μm.s). Quanto maior a distância percorrida pelas partículas, maior a probabilidade de contato entre elas. Por sua vez, observando a equação (15), temos que as partículas percorrem uma maior distância quando possuem maior diâmetro médio (D_p) ou quando se movem em um líquido menos viscoso.

Normalizando essa distância percorrida pela distância média entre as partículas (IPS) e considerando que a viscosidade da solução é muito semelhante nas suspensões cimentícias, pode-se calcular a interferência natural de cada subsuspensão, conforme equação (16) a seguir:

$$INT_n = \frac{D_p^2}{IPS} \frac{\rho_s}{18\eta_f} \quad (16)$$

No estudo de Damineli et al. (2016), foi aplicada a equação (16) em cada subsuspensão, ponderadas pelo teor de cada fração em volume, e correlacionadas com a viscosidade obtida a partir do modelo de Casson. Foi verificada uma relação linear entre esses dois parâmetros em diferentes grupos de pastas, diferenciadas segundo o tipo de material (puros ou combinados) e pelo teor de sólidos.

A aplicação de um parâmetro experimental de dissipação de energia (H), com uma relação exponencial com o teor de sólidos, levou a uma correlação linear entre a interferência natural e a viscosidade, fazendo com seja possível prever a viscosidade de uma pasta somente a partir das propriedades fundamentais das partículas que o constituem.

4.3 Enrijecimento de suspensões cimentícias

A reação de hidratação leva à formação de uma rede de hidratos que garantem o ganho de consistência do material – por isso que se diz também que o cimento é um ligante hidráulico (TAYLOR, 1997).

De acordo com Fourmentin et al. (2015), existem quatro estágios da consolidação de uma pasta cimentícia ao longo da hidratação:

- Estágio inicial, quando todas as partículas estão dispersas (Figura 11 (a));
- Os grãos de cimento entram em contato com outros e se aglomeram sob ação das forças de atração (JIANG; MUTIN; NONAT, 1995) (Figura 11 (b));
- Início da rigidificação da estrutura vinculada à precipitação de hidratos na região de contato entre as partículas (Figura 11 (c));

- Grande aumento da rigidificação causada pela diminuição da porosidade e aumento da superfície de contato entre as partículas após precipitação dos hidratos (Figura 11 (d));

Figura 11: Estágios da evolução da estrutura da pasta ao longo da hidratação: (a) partículas dispersas, (b) contato entre as partículas pelas interações coloidais, (c) formação de hidratos no contato entre as partículas e (d) precipitação de hidratos no espaço entre as partículas. Adaptado de Fourmertain et al. (2015).

A correlação entre o processo de hidratação do cimento e de sua aglomeração pode ser exposto da seguinte maneira: nas fases de dissolução e indução, anteriores à pega, as forças de atração e repulsão de origem eletrostática geram floculação entre as partículas. Neste tipo de aglomeração, a estrutura pode ser desfeita a partir de esforço mecânico (NONAT et al., 1997).

Os aglomerados formados interferem no empacotamento das suspensões e na microestrutura do material. Com isso, são formadas estruturas muito mais heterogêneas e com considerável incidência de defeitos. Os vazios entre as partículas e as estruturas ocas dos aglomerados aumentam a porosidade do material, prejudicando sua densificação e consequentemente sua resistência mecânica (CASTRO; PANDOLFELLI, 2009).

À medida que avança a formação de hidratos, o enrijecimento da pasta é intensificado pela interação entre partículas de C-S-H fortemente carregadas em um meio contendo íons de carga contrária (contra-íons) de cálcio. A forte atração entre as partículas é garantida pelas relações íon-íon, além de uma irrelevante repulsão entrópica. Sua intensidade é maior que a atração causada pelas forças de van der Waals e forças eletrostáticas, que são passíveis de serem rompidas por esforço mecânico (NONAT et al., 1997).

Nas fases posteriores à pega, entre as partículas se estabelece a coagulação, uma aglomeração mais intensa que na floculação que torna impossível a desestruturação da estrutura interna da pasta mediante esforço mecânico. A elevação do consumo de água, tanto pelo molhamento quanto pela própria hidratação, diminui o espaço entre as partículas, intensificando ainda mais a coagulação (BETIOLI, 2007).

As propriedades viscoelásticas dos fluidos pode ser acompanhada pela deformação elástica decorrente de esforços de pequenas amplitudes que evitam o escoamento do material

(SCHRAMM, 2006). A equação constitutiva da suspensão, após aplicação de uma deformação sinusoidal, é expressa pela equação (17).

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin wt \quad (17)$$

onde w é a velocidade angular, t é o tempo e γ_0 é a deformação máxima. Então, a tensão que é obtida é expressa pela seguinte forma na equação (18).

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin (wt + \delta) \quad (18)$$

onde w é a velocidade angular, t é o tempo, τ_0 é a tensão de escoamento e δ é a fase angular que representa o lapso entre a deformação aplicada e a tensão medida. Para manter o teste dentro de condições visco-elásticas, a tensão medida deve ser menor que a tensão de escoamento. Então, a estrutura da suspensão permanece íntegra durante o ensaio, permitindo que o resultado seja contínuo. Essa condição é assegurada pela ordem da deformação (10^{-4}), que não permite que a suspensão alcance a tensão de escoamento, independentemente da relação água/cimento da pasta (STRUBLE; SCHULTZ, 1993).

A razão entre a tensão medida e a deformação imposta é o módulo complexo que é representado pela equação (19).

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (19)$$

Esse valor pode ser dividido em duas componentes: a componente elástica (equação (20)) é chamada de módulo de armazenamento e a componente viscosa (equação (21)) é chamada de módulo de cisalhamento.

$$G' = G^* \cdot \cos \delta \quad (20)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta \quad (21)$$

Evidentemente, se ($\delta = 0$), a componente elástica é máxima, a componente viscosa é nula e a suspensão tem um comportamento típico de sólido. Analogamente, quando $\delta = 90^\circ$, a componente elástica é nula, a componente plástica é máxima e a suspensão tem um comportamento típico de um fluido newtoniano. No caso de suspensões cimentícias, que apresentam comportamento visco-elástico, os valores de δ obtidos são intermediários ($0 < \delta < 90^\circ$).

Como a tensão obtida é menor que a tensão de escoamento do material, a pasta é analisada como um sólido visco-elástico com $G^* \approx G'$. Assim, quando a deformação é aplicada, parte da energia é recuperada e é convertida em tensão. À medida que a consolidação da pasta se desenvolve – por causa da aglomeração das partículas e da formação dos hidratos -, essa conversão é dificultada. Então, o monitoramento de G' é útil na avaliação da aglomeração da suspensão ao decorrer do tempo, além de indicar indiretamente a evolução da tensão de escoamento (SAAK; JENNINGS; SHAH, 2001).

Embora o maior incremento no módulo elástico (G') seja no período de aceleração devido à mais intensa formação de hidratos, a sua evolução tem relevância já nos primeiros minutos após a mistura, por causa das interações coloidais entre as partículas, como também durante o período de indução (BELLOTTO, 2013; BETIOLI, 2007; NACHBAUR et al., 2001).

5 PLANO DE TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi buscar um entendimento fundamental sobre as propriedades de pastas cimentícias após a pré-hidratação do ligante em suspensão. Posteriormente à caracterização do cimento anidro, foi definido o método de pré-hidratação, sendo que esse pré-hidratado foi também caracterizado. Após adição do cimento anidro, foi possível avaliar a cinética de hidratação e as características reológicas da pasta, tanto após a mistura quanto ao longo das primeiras horas de hidratação. A paralisação da hidratação ao decorrer das primeiras idades de hidratação, instante no qual sua matriz é formada, permitiu a avaliação das propriedades físicas e químicas da pasta nesse período.

A sequência de etapas deste trabalho consta no fluxograma da Figura 12. Nos itens a seguir, cada uma dessas etapas será detalhada.

Figura 12: Fluxograma das etapas deste trabalho

5.1 Seleção do cimento

Neste estudo foi utilizado cimento Portland do tipo CPV, marca Nacional, normatizado pela norma ABNT NBR 5733 - Cimento Portland de alta resistência inicial (ABNT, 1991). O cimento utilizado é do mesmo lote de fabricação e foi homogeneizado para garantir as mesmas propriedades durante todo o estudo.

Este tipo de cimento foi escolhido porque é o mais puro comercializado no Brasil, o que o torna adequado para estudos que buscam analisar o comportamento básico da hidratação do cimento Portland.

5.2 Pré-hidratação do ligante

A escolha do método de pré-hidratação foi baseada no processo Hatschek, principal método de fabricação de fibrocimento. Neste método, a utilização de ligante pré-hidratado é uma prática comum, pois os resíduos gerados pelo corte das mantas antes da moldagem são reaproveitados. Como a geração de resíduos não é contínua, a relação água/cimento do ligante pré-hidratado reaproveitado é variável, bem como a duração da pré-hidratação e a quantidade de pré-hidratado no produto final. No entanto, como não existem trabalhos na literatura que os estabeleçam, neste trabalho estes critérios (relação a/c do pré-hidratado, tempo de pré-hidratação e teor de pré-hidratado) serão variados para se entender seu efeito sobre as propriedades de suspensões de cimento Portland.

O processo de pré-hidratação ao longo de todo o estudo foi realizado em um recipiente metálico com o objetivo de não deixar partículas adsorvidas em sua parede. O cimento a ser pré-hidratado foi adicionado à água e permaneceu em repouso por meio minuto para adequado molhamento das partículas. Logo após, a mistura da suspensão ocorreu um misturador IKA Labortechnik RW 20, a 1000 rpm, durante 1 minuto.

A análise do efeito da pré-hidratação sobre as propriedades das pastas exigiu que o pré-hidratado fosse caracterizado do mesmo modo que o cimento anidro. Deste modo, foi realizada a paralisação da hidratação das suspensões com relação água/cimento 1, 2 e 5 após um período de pré-hidratação de 4 horas. O método utilizado foi o *freeze-drying*, que consiste no congelamento da água da suspensão com a posterior transformação da água congelada do estado sólido diretamente para o estado gasoso (sublimação). Dada a elevada diluição das suspensões, antes do congelamento a água em excesso foi retirada após decantação das partículas, facilitando assim o processo de sublimação.

A mencionada escolha do método de paralisação de hidratação, das respectivas relações água/cimento e do período de pré-hidratação serão esclarecidas ao longo do trabalho.

5.3 Caracterização do anidro e do pré-hidratado

A seguir estão descritas as técnicas utilizadas para a caracterização física e química tanto do cimento anidro quanto dos pré-hidratados, com as particularidades inerentes a esses dois tipos de caracterização.

5.3.1 Distribuição granulométrica a laser

A distribuição granulométrica dos materiais foi quantificada em um granulômetro a laser Helos KR, Sympatec, com intervalo de análise é de 0,1 a 350 μm , ilustrado na Figura 13. Esta técnica se fundamenta na dispersão do laser em meio aquoso, onde ocorrem três fenômenos: reflexão (retorno da luz ao atingir anteparo), refração (desvio da luz ao atravessar dois meios com diferentes velocidades de propagação) e difração (desvio da luz após passagem próxima a um anteparo) (CYR; TAGNIT-HAMOU, 2001). No equipamento citado, a lente detecta o desvio do laser por difração ao atingir a borda das partículas, permitindo a medida do tamanho das partículas.

Figura 13 - Granulômetro a laser Helos KR, Sympatec

Nos testes para o cimento anidro, foram coletadas três amostras e, para cada uma delas, foram executadas três medidas de 10 segundos precedidas pela ação de ultrassom durante 2 minutos. Foi utilizada água como solvente, uma vez que devido à rapidez da totalidade do ensaio (menos de 5 minutos) não ocorrem alterações morfológicas relevantes na análise.

A quantidade de pó introduzida foi ajustada de modo que, durante as medidas, a opacidade da lente durante a medida ficasse em torno de 10%, sendo que para o cimento anidro este valor foi igual a 200mg. O pó foi previamente disperso com uma quantidade fixa de água (50mL) em um recipiente de metal utilizando-se um misturador IKA Labortechnik RW 20, a 1000 rpm, durante 1 minuto.

Para a distribuição granulométrica dos pré-hidratados, após o período de pré-hidratação (4 horas) a suspensão foi dispersa novamente da mesma maneira que a citada no item 5.2 a fim de retirar uma alíquota representativa da relação água/cimento original, segundo as massas presentes na Tabela 3. A massa de amostra foi maior que para a análise do cimento anidro, uma

vez que quanto maior a relação água/cimento, maior a densificação da pasta e, consequentemente, menor a quantidade de material necessária para o ensaio. Após a coleta da alíquota, a amostra foi adicionada ao equipamento, sendo a partir desse ponto, a metodologia de análise igual à utilizada para o cimento anidro.

Tabela 3: Quantidade de suspensão com pré-hidratado adicionada ao equipamento durante ensaio de distribuição granulométrica

Relação água/cimento do pré-hidratado	Quantidade de amostra para a granulometria (mg)
a/c 1	300
a/c 2	400
a/c 5	600

5.3.2 Densidade real

A densidade real do cimento anidro e dos pré-hidratados foi determinada por picnometria de adsorção de gás He em um equipamento Multipycnometer – Quantachrome Instruments MVP 5DC mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Picnômetro de gás Hélio (He) Multipycnometer MVP 5DC, Quantachrome Instruments

Neste método, o volume real ocupado pelo sólido é obtido através da diferença de pressão entre duas câmaras, sendo uma de referência, previamente calibrada, e uma câmara contendo o material.

Utilizando-se a lei universal dos gases e admitindo-se comportamento ideal do gás He, é possível obter o volume real do material. Como a massa é conhecida, calcula-se a densidade real pela relação massa/volume.

Para o cimento anidro, foram retiradas três amostras com aproximadamente 150 gramas, sendo que para cada amostra foram realizadas 5 medidas a fim de se obter o menor desvio padrão possível. Com relação ao cimento pré-hidratado, toda a amostra com a hidratação paralisada (cerca de 10 gramas) foi utilizada para o ensaio, sendo que as mesmas 5 medidas foram executadas.

5.3.3 Área superficial específica – BET

A área superficial específica foi obtida a partir da adsorção de nitrogênio (N₂) na superfície da amostra sólida conforme o método de BET, desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), em um equipamento Belsorp Max, Bel Japan, ilustrado na Figura 15 (a).

Figura 15 - Equipamentos (a) Belsorp Max, Bel Japan para a análise BET e (b) BELPREP-vacII, Bel Japan para preparação de amostras

O ensaio ocorre na temperatura de condensação do gás (p_0) utilizado – no caso do nitrogênio, -196°C. Assim, impondo-se diversas pressões e considerando-se que a adsorção das moléculas é multi camada, temos que a equação que governa o fenômeno é a seguinte equação (22):

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_a c} + \frac{c-1}{V_a c} \times \frac{p}{p_0}, \text{ com } c \approx e^{\frac{E_{ads} - E_{cond}}{RT}} \quad (22)$$

sendo p e V a pressão e o volume de gás exercido pelo equipamento e c um parâmetro relacionado com o calor de adsorção do gás.

Considerando-se que $\frac{p}{V(p_0-p)} = y$, $\frac{1}{V_{ac}} = a$, $\frac{c-1}{V_{ac}} = \alpha$ e $\frac{p}{p_0} = x$, é possível traçar um gráfico de regressão linear com base nesses parâmetros. A faixa de x ($\frac{p}{p_0}$) utilizada foi de 0,05 a 0,25, uma vez que nesta região o gráfico apresenta-se mais linear. Assim, obtendo-se o valor de α , é possível calcular o valor de V_a . Sabendo-se de antemão a massa da amostra, pode-se então calcular sua área superficial específica.

Contudo, para que o valor obtido tenha representatividade, é necessário que a superfície do material seja pré-tratada de modo que esteja livre de umidade e que partículas adsorvidas de outros gases sejam purgadas.

As amostras foram pré-tratadas em um equipamento BELPREP-vacII, Bel Japan, representado na Figura 15 (b). Conforme recomendado por MANTELLATO, PALACIOS e FLATT (2015), devido à possível desidratação da gipsita, tanto o cimento anidro quanto o pré-hidratado foram submetidos a pré-tratamento a 40°C durante 16 horas sob pressão de vácuo a 10^{-2} µmHg.

5.3.4 *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica do cimento anidro e do pré-hidratado foi realizada em uma termobalança Netzsch, Libra 209 F1 ilustrado na Figura 16. O cadinho utilizado foi de alumina com 100 mg. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C por minuto, chegando até aos 1000°C, sob atmosfera de N₂.

Figura 16 - Termobalança Netzsch, Libra 209 F1

5.3.5 *Difratometria de raios X*

A composição mineralógica do cimento e do cimento pré-hidratado foi avaliada em um equipamento X'Pert, Philips, ilustrado na Figura 17. A análise foi feita sob os seguintes

parâmetros: tubo de radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,5404 \text{ \AA}$), passo de $0,02^\circ$ a cada 200 segundos, no intervalo de $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$, onde estão as principais fases do cimento.

Figura 17 - Difratorômetro X'Pert, Philips

5.3.6 Fluorescência de raios X

O ensaio de fluorescência de raio-X para a análise da composição química via seca foi realizada somente do cimento anidro, diferentemente das caracterizações anteriores. Foi avaliada em um equipamento Axios Advanced, Panalytical, modelo Minipal Cement, ilustrado na Figura 18. O ensaio foi realizado seguindo as diretrizes gerais da ISO/FDIS 29581-2:2009 (E) "*Cement – Test Methods – Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence*", com pastilhas fundidas em máquina de fusão marca Claisse modelo M4, utilizando-se fundentes à base de mistura de tetraborato de lítio/metaborato de lítio, com proporção de 1,0g de amostra para 6,75g de fundente. O espectrômetro foi calibrado utilizando-se padrões internos e verificado com padrões NIST 638, IPT 35 e IPT 48. A perda ao fogo apresentada foi a efetuada a 1050°C durante 1h em forno mufla.

Figura 18 - Espectômetro de Fluorescência de Raios-X Axios Advanced, Panalytical, modelo Minipal Cement

5.4 Composições utilizadas neste trabalho

Como já citado no item 5.2, primeiramente foi observado como a variação da relação a/c dos pré-hidratados influenciou em suas propriedades químicas e físicas. A seguir, o cimento anidro foi adicionado nas suspensões de modo que todas as composições chegaram a uma relação água/cimento final de 0,5. Os períodos de pré-hidratação empregados foram de 2, 4 e 6 horas, uma vez que para os teores empregados (5, 10, 25 e 50%), maiores tempos de pré-hidratação inviabilizariam a dispersão das suspensões. A Figura 19 mostra um esquema ilustrativo da metodologia de pré-hidratação utilizada neste trabalho.

A mistura das pastas, após adição do cimento anidro, foi feita em um misturador de alta energia adaptado (Makita RT0700C) por 90 segundos a 10000 rpm. A maior parte dos ensaios deste estudo (cinética de reação e propriedades da pasta no estado fresco) foram executados após este modo de dispersão. Outras metodologias são descritas ao longo deste capítulo em conjunto com os respectivos ensaios.

Figura 19 - Esquema ilustrativo da metodologia de pré-hidratação utilizada neste trabalho

Para avaliar o efeito da relação água/cimento do pré-hidratado sobre a hidratação das composições, essas relações foram variadas para o mesmo teor de cimento pré-hidratado através da adição de parte da água de mistura após o tempo de pré-hidratação, conforme esquema ilustrado na Figura 20 a seguir. Assim, por exemplo, para o teor de 5% de pré-hidratado, enquanto na metodologia anterior a relação a/c é de 10, neste caso a água adicionada durante o período pré-hidratação é menor, fazendo com que a relação a/c da suspensão onde ocorre a pré-hidratação também seja menor (1, 2 e 5). Para garantir a mesma relação a/c ao final do processo, junto com o cimento anidro é adicionada a água restante.

Figura 20 - Esquema ilustrativo da metodologia de pré-hidratação para análise da influência da relação a/c do pré-hidratado sobre as propriedades das composições

Os teores de cimento pré-hidratado de todas as composições, as relações a/c dos pré-hidratados e da pasta final, o tempo de pré-hidratação e as nomenclaturas de todos os sistemas constam na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Sistemas avaliados neste estudo

	Teor de pré-hidratado (%)	Relação a/c- (pré-hidratado)	Relação a/c (final)	Tempo de pré-hidratação (h)	Nomenclatura
Variação da relação a/c do pré-hidratado	-	-	1	-	p-hid 50% - a/c 1
	-	-	2	-	p-hid 25% - a/c 2
	-	-	5	-	p-hid 10% - a/c 5
	-	-	10	-	p-hid 5% - a/c 10
Variação da quantidade de pré-hidratado e do período de pré-hidratação	0	-	0,5	-	Referência
	5	10	0,5	2	5% 2 h
	10	5	0,5		10% 2h
	25	2	0,5		25% 2h
	50	1	0,5		50% 2h
	5	10	0,5	4	5% 4h
	10	5	0,5		10% 4h
	25	2	0,5		25% 4h
	50	1	0,5		50% 4h
	5	10	0,5	6	5% 6h
	10	5	0,5		10% 6h
	25	2	0,5		25% 6h
	50	1	0,5		50% 6h
Variação do a/c do pré-hidratado para o mesmo teor	5	1	0,5	4	5% 4h - a/c 1
		2	0,5		5% 4h - a/c 2
		5	0,5		5% 4h - a/c 5
	10	1	0,5	4	10% 4h - a/c 1
		2	0,5		10% - 4h - a/c 2
	25	1	0,5	4	25% - 4h - a/c 1

5.5 Cinética de reação

A cinética de reação das pastas após adição do cimento anidro foi avaliada por meio de calorimetria de condução isotérmica em um calorímetro TAM Air, TA *Instruments*. Os ensaios duraram 48 horas, realizados em uma temperatura constante de 25°C. Na Figura 21, estão ilustrados tanto o (a) equipamento quanto a (b) ampola utilizados.

Figura 21 - (a) Calorímetro TAM Air, TA Instruments e (b) ambola utilizada nos ensaios de calorimetria

Os ensaios foram realizados nas pastas misturadas conforme descrito no item 5.4. Entretanto, pela dificuldade de verter suspensões diluídas dentro da ampola e manter suas características, nas suspensões com maior relação a/c a mistura ocorreu de forma manual durante 1 minuto na própria ampola de ensaio. Como a diluição nessas suspensões é maior (mínimo de a/c 1), mesmo com esse método diferente de mistura, a energia é suficiente para dispersar as partículas.

5.6 Avaliação no estado fresco

Em todos os ensaios descritos a seguir, foi somente adotado o período de pré-hidratação de 4 horas, diferentemente do que nos ensaios de calorimetria. Tal escolha se justificou pela pouca influência da pré-hidratação de 2 horas sobre a cinética de hidratação das pastas, conforme será ilustrado ao longo do trabalho, e da pouca aplicação prática da pré-hidratação ao longo de 6 horas por ser um período muito longo, sobretudo em suas aplicações industriais – p.ex.: fibrocimento, pré-moldados. A composição com teor de 5% de pré-hidratado e período de pré-hidratação de 4 horas também não será apresentada pelo mesmo motivo de pouca influência sobre a cinética de hidratação.

A consistência da pasta foi avaliada pelo ensaio de mini abatimento (mini-slump) enquanto sua pega, isto é, o instante em que a pasta sofre a transição fluido-sólido, foi obtida pelo ensaio Vicat. Como essas informações são insuficientes para o completo entendimento sobre as suas características reológicas ao longo da hidratação (viscosidade, tensão de escoamento e consolidação da pasta), foram feitos nas pastas ensaios de reometria de fluxo contínuo e oscilatório. Além disso, para entender como a inclusão do pré-hidratado altera as propriedades

físicas das partículas, foram realizados ensaios de granulometria a laser ao decorrer da hidratação.

A seguir são detalhados os métodos e as programações de ensaio usados na obtenção das propriedades citadas.

5.6.1 Mini Abatimento (*mini-slump*)

O método do mini-abatimento foi elaborado por Kantro (1980) e é composto por um molde de acrílico em forma de tronco de cone e uma placa de vidro contendo marcação milimetrada, conforme Figura 22. Ao retirar o molde com a pasta, são medidos dois diâmetros ortogonais e a área de espalhamento é calculada a partir da média dessas duas medidas, valor que indica qual a consistência da pasta.

Figura 22 - Ensaio de mini-abatimento (*mini-slump*)

5.6.2 Ensaio Vicat

O comportamento das composições no estado endurecido, sobretudo a transição líquido-sólido da pasta ao longo do tempo, foi avaliado pelo ensaio Vicat, em que a partir da penetração de uma agulha na pasta em intervalos regulares é possível avaliar o seu tempo de pega de acordo com o Standard Method NM 65: 2003, equivalente ao ASTM C191-13 (ASTM, 2013).

A pasta foi colocada em um recipiente com formato de tronco de cone. O ensaio foi realizado em um equipamento automático, ELE, mostrado na Figura 23 com a penetração da agulha acontecendo a cada 15 minutos. O tempo de pega inicial é equivalente ao tempo em que a agulha para 0,5 mm do fundo do recipiente (SANT; FERRARIS; WEISS, 2008).

Figura 23 - Equipamento automático ELE utilizado para o ensaio Vicat

Nesse trabalho, o Vicat test foi comparado com outras técnicas para relacionar a consolidação com a reação química (calorimetria isotérmica) e com a consolidação física da pasta (reometria oscilatória).

5.6.3 Características reológicas da pasta após a mistura e ao longo da hidratação

Após esses procedimentos, as propriedades reológicas da pasta foram avaliadas em um reômetro AR 550, TA Instruments. Em torno de 2 ml de suspensão foi adicionada no equipamento e comprimida entre duas placas paralelas com uma distância (gap) de 1 mm. A temperatura foi mantida constante em 25°C durante todo o ensaio. Para evitar o escorregamento da amostra durante os testes, utilizou-se uma lixa não absorvente, n°4, fixada tanto na placa inferior quanto na geometria. Na Figura 24 estão apresentados o reômetro e a geometria utilizados neste trabalho.

Figura 24 - Reomêtro AR 550, TA Instruments com o detalhe da geometria placa-placa utilizada para os ensaios de reometria deste estudo

O programa de ensaio utilizado neste estudo está no diagrama na Figura 25 abaixo. Nele, o eixo do tempo de hidratação não está em escala real.

Figura 25: Programa de ensaio de reologia de pasta contendo (a) ciclos de cisalhamento e (b) varredura de tempo

Na primeira parte do programa (Figura 25.a), a pasta sofreu solicitações de fluxo contínuo. Como foram variadas as condições de cisalhamento durante este fluxo, o que o torna um ensaio multiponto, os parâmetros reológicos fundamentais (tensão de escoamento e viscosidade) puderam ser determinados.

Após 10 minutos do início da mistura, a taxa de cisalhamento da pasta foi acelerada de 0 a 500 s^{-1} com uma taxa de variação constante durante 1 minuto, sendo posteriormente desaceleradas de 500 s^{-1} a 0 com a mesma taxa de variação. Posteriormente, o ciclo foi repetido, uma vez que

as medidas obtidas a partir do primeiro ciclo sofrem a influência de eventuais heterogeneidades que a mistura não foi capaz de desfazer.

A obtenção dos parâmetros reológicos assim como a área de histerese das pastas foi feita neste segundo ciclo, pois, ao eliminar estas heterogeneidades, as medidas obtidas são mais representativas das suas características básicas.

A cinética de consolidação da pasta pôde ser avaliada a partir de um ensaio oscilatório. Com frequência de 1 Hz e duração de 4 horas, deformações (strain) de 10^{-4} foram aplicadas à pasta. Adotou-se esta configuração de ensaio visando garantir que todos os testes fossem realizados dentro da região viscoelástica linear e, conseqüentemente, que a estrutura não fosse rompida durante a consolidação (STRUBLE; SCHULTZ, 1993).

5.6.4 Distribuição granulométrica

Assim como para o cimento pré-hidratado e o cimento anidro, a distribuição granulométrica da pasta durante a hidratação foi quantificada em um granulômetro a laser Helos KR, *Sympatec*, com *range* de 0,1 a 350 μm .

Como esta técnica necessita que as partículas estejam dispersas em um meio líquido, a pasta não deve se tornar coesa pela hidratação. Então, durante o período de análise, a pasta foi agitada continuamente com um misturador IKA Labortechnik RW 20, a 1000 rpm.

De modo geral, a metodologia de ensaio é semelhante ao ensaio de granulometria do cimento anidro. Assim, após a pré-hidratação – realizada com processo semelhante às outras partes do estudo – e à adição do cimento anidro foram retiradas alíquotas da mistura nos seguintes tempo de hidratação – 0 (logo após a mistura), 1, 2, 4 horas.

5.7 Paralisação da hidratação da pasta

Durante a hidratação do cimento, a água pode estar presente na suspensão de forma combinada, incorporada aos poros gel ou sob a forma de água capilar (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015), dependendo da interação para a formação dos produtos da reação. A água combinada está ligada quimicamente aos produtos hidratados (cristalinos como a portlandita e etringita e amorfos como entre as camadas de silicato de cálcio hidratado) e só pode ser eliminada a partir de decomposição térmica. Já a água gel está incorporada ao C-S-H gel, principal hidrato do cimento nas primeiras horas de hidratação. Por sua vez, a água capilar não está vinculada a nenhum composto, permanecendo disponível para a hidratação das partículas anidras (MULLER et al., 2013; RIDI et al., 2009).

A avaliação, quantitativa ou qualitativa, dos produtos de reação do cimento exige a paralisação da hidratação nos respectivos períodos de interesse, impedindo a disponibilidade de água para a continuação da reação.

No entanto, o método de paralisação de hidratação não pode ser agressivo a ponto de decompor os compostos químicos formados nem tampouco afetar a microestrutura em formação. Portanto, o método escolhido deve eliminar a água capilar, com mínima alteração na água combinada e incorporada aos poros gel (ZHANG; SCHERER, 2011).

Existem duas classes de métodos para atingir este objetivo: métodos de secagem direta, em que a água é eliminada por evaporação ou sublimação; e métodos que utilizam solventes, geralmente soluções orgânicas utilizadas para substituir a água presente na pasta, interrompendo a hidratação.

Com relação a essa última classe, embora contenha os métodos que menos afetam a microestrutura do material, a literatura aponta que há reação entre determinados solventes com a pasta. Por exemplo, há a interação do metanol com a portlandita, formando compostos que impedem uma medida mais precisa na faixa de temperatura de decomposição dos carbonatos pela termogravimetria (DAY, 1981; TAYLOR; TURNER, 1987).

O método de secagem direta que menos impacta a microestrutura da pasta é o *Freeze drying* (DAY; MARSH, 1988), que consiste no congelamento das amostras em nitrogênio líquido com temperatura de -196°C . O congelamento rápido previne o crescimento de cristais grandes de gelo, que danificariam a microestrutura do material (GALLÉ, 2001; ZHANG; SCHERER, 2011). No entanto, mesmo com bastante cuidado durante a execução do procedimento, ainda se verificam danos à microestrutura, sobretudo pelas tensões decorrentes do congelamento da água incorporada ao C-S-H gel e entre as camadas do C-S-H mais cristalizado. Também ocorrem prejuízos no que se refere à identificação dos hidratos formados, sobretudo etringita (DAY; MARSH, 1988; KOCABA, 2009; ZHANG; SCHERER, 2011).

Vale ressaltar que a dificuldade de identificar a formação dos aluminatos foi superada em estudos mais recentes (DE WEERDT et al., 2011; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016), com a utilização de isopropanol para a substituição da água de amassamento, além de uma segunda troca com éter dietílico para diminuir o ponto de ebulição do solvente e facilitar a secagem da amostra. Entretanto, essa metodologia foi publicada somente após o início deste trabalho, por isso foi utilizado o método *freeze drying* para paralisar a hidratação das pastas.

Após o procedimento de mistura descrita no item 5.4, a pasta foi então disposta em copos de plástico. A cura ocorreu em atmosfera isolada e úmida, em um recipiente contendo água, conforme Figura 26.

Figura 26 - Ilustração da cura da pasta (no interior dos copos de plástico) em atmosfera isolada e úmida, atingida com a presença de um recipiente contendo água

Os congelamentos ocorreram nos seguintes tempos de hidratação: 0 (logo após a mistura), 1, 2, 4, 6, 8 e 12 horas – permitindo a análise da formação da microestrutura da pasta -, além de 24 e 48 horas após a adição do cimento anidro, realizados com a colocação desses copos sobre uma película de N_2 líquido durante 5 minutos, de modo a garantir o completo congelamento da água presente na amostra.

Em todos os procedimentos de paralisação da hidratação descritos anteriormente, foi somente adotado o período de pré-hidratação de 4 horas, diferentemente do que ocorreu nos ensaios de calorimetria. Tal escolha se justificou pela pouca influência da pré-hidratação de 2 horas sobre a cinética de hidratação das pastas, conforme será ilustrado ao longo do trabalho, e da pouca aplicação prática da pré-hidratação de 6 horas por ser um período muito longo. A composição com teor de 5% de pré-hidratado e período de pré-hidratação de 4 horas também não teve sua hidratação paralisada pelo mesmo motivo da pouca influência sobre a cinética de hidratação.

5.8 Avaliação das propriedades físicas e químicas da pasta

Após a paralisação da hidratação por congelamento, os cristais de gelo formados devem ser eliminados da pasta para permitir a avaliação de suas propriedades físicas e químicas.

Neste processo, conhecido como liofilização, ocorre a sublimação do gelo presente na pasta. Deste modo, ao se aquecer o material e mantê-lo sob vácuo, a água contida em seu interior

passa do estado sólido diretamente para o estado gasoso. Como a presença de vácuo altera a termodinâmica da água, esta mudança de fase ocorre a temperaturas menores que 50°C, preservando, assim, da melhor maneira possível a microestrutura da pasta.

Deste modo, as amostras foram liofilizadas por 24 horas em um liofilizador Terroni Fauvel LC 1500, sendo posteriormente acondicionadas em dessecadores sob vácuo para evitar o reinício da hidratação.

Após a liofilização, as amostras foram moídas em um almofariz e passaram por uma peneira malha #200. O material passante – partículas menores que 75 µm – foi utilizado para os ensaios de avaliação das propriedades químicas (difração de raio-X e termogravimetria).

No que se refere ao ensaio BET, as amostras liofilizadas não foram moídas porque senão a área superficial das partículas seria afetada (AYDOĞAN; BENZER, 2011; GHIAVAND; RAMEZANIANPOUR; RAMEZANIANPOUR, 2014). Nos ensaios de densidade real por picnometria também foram utilizadas estas mesmas amostras.

Todos os procedimentos foram semelhantes aos empregados para a caracterização do cimento anidro e do pré-hidratado descritos anteriormente. No que se refere aos ensaios de termogravimetria, a moagem e o peneiramento eliminaram variabilidades quanto à difusão de água e do dióxido de carbono pela estrutura porosa do material, o que deslocaria as perdas de massa obtidas em diferentes amostras. Quanto aos ensaios de DRX, esses procedimentos garantiram a detecção da cristalização dos minerais com mais facilidade.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a caracterização física e química do cimento anidro e dos pré-hidratados, são mostradas diversas cinéticas de hidratação, tanto em relação aos pré-hidratados quanto a diversas composições deste estudo. Posteriormente, para maior detalhamento da influência do pré-hidratado sobre a reação química e a consequente formação de hidratos serão apresentados os resultados obtidos por difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG).

As características reológicas da pasta foram obtidas por reometria rotacional. Esses parâmetros (tensão de escoamento e viscosidade) foram modelados, respectivamente, pelos modelos YODEL (FLATT; BOWEN, 2006) e de interferência de partículas (DAMINELI et al., 2016), considerando as alterações físicas das partículas causadas pela pré-hidratação.

Já as cinéticas de consolidação das pastas ao decorrer da hidratação serão discutidas junto aos resultados de área superficial específica (ASE) e correlacionadas com o tempo de início de pega. Uma análise combinada será realizada entre a intensidade da reação química e os parâmetros de consolidação, de modo a evidenciar qual processo é o principal responsável pela consolidação da pasta ao longo da hidratação: reação de hidratação (processo químico) ou aglomeração das partículas (processo físico).

6.1 Caracterização do cimento anidro pré-hidratado

Na Figura 27 são apresentadas as características físicas (distribuição de tamanho de partículas, área superficial específica e densidade real) do cimento anidro CPV utilizado neste trabalho, como também as características físicas das partículas pré-hidratadas durante 4 horas.

Figura 27 - Distribuição de tamanho das partículas, densidade real e área superficial específica (ASE) do cimento anidro e dos pré-hidratados

Com relação ao CPV, os valores obtidos são similares aos comumente encontrados em literatura, sendo que 90% das partículas do cimento utilizado apresentam diâmetros menores que 30 μ m. Além disso, há pequena diferença entre a distribuição granulométrica do cimento anidro e dos pré-hidratados, sobretudo na faixa próxima do pico principal das curvas (15 μ m), que é relacionada com a diminuição de tamanho das partículas pela dissolução. Em contrapartida, é observada maior presença de partículas na faixa acima de 50 μ m, devido à formação de hidratos na superfície da partícula.

Essa formação de hidratos também é responsável pela maior área superficial específica dos pré-hidratados com relação ao cimento anidro. Essa característica tem importante implicação prática, pois diminui a disponibilidade de água para o afastamento das partículas por necessitar de maior quantidade de água para a molhagem, como também influencia a cinética de hidratação ao disponibilizar mais espaço para a precipitação de novos hidratos.

Em relação à densidade real, os valores obtidos para os pré-hidratados são levemente menores que os do CPV, uma vez que a densidade dos hidratos é significativamente menor que a das fases anidras do cimento. As partículas pré-hidratadas em suspensões mais diluídas, por sua vez, são menos densas porque a hidratação nessas condições diminui a densidade dos hidratos formados (THOMAS; JENNINGS; ALLEN, 2010).

A composição química do cimento anidro CPV é apresentada na Tabela 5. Visando complementar as informações obtidas por análise química e entender o efeito da pré-hidratação sobre as características mineralógicas do cimento, é apresentado na Tabela 6 as fases detectadas na análise. Somente foram identificadas as principais fases do clínquer (alita – C_3S , belita – C_2S , alumianto tricálcico – C_3A e brownmillerita – C_4AF), bem como a principal adição de sulfato ao cimento (gipsita – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e o hidrato (portlandita) mais facilmente identificável por DRX.

Tabela 5 - Composição química do cimento anidro CPV por FRX (%)

Composições	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	SrO	P ₂ O ₅	PF
Teor	2,97	60,8	0,62	<0,10	3,10	19,4	5,68	1,06	0,19	0,22	0,14	4,12

PF – perda ao fogo

Tabela 6: Fase detectadas por DRX no cimento anidro e pré-hidratado

Fase Mineralógica	Composição química	Ficha consultada
Alita	3.CaO.SiO ₂	ICOD 00-042-0551
Belita	2.CaO.SiO ₂	ICOD 01-073-2091
Aluminato tri-cálcico	3.CaO.Al ₂ O ₃	ICOD 00-001-1060
Brownmillerita	4.CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	COD 96-900-3349
Gipsita	CaSO ₄ .2H ₂ O	COD 96-101-0982
Bassanita	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	ICOD 96-901-2210
Portlandita	Ca(OH) ₂	ICOD 01-084-1273

Para facilitar a compreensão das alterações na cristalinidade do cimento após pré-hidratação, é apresentado na Figura 28 os principais picos das fases detectadas nas amostras: aluminato tricálcico – C₃A ($2\theta = 32,7^\circ$), alita ($2\theta = 34,5^\circ$), gipsita – CaSO₄.2H₂O ($2\theta = 11,7^\circ$), bassanita - CaSO₄.0,5H₂O ($2\theta = 14,8^\circ$) e portlandita – Ca(OH)₂ ($2\theta = 18,1^\circ$).

Figura 28 - Difratoograma do cimento anidro e dos pré-hidratados com a indicação das fases mineralógicas encontradas

Os difratogramas indicam que as fases do cimento que dissolvem mais rapidamente na hidratação normal do cimento Portland, alita e C₃A (TAYLOR, 1997), são menos detectadas após a pré-hidratação. Não há diferença de intensidade dos picos entre as amostras porque a pré-hidratação ocorre no mesmo período (4 horas). Também houve um leve aumento na detecção de portlandita, indicando que a saturação da solução e a duração da pré-hidratação não foram suficientes para promover maior cristalização deste hidrato.

Um resultado inesperado é a maior intensidade do pico referente à gipsita nas amostras pré-hidratadas do que no cimento anidro. No entanto, quando analisado em conjunto com a evolução de bassanita (ou hemidrato - CaSO₄·0,5H₂O), foi possível verificar que durante a pré-hidratação parte desse composto é reidratado e se transforma em gipsita. Além disso, como a

bassanita é dissolvida mais rapidamente que a gipsita (BULLARD et al., 2011), quase a totalidade da bassanita é dissolvida na solução de poros, contribuindo para consumo mais rápido de sulfato na reação de hidratação.

Embora as fases não tenham sido quantificadas a partir da Difração de Raio X, por meio de análise termogravimétrica foi possível estimar a decomposição dos compostos carbonáticos e dos produtos hidratados, conforme mostrado na Figura 29, tanto para o cimento anidro CPV quanto para as amostras pré-hidratadas. A quantificação dos compostos da pasta foi realizada a partir das seguintes perdas de massa: água combinada na faixa entre 50 e 350°C, desidratação do hidróxido de cálcio na faixa entre 350°C e 500°C e volatilização do anidrido carbônico do carbonato de cálcio na faixa entre 500°C e 800°C, com os respectivos resultados apresentados na tabela abaixo da figura.

É importante ressaltar que as perdas de massa obtidas nos testes não se referem diretamente aos compostos correspondentes. No entanto, para a faixa da temperatura ambiente até 350°C, a decomposição térmica não é apenas referente à gipsita, mas também dos hidratos formados em função das reações do silicato tricálcico, aluminato e sulfatos. Desta forma, devido à sobreposição dos picos, os resultados apresentados são indicados somente em função da perda de água, sem a aplicação dos fatores de conversão. Para os outros picos, referentes à portlandita e ao carbonato de cálcio, o teor real foi calculado segundo os seguintes procedimentos:

- i. 350°C a 500°C: desidratação do hidróxido de cálcio; o teor de portlandita ($\% \text{Ca(OH)}_2$) é calculado pela porcentagem de perda de massa nessa faixa e pelo fator de conversão com base na seguinte equação:

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \% \text{H}_2\text{O} \times \frac{MM \text{Ca(OH)}_2}{MM \text{H}_2\text{O}} = \% \text{H}_2\text{O} \times \frac{74}{18} = \% \text{H}_2\text{O} \times 4,11 \quad (23)$$

- ii. 500°C a 800°C: volatilização do anidrido carbônico do carbonato de cálcio. O teor de carbonato de cálcio é calculado pela porcentagem de perda de massa nessa faixa de temperatura e pelo fator de conversão do CO_2 a CaCO_3 segundo a seguinte equação:

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{CO}_2 \times \frac{MM \text{CaCO}_3}{MM \text{CO}_2} = \% \text{CO}_2 \times \frac{100}{44} = \% \text{CO}_2 \times 2,27 \quad (24)$$

Figura 29: TG e DTG do cimento anidro CPV e dos cimentos pré-hidratados durante 4 horas

Componente	Água combinada (50-350°C)	Portlandita	Carbonato de cálcio	Massa residual
Cimento Anidro CPV	1,16	1,9	5,14	95,1
p-hid 10% - a/c 5	1,92	1,61	7,01	94,65
p-hid 25% - a/c 2	1,77	1,96	6,49	94,89
p-hid 50% - a/c 1	2,04	2,69	6,98	94,1

Com relação ao cimento anidro, observa-se que os resultados de análise química, mineralógica e de decomposição térmica são complementares e convergentes, visto que foi possível detectar a presença e a quantidade de portlandita, carbonato de cálcio e gipsita. Além disso, foi possível confirmar que o cimento está dentro da conformidade normativa com relação ao teor de carbonato (5%) e com pequena quantidade de hidratos (<2%).

A quantidade de água combinada é maior nas suspensões pré-hidratadas que no cimento anidro. Em relação à portlandita, os teores são semelhantes, sendo levemente maior na suspensão hidratada com menor relação água/cimento, uma vez que a menor diluição facilita a supersaturação da solução e a precipitação desse hidrato. Além do mais, foi detectado um deslocamento do pico de perda de massa da portlandita em função da diluição da suspensão: quanto maior a relação água/cimento, maior a temperatura em que ocorreu a perda de massa, muito provavelmente devido à menor cristalização da portlandita em suspensões menos concentradas (HARUTYUNYAN et al., 2009).

6.2 Cinética de hidratação

Primeiramente, serão apresentados os resultados de fluxo de calor e calor acumulado dos pré-hidratados, de modo a entender o efeito da mudança da relação água/cimento sobre a cinética de reação durante a pré-hidratação.

Em seguida, serão mostradas as calorimetrias das composições para a determinação da influência da quantidade de pré-hidratado e do período de pré-hidratação sobre a cinética de reação após inclusão do cimento anidro.

Com base nos resultados obtidos na calorimetria e na situação prática vivenciada nas diversas indústrias que utilizam ligante pré-hidratado em seus processos, nem todas as formulações foram utilizadas para o restante dos ensaios. Foram então priorizadas as composições com 4 horas de pré-hidratação, uma vez que a pré-hidratação de 2 horas de pré-hidratação teve o menor efeito sobre a reação, enquanto as composições de 6 horas são de difícil aplicação prática. Quanto à quantidade de cimento pré-hidratado, foram priorizadas as composições com maior teor de pré-hidratado (10, 25 e 50%), uma vez que aquela com 5% não apresenta impacto significativo no período de pré-hidratação escolhido (4 horas).

Deste modo, para essas pastas a hidratação foi paralisada em alguns períodos pré-determinados para a identificação mineralógica das fases e dos hidratos por DRX e quantificação dos hidratos e dos carbonatos por TG.

6.2.1 Cinética de reação dos pré-hidratados

Na Figura 30, estão apresentados o fluxo de calor e o calor acumulado obtido por calorimetria isotérmica das suspensões onde o ligante foi pré-hidratado. Todos os resultados foram normalizados pela quantidade de cimento pré-hidratado. Nota-se que, como a pré-hidratação ocorreu com a quantidade total de água das composições, quanto menor a quantidade de pré-hidratado, maior a relação água/cimento. Os erros de a/c foram adotados conforme metodologia descrita no item 5.2.

Figura 30 - Fluxo de calor e calor acumulado das suspensões onde o ligante foi pré-hidratado

As pastas com maior a/c apresentam fluxo de calor máximo cada vez menor, como também menor taxa de reação – representada pela inclinação da curva no período de aceleração –, indicando menor formação de C-S-H e de portlandita. Quanto ao tempo de indução, percebe-se um leve aumento na sua duração nas pastas com pré-hidratado em relação à composição com a/c 0,5.

As duas tendências estão relacionadas com a maior quantidade de água presente nestas pastas, o que dificulta a supersaturação da solução em relação aos íons Ca^{+2} e $\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$. Ao se considerar também o maior afastamento entre as partículas, o resultado é a menor disponibilidade de espaço para a precipitação de hidratos, o que também colabora com a postergação do fim do período de indução.

Em contrapartida, a intensidade da reação nas suspensões mais diluídas após o período de aceleração é maior, uma vez que nesse caso a densificação das pastas é muito deficiente (IOANNIDOU; PELLENQ; GADO, 2014). Desse modo, fica claro como a distância entre as partículas decorrente de diferentes relação a/c pode influenciar a cinética de reação de suspensões cimentícias (BENTZ, 2006; HU; GE; WANG, 2014).

No entanto, foi verificado um comportamento atípico para pastas de cimento Portland nas suspensões mais diluídas - a/c 5 e 10. Enquanto as outras composições ainda estavam no período de indução, nestas pastas houve um aumento no fluxo de calor de maneira aproximadamente linear. Para facilitar a visualização deste comportamento, na Figura 31 consta uma ampliação dos gráficos de fluxo de calor e de calor acumulado nas primeiras horas de hidratação, além de uma tabela com os valores de fluxo e calor acumulado nos respectivos períodos de pré-hidratação utilizados neste estudo (2, 4 e 6 horas).

Figura 31 - Ampliação dos gráficos de fluxo e calor acumulado das suspensões onde o ligante foi pré-hidratado, além dos valores de fluxo e calor acumulado nos períodos de pré-hidratação escolhidos (2, 4 e 6 horas)

	Fluxo de Calor (W/g)			Calor Acumulado (J/g)		
	2h	4h	6h	2h	4h	6h
p-hid 5% - a/c 10	0,0109	0,0121	0,0225	5,13	13,36	25,33
p-hid 10% - a/c 5	0,0082	0,0108	0,0213	5,23	11,49	22,79
p-hid 25% - a/c 2	0,0065	0,0118	0,0240	3,37	9,37	21,99
p-hid 50% - a/c 1	0,0054	0,0110	0,0240	2,90	8,32	20,55
Ref - a/c 0,5	0,0062	0,0142	0,0312	3,57	10,35	26,39

Os gráficos de calor acumulado indicam a existência de dois grupos entre as pastas analisadas. Aquelas mais diluídas, correspondentes às composições com menor quantidade de pré-hidratado (5 e 10%), apresentam maior valor de calor acumulado que as suspensões com menor relação a/c, correspondentes às composições restantes (25 e 50%), embora essa diferença diminua nos maiores períodos de pré-hidratação.

Após a ocorrência dos aumentos atípicos na taxa de reação, também se pode notar a presença de um patamar nas suspensões mais diluídas, onde o fluxo de calor é consideravelmente superior, afetando a dinâmica de hidratação ao longo da pré-hidratação. Assim, por exemplo, às duas horas de pré-hidratação, a pasta com a/c 5 está no meio do patamar, enquanto a pasta com a/c 10 o está iniciando. Já às 4 horas de pré-hidratação, a pasta com a/c 5 já está no período de aceleração com o início da nucleação, enquanto a pasta com a/c 10 ainda está no fim do patamar.

Este aumento no calor liberado está relacionado com a dissolução das partículas mais finas causada pela crítica insaturação da solução altamente diluída, hipótese alinhada com a teoria geoquímica de dissolução (JUILLAND et al., 2010; SCRIVENER; NONAT, 2011). Damidot e Nonat (1994), em suspensões mais diluídas (1:50), também já observaram o mesmo comportamento, com a liberação de calor ocorrendo em dois estágios.

Essas considerações têm importantes implicações, uma vez que as características do pré-hidratado nos diversos períodos de pré-hidratação são determinantes na cinética de hidratação das composições após adição do cimento anidro.

6.2.2 Cinética de reação das pastas

Na Figura 32, nos gráficos à esquerda estão os resultados de calor acumulado até as 48 horas de hidratação após a adição do cimento anidro variando-se o teor de pré-hidratado segundo os diversos períodos de pré-hidratação. Todos os resultados foram normalizados pela quantidade total de cimento (anidro + pré-hidratado), descontando o calor liberado durante o período de dissolução devido às imprecisões da calorimetria nesse período de análise. Para facilitar a análise, nos gráficos à direita são mostradas as diferenças de calor acumulado das diversas composições com relação ao sistema de referência sem pré-hidratado.

Figura 32 – À esquerda o calor acumulado variando-se o teor de pré-hidratado (0, 5, 10, 25 e 50%) em diversos períodos de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas) e à direita a diferença entre esses calores acumulados e o calor da pasta sem pré-hidratado

Após 48 horas de hidratação não há diferença significativa no calor acumulado nas diversas composições com relação à composição de referência, independentemente do teor de pré-hidratado e do período de pré-hidratação. Assim, é possível afirmar que no que se refere à reatividade não há significativo impedimento para a inclusão de pré-hidratado nos processos industriais, como inclusive já ocorre na indústria de fibrocimento.

Essa diferença ao longo dessas primeiras 48 horas, conforme verificado nos gráficos à direita da figura anterior, apresenta duas fases: uma com maiores níveis de diferença em favor das composições com pré-hidratados (nas primeiras 16 horas de hidratação) e outra com uma diferença levemente negativa no período restante. Nessa primeira fase, no entanto, as diferenças

são maiores com o aumento do período de pré-hidratação, o que demonstra que a pré-hidratação altera a cinética de reação após a adição do cimento anidro nas primeiras horas de hidratação.

Deste modo, na Figura 33 a seguir são apresentadas as curvas de fluxo de calor variando-se os diversos teores de pré-hidratado para os períodos de pré-hidratação empregados neste trabalho (2, 4 e 6 horas), sendo normalizados pela quantidade total de cimento (anidro + pré-hidratado). Já na Figura 34 a seguir estão os parâmetros obtidos a partir destas curvas que mostram como a inclusão do pré-hidratado altera a cinética de hidratação das pastas, sobretudo o efeito do aumento do período de pré-hidratação.

Figura 33 - Fluxo de calor obtido por calorimetria variando-se o período de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas) nos diversos teores de pré-hidratado (5, 10, 25 e 50%) ao longo das primeiras 48 horas de hidratação

Figura 34: Parâmetros obtidos a partir dos resultados de fluxo de calor da Figura 33 com (a) fluxo de calor mínimo (W/g), (b) taxa de aceleração durante o período de aceleração, (c) fluxo máximo no pico principal e (d) calor liberado durante o período de aceleração em função dos períodos de pré-hidratação (2, 4 e 6 horas)

O efeito da adição do pré-hidratado é mais pronunciado com o aumento da duração da pré-hidratação. Com 2 horas de pré-hidratação, a cinética de hidratação se altera muito pouco em relação à suspensão de referência, mesmo nas composições com maiores teores de pré-hidratado, enquanto a alteração com o período de 6 horas de pré-hidratação é bem mais pronunciada, sobretudo para a pasta com teor de 50% de pré-hidratado.

Analisando mais detalhadamente as curvas de liberação de calor em conjunto com os parâmetros, temos, por exemplo, que o fluxo de calor mínimo durante o período de indução em todas as composições é maior à medida que se aumenta o teor de pré-hidratado e o período de pré-hidratação, conforme se verifica na Figura 34(a). Isso ocorre porque o pré-hidratado também está reagindo ao mesmo tempo que o cimento anidro, elevando a intensidade de reação neste período.

Quanto à taxa de aceleração, que é igual à inclinação da curva de fluxo de calor durante o período de aceleração, conforme se verifica na Figura 34 (b) não ocorreram mudanças

significativas nem com o aumento do teor de pré-hidratado nem com o período de pré-hidratação.

Uma alternativa de análise com relação à taxa de reação durante o período de aceleração foi proposta por Berodier e Scrivener (2014), cujo trabalho buscou relacionar a aproximação das partículas causada pela maior área superficial das adições com o aumento da taxa de reação. Então, na Figura 35(a), está a comparação entre a distância média entre as partículas – relacionada à ASE obtida por BET, à densidade real das partículas e ao teor de sólidos real e no máximo empacotamento da suspensão – com a taxa de reação encontrada nas pastas com o período de pré-hidratação de 4 horas.

Ao contrário das suspensões com adições no estudo de Berodier e Scrivener (2014), não houve relação entre a aproximação das partículas e a taxa de reação durante o período de aceleração. Contudo, utilizando-se os valores de área superficial específica do início do período de aceleração e as respectivas distâncias médias entre as partículas, obtém-se uma ótima correlação com a taxa de reação durante o período de aceleração conforme ilustrado na Figura 35(b). Isso indica que a intensidade da reação não tem relação apenas com as condições iniciais da pasta, mas também com as modificações de ASE ao longo da hidratação.

Figura 35: (a) comparação entre a distância média entre as partículas (δ) no instante de adição do cimento anidro e (b) no começo do período de aceleração com as respectivas taxas de calor

Além disso, a partir de modelos de hidratação de cimento Portland, sabe-se que a taxa de reação tem relação com o aumento da área superficial ao longo da hidratação (THOMAS et al., 2011). Deste modo, é apresentado na Figura 37 a correlação entre as distâncias médias entre as partículas ao longo da hidratação (1, 2, 4, 6 e 8 horas após a adição do cimento anidro) e os fluxos de calor nas respectivas idades. Assim, pode-se perceber que a alteração da cinética de

reação tem relação com a aproximação das partículas, com uma boa correlação exponencial ($R^2=0,88$), independentemente do teor de pré-hidratado.

Figura 36: correlação entre a distância média entre as partículas (δ) nas primeiras 8 horas de hidratação e os respectivos fluxos de calor

Prosseguindo com a análise da cinética de hidratação das pastas da Figura 33, houve uma redução no fluxo máximo de calor durante o pico principal de hidratação conforme se verifica na Figura 34(c). Essa diminuição somente possui relação com o teor de pré-hidratado e não com a duração do período de hidratação, sendo causada, portanto, pela menor quantidade de cimento anidro nas pastas.

A formação de hidratos no principal pico de hidratação também pode ser avaliada pelo calor liberado durante o período de aceleração como ilustrado na Figura 34(d). Nela, fica claro que quanto maiores o teor de pré-hidratado e a duração da pré-hidratação, menor o calor liberado ao longo desse período.

Sendo o período de aceleração o instante onde a maior parte do C-S-H e da portlandita é formada, a menor liberação de calor das pastas com maior teor de pré-hidratado e maior período de pré-hidratação aparentemente contradiz os gráficos com a diferença entre o calor acumulado da pasta de referência em comparação com as com pré-hidratado presentes na Figura 32. Esse conflito é resolvido pelo fato que, embora o calor liberado seja quantitativamente menor, a cinética de hidratação é significativamente antecipada. Esta antecipação dos diversos eventos relacionados à hidratação é ilustrada na Figura 37, cujos respectivos tempos foram obtidos a partir dos seguintes procedimentos:

- o fim do período de indução foi considerado como a intersecção entre a reta alinhada com o fluxo de calor no período de aceleração e a tangente no ponto de mínimo fluxo no período de indução;
- o tempo do pico máximo de calor corresponde ao instante em que o fluxo de calor alcança seu máximo durante o período de aceleração;
- a duração do período de aceleração é igual à diferença entre o fim do período de indução e o instante do pico máximo de calor;
- o tempo do pico da etringita corresponde ao momento que ocorre o “ombro” na curva de hidratação em período posterior ao principal pico de formação de calor;

Figura 37: Comparação do teor de pré-hidratado e da duração da pré-hidratação com relação ao (a) fim do período de indução, (b) tempo do pico máximo de calor, (c) duração do período de aceleração e (d) tempo do pico da etringita

Pode-se perceber que todos os eventos da hidratação foram antecipados com o aumento do teor de pré-hidratado e da duração do período de pré-hidratação. Uma das explicações mais comuns para a antecipação do fim do período de indução (Figura 36(a)) e que foi utilizada pelo trabalho de Thomas, Jennings e Chen (2009) como acelerador da hidratação do cimento (*seeding*) é o aumento da área superficial dado pelo acréscimo de C-S-H.

Entretanto, a falta de influência do acréscimo de pré-hidratado sobre a taxa de reação (Figura 34(b)), indica que a hidratação do cimento anidro é afetada mais pela alteração do balanço iônico da solução do que propriamente pelo fornecimento de pontos de nucleação. Assim, a prévia precipitação de hidratos diminui a concentração de íons em solução, o que favorece a sua supersaturação e o início da precipitação de novos hidratos (GARRAULT; NONAT, 2001).

Os outros eventos da hidratação, como o instante do pico máximo de calor também foram antecipados (Figura 37 (b)), independentemente do teor de pré-hidratado e do período de pré-hidratação. A menor duração do período de aceleração (Figura 37 (c)) também tem relação com a menor quantidade de cimento anidro, sendo mais pronunciada nas pastas com maior período de pré-hidratação.

Quanto à formação dos aluminatos, percebe-se que quanto maior o teor de pré-hidratado e o período de pré-hidratação, mais antecipado o ombro formado após o período de aceleração da hidratação (Figura 33 e Figura 37 (d)). Como esse ombro está relacionado com o atraso da hidratação da fase C_3A do cimento, a sua antecipação com a presença do pré-hidratado refere-se à alteração da cinética de hidratação desta fase.

A pré-hidratação acarreta em maior presença de íons sulfato em solução, o que, em conjunto com a antecipação da reação dos silicatos, leva a uma maior adsorção dos sulfatos no C-S-H e mais superfície de C_3A fica disponível para a reação. Com esse mecanismo, a presença de pré-hidratado acelera a formação da etringita e do monossulfoaluminato de cálcio.

As pastas até aqui abordadas foram obtidas a partir da pré-hidratação em soluções com diferentes relações água/cimento. Para eliminar a dúvida se esse método afetou a cinética de reação das pastas, foram seguidos os procedimentos apontado na Figura 19. Assim, na Figura 38 a seguir, são apresentados os resultados de calor acumulado das composições com o mesmo teor de pré-hidratado, mas variando a relação água/cimento dos pré-hidratados.

Figura 38 - Fluxo de calor liberado para diversos teores de cimento pré-hidratado variando-se a relação água/cimento das suspensões onde ocorreu a pré-hidratação

Não há diferença entre o calor acumulado das composições com 5 e 25% de pré-hidratado. Quando se analisa as pastas com 10% de pré-hidratado se percebe uma diferença significativa, com o maior calor acumulado tenha sido obtido na pasta com maior relação água/cimento (a/c 5). Esse efeito tem relação com a maior reatividade dos pré-hidratados de suspensões mais diluídas (a/c 5) em comparação com as menos diluídas. Deste modo, esses resultados validam a metodologia utilizada neste trabalho, onde a pré-hidratação ocorreu sempre com a quantidade total de água das misturas.

6.2.3 Identificação (DRX) e quantificação (TG) dos hidratos

A evolução da contagem obtida nos respectivos picos permite o entendimento dos diversos mecanismos envolvidos na hidratação do cimento Portland. Deste modo, por exemplo, o decréscimo dos picos das principais fases do cimento (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) indica a dissolução dessas fases e a formação dos hidratos, sobretudo a portlandita e o C-S-H. Ademais, também é possível analisar a dissolução da gipsita e a formação dos hidratos correspondentes, como a etringita (AFt) e o monossulfoaluminato (AFm).

De modo a facilitar a análise dos dados obtidos, alguns picos representativos da hidratação foram escolhidos, conforme ilustrado na Tabela 7.

Tabela 7: Picos utilizados na análise de hidratação das composições

Fase mineralógica	Pico de interesse (2 θ)
Portlandita ($Ca(OH)_2$)	18,1
Gipsita	20,8
C_3A	32,6
C_3S (alita)	34,4

Neste trabalho, somente serão apresentados a evolução do C_3S e do C_3A , pois são as fases que são mais importantes durante os primeiros tempos de hidratação. Em relação aos hidratos, não

serão apresentados os picos relacionados ao C-S-H, devido à sua fraca cristalização, assim como os picos de etringita (AFt) e monossulfoaluminato de cálcio (AFm), que são danificados pelo freeze-drying, método de paralisação da hidratação utilizado neste trabalho (KOCABA, 2009; ZHANG; SCHERER, 2011).

6.2.3.1 Hidratação dos silicatos (DRX)

Na Figura 39 estão os difratogramas das pastas no pico da alita ($2\theta = 34,4^\circ$) em função do teor de pré-hidratado ao longo da hidratação. Foram priorizados os primeiros tempos de hidratação (após mistura, 1, 2, 4 e 6 horas), pois nesses instantes se observa a antecipação do período de aceleração após inclusão do pré-hidratado, conforme ilustrado no item 6.2. Também foram ilustradas as difrações durante as 24 horas de hidratação para indicar a presença de alita após o período de aceleração.

Figura 39: Difratogramas das composições no pico do C_3S ($2\theta = 34,4^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação

No início, devido à maior quantidade de cimento anidro, a presença de alita na pasta de referência é maior, uma vez que nas outras pastas parte dessa fase é dissolvida durante a pré-hidratação. No entanto, a maior presença de íons Ca^{+2} na solução de poros após pré-hidratação

limita a dissolução da alita, uma vez que a solubilidade desta fase diminui pela maior saturação da solução (JUILLAND et al., 2010). Assim, ao longo da hidratação a quantidade de alita nas pastas é muito semelhante independentemente do teor de cimento pré-hidratado.

Um dos principais hidratos formados após a dissolução da alita é a portlandita. Deste modo, as Figuras 40 a seguir estão presentes os difratogramas das composições focados no pico da portlandita ($2\theta=18,1^\circ$) em função do teor de pré-hidratado ao longo de diversos tempos de hidratação.

Figura 40 - Difratogramas das composições no pico da portlandita ($2\theta = 18,1^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação

A formação de portlandita é muito mais rápida nas composições com maior teor de pré-hidratado por causa da antecipação das reações. Às 2 horas de hidratação, por exemplo, somente foi detectada portlandita na composição com 50% de pré-hidratado, uma vez que somente nesse teor o período de indução havia terminado (1,5h). Em contrapartida, a composição sem pré-hidratado somente apresentou portlandita a partir das 4 horas de hidratação, embora às 24 horas o pico de portlandita possua uma das maiores intensidades, juntamente com a composição com teor de 50%.

6.2.3.2 Hidratação dos aluminatos (DRX)

A hidratação do C_3A tem uma cinética muito diferente com relação ao C_3S . Com a adição de sulfatos de cálcio, sobretudo gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), a hidratação do C_3A é retardada de modo a impedir o enrijecimento precoce da pasta, com o consumo do sulfato sendo o fator limitante do processo (MINARD et al., 2007). Deste modo, são apresentados os difratogramas nos picos referentes ao consumo de gipsita (Figura 41) e à dissolução do C_3A (Figura 42) e em função do teor de pré-hidratado ao longo dos mesmos períodos anteriores. Embora a identificação dos hidratos formados pela hidratação dos aluminatos (etringita e monossulfoalumínio de cálcio) seja prejudicada pelo método de paralisação de hidratação – *freeze drying* (KOCABA, 2009; ZHANG; SCHERER, 2011), o acompanhamento da dissolução do C_3A e da gipsita é um indicativo da formação destes hidratos.

Figura 41 - Difratogramas das composições no pico da gipsita ($2\theta=20,7^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação

Figura 42: Difratogramas das composições no pico do C_3A ($2\theta=32,6^\circ$) ao longo de diversos tempos de hidratação

Pelo decréscimo de intensidade dos picos ao decorrer do tempo de hidratação, pode-se afirmar que nas composições com maiores teores de pré-hidratado o consumo da gipsita foi acelerado, sendo que ao final das 24 horas o total da gipsita foi consumida em todas as composições.

A análise da evolução da detecção do C_3A mostra que essa fase só começa a dissolver às 6 horas de hidratação, instante em que também se inicia a dissolução da gipsita de maneira mais intensa. Outro aspecto a se considerar é que a pré-hidratação não afeta a cinética de hidratação do C_3A , exceto para o caso já mencionada das 6 horas de hidratação.

Como a quantidade de sulfato é o limitante na hidratação das fases dos aluminatos, sobretudo durante o período de indução e de aceleração, a hipótese proposta no item 6.2.2 de que a diminuição do tamanho do “ombro” na curva de fluxo de calor das composições com maior teor de pré-hidratado se devia a uma antecipação das reações relacionadas à fase dos aluminatos é confirmada.

6.2.3.3 Quantificação dos compostos por TG

A formação dos produtos hidratados foi quantificada a partir das perdas de massa obtidas por Termogravimetria (TG). Na Figura 43 são apresentados (a) os teores de portlandita, correspondente à perda de massa entre 350°C e 500°C, (b) os teores de hidratos (C-S-H + aluminatos), correspondente à perda de massa entre 50°C e 350°C, e (c) a soma desses dois valores, que corresponde a todos os produtos hidratados formados durante a hidratação.

As perdas de massa obtidas na faixa entre 350°C a 500°C não correspondem diretamente à quantidade de portlandita na amostra, mas sim à perda de massa volátil (água) nessa faixa. Então, fez-se necessária a correção dos valores obtidos com base na massa molar do hidróxido de cálcio em relação à massa molar da água. O método de cálculo já foi apresentado de forma mais detalhada no item 6.1.

Figura 43 - Teores de (a) portlandita, de (b) hidratos (C-S-H + aluminatos) e (c) a soma de todos os produtos hidratados obtidos por Termogravimetria (TG)

Pode-se observar que a formação de portlandita tem perfil muito semelhante à cinética de hidratação das pastas. No entanto, no que se refere à quantidade de água combinada, os valores obtidos são semelhantes, independentemente do teor de pré-hidratado, uma vez que o método de paralisação da hidratação (*freeze drying*) não é o mais adequado para medir a perda de massa nessa faixa (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Analizando a soma da perda de massa referente à portlandita e à água combinada até 350°C, tem-se que nas composições com maior quantidade de pré-hidratado (25 e 50%), principalmente naquela com teor de 50%, a presença de hidratos é superior ao longo das primeiras horas de hidratação, devido à antecipação das reações. Após 12 horas, no entanto, neste teor a formação de hidratos foi menor que nas outras composições, também seguindo a tendência verificada na cinética de hidratação.

6.3 Propriedades da pasta no estado fresco

Uma das situações que limitam a aplicação do pré-hidratados em materiais cimentícios é a alteração das suas propriedades reológicas (BARBIC et al., 1991; MEIER; NAPHARATSAMEE; PLANK, 2017; WINNEFELD, 2008). Deste modo, nesta seção primeiramente será apresentado como a pré-hidratação modifica as propriedades físicas da pasta. Em seguida, serão mostradas as propriedades reológicas das suspensões e como a tensão de escoamento e a viscosidade podem ser modeladas (modelos YODEL e de Interferência, respectivamente) incorporando as modificações na morfologia de partículas hidratadas. Por fim, será mostrada como o enrijecimento da pasta ao longo da hidratação é modificada pela inclusão do ligante pré-hidratado, bem como uma proposta de equação que descreve a evolução desta rigidificação em função da aproximação das partículas e da reatividade da suspensão pré-hidratada.

6.3.1 Propriedades físicas da pasta

Na Figura 44 são apresentadas as características físicas das pastas logo após a mistura. É importante ressaltar que a distribuição de tamanho de partículas, a área superficial específica (ASE) e a densidade real foram calculadas com base nas proporções de cimento anidro e pré-hidratado e das respectivas características desses cimentos apresentadas na Figura 27. A partir desses parâmetros foram então calculadas a distância média entre as partículas, representada pelo IPS.

Figura 44 - Propriedades físicas da pasta (distribuição de tamanho de partículas e área superficial específica) formadas pela blenda entre cimento anidro e pré-hidratados apresentados na Figura 27

Pode-se observar que a distribuição granulométrica e a densidade real não são impactadas de forma significativa pela pré-hidratação. Em contraste, a área superficial aumenta de maneira considerável – a amostra com 50% de pré-hidratado tem 35% mais ASE que o cimento anidro. Deste modo, é necessária mais água para a molhagem das partículas e menos água fica disponível para o afastamento delas. O aumento de área superficial está diretamente relacionado com a aproximação das partículas, uma vez que essas duas variáveis se alteram na mesma intensidade (35%).

Da mesma maneira que para a análise das propriedades da pasta logo após a mistura, também foram feitas granulometrias para se mensurar como o tamanho das partículas influencia na consolidação física das pastas ao decorrer da hidratação. Assim, na Figura 45 estão mostradas as granulometrias ao longo das primeiras 4 horas realizadas conforme metodologia apresentada no item 5.6.4.

Figura 45 – Distribuição de tamanho de partículas e densidade real das composições ao longo das primeiras 6 horas de hidratação variando-se o teor de ligante pré-hidratado

	Densidade real (g/cm ³)			
	5 min	1 hora	2 horas	4 horas
Ref	3,07	3,00	2,98	2,98
10%	2,92	2,86	2,86	2,81
25%	2,96	2,91	2,88	2,87
50%	3,03	2,93	2,95	2,95

Em todos os casos, o perfil da distribuição granulométrica é semelhante no decorrer do tempo, com valores muito próximos independentemente do teor de pré-hidratado e do tempo de hidratação. A única diferença mais significativa é uma leve queda na intensidade do pico principal da distribuição após 1 hora de hidratação. Na pasta com 50% de pré-hidratado esse efeito foi mínimo por causa da antecipação da dissolução nesse teor.

Desse modo, a dinâmica da consolidação da pasta não se deve às alterações no tamanho das partículas, mas sim devido à evolução da área superficial específica (ASE), que, por sua vez, está relacionada com sua cinética de reação. Na Figura 46 estão apresentados os valores de ASE ao longo das primeiras 48 horas de hidratação, além de uma ampliação do gráfico nas primeiras 12 horas.

Figura 46 - Evolução da área superficial específica (ASE) ao longo das primeiras 48 horas da hidratação, além de uma ampliação nas primeiras 12 horas

Pode-se observar que os resultados estão alinhados com a cinética de hidratação, nos quais as composições com maior teor de pré-hidratado apresentam maior reatividade nas primeiras horas de hidratação, levando à maior formação de hidratos e consequente maior área superficial específica. No caso da composição com 50% de pré-hidratado, por exemplo, o crescimento da ASE é maior nas 4 primeiras horas de hidratação, pois o início do período de aceleração é antecipado pelo grande acréscimo de pré-hidratado.

Após 12 horas, no entanto, o crescimento da ASE é mais pronunciado na composição sem cimento pré-hidratado porque após o período de aceleração a sua intensidade de reação é superior que as restantes. Contudo, a evolução inicial da formação de hidratos e da ASE é mais importante para a consolidação da pasta, o que sugere que à medida que se inclui pré-hidratado a consolidação é acelerada.

A maior área superficial específica das partículas ao longo da hidratação, como também o acréscimo de partículas pré-hidratadas, altera as propriedades físicas da suspensão por meio de dois mecanismos:

- Efeito físico: aumento na água adsorvida diminui o espaço entre as partículas e aumenta a aglomeração (SAAK; JENNINGS; SHAH, 2001).

- Efeito químico: o maior volume ocupado pelas partículas hidratadas, em conjunto com a menor distância, favorece a formação de hidratos (BERODIER; SCRIVENER, 2014).

Essas alterações de distância entre as partículas podem ser descritas pelo cálculo de alguns parâmetros, conhecidos como parâmetros de mobilidade. Um dos principais é o IPS (*Interparticle Separation Distance*), que é estimado a partir das características físicas das partículas e da quantidade de água utilizada para a mistura.

Por definição, o IPS é a distância média entre as partículas adjacentes em uma suspensão, assumindo que todas elas estão desaglomeradas. Entretanto, diferentemente de outros modelos, que consideram que há contato entre as partículas apenas quando o teor de água é nulo, o IPS considera que elas estão em contato quando a quantidade de água é menor que a porosidade de empacotamento máxima (OLIVEIRA et al., 2000). Além disso, esse modelo também tem a vantagem de considerar a área superficial específica (ASE) e a distribuição granulométrica das partículas. O IPS é representado pela fórmula na equação (25) a seguir:

$$IPS = \frac{2}{VSA} \times \left[\frac{1}{V_s} - \frac{1}{1-P_{of}} \right] \quad (25)$$

onde: IPS é a distância de separação entre as partículas (μm), VSA é a área superficial volumétrica (m^2/cm^3) calculada a partir da média ponderada das áreas superficiais específicas das partículas da dispersão (m^2/g), V_s é a fração de sólidos na dispersão e P_{of} é a fração de poros do sistema, valor obtido ao se supor que todas as partículas estão em contato e em condição de máximo empacotamento.

Baseado na distribuição granulométrica (Figura 45) e na área superficial específica (Figura 46) das pastas ao longo da hidratação, a distância entre as partículas (IPS) foi calculada a partir da fórmula escrita acima. Os valores obtidos durante as primeiras 4 horas de hidratação são apresentados na Figura 47 (a) utilizando-se os valores de porosidade de empacotamento (P_{of}) a partir do modelo de *Westman e Hugill* (WESTMAN; HUGILL, 1930). Para mostrar a relação entre a intensidade da reação e a aproximação das partículas, na Figura 47 (b) são plotados os mesmos valores de IPS em função dos calores acumulados nos respectivos períodos.

Figura 47: Valores de IPS (Interparticle Separation Distance) nas (a) 4 primeiras horas de hidratação e (b) em função do calor acumulado nos correspondentes período de hidratação

A quantidade de pré-hidratado está relacionada à intensificação da aproximação entre as partículas, especialmente na composição com maior teor de pré-hidratado. Haja vista a ótima correlação com a regressão exponencial entre os calores acumulados e o IPS, essa maior aproximação pode ser creditada à antecipação do começo do período de aceleração com a adição do pré-hidratado, como mostrado na Figura 37(a). Ao relacionar a aproximação entre as partículas com a intensidade da reação química, o calor acumulado será expresso como cimento hidratado (C_h), para que a análise não se torne dependente da composição do cimento, além de evidenciar a quantidade de cimento que foi completamente hidratado (CYR; LAWRENCE; RINGOT, 2005; LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

Durante as primeiras horas de hidratação, a distribuição de tamanho de partículas e a densidade real praticamente não se alteram. No mesmo período, entretanto, ocorre um expressivo aumento na área superficial específica (ASE) em todas as pastas, sendo mais intensa nas composições com maior teor de pré-hidratado. A relação entre a aproximação das partículas, que é um parâmetro físico, com um fator químico, como o calor acumulado, ocorre principalmente pelo crescimento da ASE ao longo da hidratação.

Considerando a equação do IPS, o único fator que se altera consideravelmente é a área superficial volumétrica (VSA). Para comprovar isso, temos no gráfico da Figura 48(a) a variação do VSA, do teor de sólidos (V_s) e porosidade de empacotamento (P_{of}) nas primeiras 4 horas de hidratação (até 5% de C_h). Os valores medidos de VSA e de C_h foram correlacionados ao longo das primeiras 48 horas de hidratação, sendo ajustados de forma satisfatória como uma função de segundo grau, conforme apresentado na Figura 48(b).

Figura 48: (a) Variação da área superficial volumétrica (VSA), do teor de sólidos (V_s) e porosidade de empacotamento (P_{of}) em função de Ch nas primeiras 4 horas de hidratação e (b) correlação entre VSA e Ch nas primeiras 48 horas de hidratação

Utilizando-se dessa equação, em conjunto com os valores iniciais de V_s e P_{of} (que não se alteram significativamente durante a hidratação), o IPS pode ser calculado como uma função da quantidade de cimento hidratado. Desse modo, torna-se possível escrever uma equação que relaciona a aproximação das partículas e a reação química das pastas, cujos resultados estão na Figura 48. Os símbolos representam os valores de IPS obtidos a partir dos valores medidos de VSA (como os presentes na Figura 48), enquanto a linha representa o IPS calculado a partir dos valores de VSA obtidos na equação da Figura 48(b).

Figura 49: IPS calculado a partir dos dados medidos de VSA (triângulos) e da equação de VSA em função de Ch (linha)

Os valores calculados de IPS a partir da reação química (Ch) apresentam uma boa correlação com os valores de IPS obtidos a partir dos dados de área superficial específica. Portanto, é

possível descrever a aproximação das partículas, que é um fenômeno físico, a partir da cinética de hidratação e do consequente aumento da área superficial específica.

6.3.2 Características reológicas após a mistura

Logo após a adição do cimento anidro, houve impacto da presença do pré-hidratado no estado fresco da pasta, conforme demonstrado na Figura 50, na qual constam os valores obtidos por mini-abatimento de tronco de cone para diversos teores de pré-hidratado após 4 horas de pré-hidratação.

Figura 50 – Diâmetros de abertura das pastas obtidos por ensaios de mini-abatimento de tronco de cone

Os valores de mini-abatimento apresentados referem-se à média das distâncias alcançadas pela pasta e foram obtidas ortogonalmente com relação ao centro da posição do tronco de cone. Observa-se que, embora as composições com a presença de pré-hidratado apresentaram um espalhamento menor que a de referência, não há uma tendência nítida nessas composições. Isso ocorre porque o espalhamento é bastante influenciado pela velocidade com que o tronco de cone é suspenso, embora neste estudo todos os testes foram executados pelo mesmo operador.

Para suprimir essa lacuna, na mesma Figura 50 são apresentados os resultados de tensão de cisalhamento obtidos durante o ensaio de fluxo contínuo em função do teor de pré-hidratado após 4 horas de pré-hidratação. As curvas apresentadas referem-se ao segundo ciclo de cisalhamento, uma vez que o pré-cisalhamento do primeiro ciclo elimina eventuais heterogeneidades da suspensão. Em todos os gráficos, a linha mais fina representa a aceleração da taxa de cisalhamento ($0,1$ a 500 s^{-1}), enquanto a mais grossa representa a desaceleração (500 a $0,1 \text{ s}^{-1}$).

Figura 51: (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade das pastas obtidas a partir da variação de taxa de cisalhamento

Diferentemente do mini-abatimento, neste caso há uma clara tendência entre as composições, com aquelas com maior teor de pré-hidratado sofrendo maiores tensões ao longo do ciclo de cisalhamento. Também pode-se notar nesses gráficos que todas as pastas apresentaram comportamento pseudo-plástico, assim como pequena área de histerese, indicando que a floculação entre as partículas durante o ensaio é limitada (BANFILL, 2006).

A partir desse gráfico, foram obtidos os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade aparente) das composições, que por sua vez são apresentados na Tabela 8. Os valores aparentes deles foram obtidos em determinados pontos do gráfico: a tensão de escoamento aparente foi obtida no ponto de menor taxa de cisalhamento neste segundo ciclo, enquanto a viscosidade aparente foi obtida a partir do ponto de máxima taxa de cisalhamento entre os dois ciclos (BANFILL, 1994; NEHDI; RAHMAN, 2004; PAPO, 1988). Além disso, em cada gráfico foram aplicados os modelos de Bingham, de Hershel-Bulkley e de Casson (BANFILL, 2006).

Tabela 8: Valores de tensão de escoamento e viscosidade obtidos a partir do gráfico de tensão de cisalhamento (aparentes), e dos modelos de Bingham, Hershel-Bulkley e de Casson em função do teor de pré-hidratado

Modelos	Equação	Tensão de escoamento				Viscosidade			
		Ref	10% 4h	25% 4h	50% 4h	Ref	10% 4h	25% 4h	50% 4h
Aparente	Pontos determinados	18,8	21,4	27,4	28,0	0,101	0,113	0,129	0,145
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu\gamma$	25,0	28,6	34,8	35,9	0,050	0,053	0,059	0,071
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K\gamma^2$	16,1	19,4	24,4	26,6	-	-	-	-
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\mu}\sqrt{\gamma}$	17,3	20,2	25,4	25,7	0,016	0,017	0,017	0,022

Independentemente do modelo aplicado, à medida que se aumenta a quantidade de pré-hidratado maiores são a tensão de escoamento e a viscosidade aparente das pastas. No entanto, percebe-se, por exemplo, que os valores de escoamento calculados por Bingham são maiores que nos outros modelos, uma vez que esse modelo relaciona a taxa de cisalhamento com a tensão de maneira linear. Já a viscosidade aparente é maior do que as outras porque a taxa de cisalhamento máxima é muito alta, sendo possível esse esforço devido ao arranjo utilizado para o ensaio que evitou o seu escorregamento (lixa entre a amostra e a base e entre a amostra e a geometria).

A seguir serão apresentados a aplicação de dois modelos de predição da tensão de escoamento (modelo YODEL) e da viscosidade das suspensões (modelo de Interferência). Vale ressaltar que a incorporação de novos fatores em cada modelo em função das alterações das partículas após a pré-hidratação permite a aplicação deles em suspensões cimentícias hidratadas.

6.3.2.1 Modelo YODEL (tensão de escoamento)

A maior tensão de escoamento nas pastas com maior teor de pré-hidratado tem relação com a maior quantidade de hidratos, que intensificam as forças interparticulares responsáveis pela aglomeração entre as partículas com maior área superficial específica.

Essas forças entre as partículas, além de como a suspensão se estrutura após a percolação entre as partículas, são consideradas pelo modelo conhecido por YODEL (Yield MODEL) desenvolvido por Flatt e Bowen (2006). Neste modelo, cujo desenvolvimento teórico e equações estão descritos no item 4.2.1, a força entre as partículas está relacionada com a diminuição do teor de sólidos da suspensão em relação ao empacotamento máximo a partir da percolação entre as partículas. Uma das maneiras propostas de se quantificar o aumento de volume pela percolação de duas partículas de raio k e l ($\Delta v_{k,l}$) é através dos esquemas ilustrados na Figura 52 a seguir.

Figura 52: Aumento de volume pela aglomeração de duas partículas de raio k e l por três modelos: (a) cone truncado sem aumento de volume, (b) cone truncado com aumento de volume e (c) esfera englobando as partículas. Adaptado de (FLATT; BOWEN, 2006)

	Incremento de volume ($\Delta v_{k,l}$)
Cone truncado - sem aumento de volume (a)	$\Delta v_{k,l} = \frac{4\pi (2b_k b_l)^2}{3 (b_k + b_l)}$
Cone truncado (b)	$\Delta v_{k,l} = \frac{16\pi (b_k b_l)^2}{3 (b_k + b_l)^3} (b_k^2 + b_l^2 + b_k b_l)$
Esfera englobando as partículas (c)	$\Delta v_{k,l} = 4\pi (b_k b_l) (b_k + b_l)$

Para se calcular a percolação foi utilizado o esquema (b) da Figura 52. Como a distribuição granulométrica após a adição do cimento anidro não se altera de forma significativa (conforme ilustrado na Figura 44), o aumento de volume obtido foi da mesma ordem em todas as suspensões (13%), muito semelhante ao encontrado por Laganapan et al. (2015) em suspensões coloidais.

Além do modo como as partículas se estruturam na suspensão, de acordo com o modelo YODEL, deve ser calculado o fator $G_{\max}$ (equação (13)), que engloba tanto a constante de Hamaker (A_0) quanto a distância entre as partículas no momento de máxima percolação (H). Em conjunto, esses dois parâmetros referem-se à intensidade das forças de van der Waals entre as partículas.

A constante de Hamaker é um indicativo da magnitude das forças de van der Waals entre partículas, que varia em função do mineral em suspensão como também da concentração iônica do meio. Essa constante em suspensões cimentícias que ainda não estão hidratadas é estimada em $1,6 \cdot 10^{-20}$ J e naquelas completamente hidratadas é de $0,55 \cdot 10^{-20}$ J (FLATT, 2004). Neste trabalho, como a quantidade de cimento hidratado das suspensões mesmo após a pré-hidratação é muito baixo (<1%), o valor utilizado de A_0 foi de $1,6 \cdot 10^{-20}$ J para todas as pastas.

A distância entre as partículas antes do escoamento pode ser estimada de 2 nm para suspensões floculadas a 10 nm para pastas completamente dispersas (ROUSSEL et al., 2010). Em outros trabalhos, o valor de H é igual ao espaço ocupado pelas cadeias orgânicas dos aditivos (PERROT et al., 2012), mas como neste trabalho não foi utilizado nenhum dispersante, foi então utilizado o valor de 2,6 nm, assim como no estudo de Zhou et al. (1999) para suspensões de alumina.

Aplicando-se então o modelo YODEL de acordo com os parâmetros citados, foi obtido os valores de tensão de escoamento apresentados na Figura 53. A tensão de escoamento calculada para a pasta sem adição de pré-hidratado foi semelhante à medida (aparente e Herchel-Bulkley). Entretanto, como a pré-hidratação praticamente não alterou a distribuição granulométrica das suspensões, a tensão calculada pelo modelo YODEL não sofreu alteração em função do teor de pré-hidratado, diferentemente das tensões de escoamento medidas.

Figura 53: Tensão de escoamento medida (Herchel-Bulkley e aparente) e calculada pelo modelo YODEL em função do teor de pré-hidratado

De forma a incluir o efeito da pré-hidratação algumas adaptações no modelo YODEL devem ser adotadas, como considerar a maior aproximação das partículas durante o escoamento ou ainda a intensificação das forças de van der Waals causado pelo aumento da área superficial específica.

Assim, o valor de H , que é de 2,6 nm para a pasta somente com cimento anidro, deve ser ajustado para as suspensões com pré-hidratado. É razoável supor que quanto menor o valor da aproximação média das partículas, representado pelo valor de IPS, menor é a distância entre as partículas de uma suspensão durante o escoamento. Então, o valor de H pode ser ajustado pela equação (26) a seguir:

$$H = 2,6 \frac{IPS}{IPS_0} \quad (26)$$

Onde: IPS_0 é o IPS da pasta somente com cimento anidro. Logo, quanto maior o teor de pré-hidratado, menor a distância H . Por exemplo, para a pasta com 50% de pré-hidratado o H calculado foi de 2,3 nm. Assim, aplicando esses novos parâmetros, temos a segunda curva da Figura 53. Com relação aos resultados originais, quando são aplicados os novos valores de H , os valores calculados pelo modelo YODEL apresentam uma leve inclinação, mas que não é suficiente para acompanhar a evolução dos resultados obtidos experimentalmente.

Deste modo, outro fator de correção deve ser incorporado ao modelo em vista das alterações morfológicas das partículas causadas pela pré-hidratação. Por exemplo, o aumento de área superficial específica nas pastas pré-hidratadas incrementa as forças de van der Waals entre as partículas, aumento que não é considerado pelo modelo YODEL sem ajustes. Uma forma de correção é apresentada na equação (27) a seguir, onde o valor da tensão de escoamento é majorado a partir do ganho de ASE após a pré-hidratação.

$$S = \tau \cdot \frac{ASE}{ASE_0} \quad (27)$$

Onde ASE_0 é a área superficial específica da pasta somente com cimento anidro. Aplicando essa correção, temos um aumento considerável das tensões de escoamento com relação aos valores originais calculados pelo modelo YODEL, obtendo um alinhamento entre os valores calculados e os medidos (aparente e Herchel-Bulkley) conforme mostrado na Figura 53.

Assim, pode-se afirmar que a incorporação da aproximação das partículas bem como a maior área superficial específica das partículas hidratadas (e a consequente maior intensidade das forças de van der Waals) permitem a utilização do modelo YODEL para suspensões cimentícias hidratadas.

6.3.2.2 Modelo de Interferência (viscosidade)

Diferentemente da tensão de escoamento, a viscosidade tem relação direta com a distância média entre as partículas, uma vez que quanto mais elas estiverem próximas, maior a probabilidade de colisões e maior a dissipação de energia sob altas taxas de cisalhamento.

Conforme descrito no item 4.2.2, o modelo de interferência descreve como as partículas interferem no movimento uma das outras a partir da combinação do comportamento de diversas subsuspensões. Deste modo, a partir das suspensões deste trabalho, que possuem as propriedades físicas ilustradas na Figura 44, foram determinadas subsuspensões em torno de determinados diâmetros (0.25, 0.5, 1.0, 2.37, 5.63, 11.25, 22.5, 45, 75 e 125 μm) incluindo nas respectivas distribuições granulométricas efetivas as partículas dentro de uma faixa (mínimo de 10 vezes menor e máximo de 10 vezes maior que os diâmetros citados). Em seguida, foram calculados os volumes de sólidos (V_s), porosidade de empacotamento (P_{of}), densidade e área superficial volumétrica (VSA na sigla em inglês) para cada fração.

A partir dos parâmetros anteriores, é possível calcular os valores de IPS para cada subsuspensão, assim como os de interferência natural. Ponderando esses resultados pelo volume de sólidos de cada fração, pode-se calcular a interferência natural (INT_n) para cada pasta, cujos resultados estão apresentados na Figura 54 (a) em função do teor de pré-hidratado. Em seguida, esses valores de INT_n foram correlacionados com os resultados experimentais de viscosidade (aparente e de Casson), conforme ilustrado na Figura 54 (b).

Foi obtida uma correlação perfeitamente linear entre o teor de pré-hidratado e a interferência natural, demonstrando que o aumento de área superficial específica das pastas após pré-

hidratação intensifica a interação entre as partículas. Esta maior interação, por sua vez, é diretamente responsável pelo aumento da viscosidade, independentemente do modelo aplicado.

6.3.3 *Propriedades reológicas ao longo da hidratação*

Pega pode ser definida com o momento quando, sob baixos níveis de tensão, a suspensão cimentícia deixa de apresentar irrestrita deformação plástica, comportamento comum em diversos ligantes inorgânicos. Essa propriedade pode ser avaliada através de propagação de ondas acústicas (CARLSON et al., 2003), condutividade elétrica (MCCARTER; CURRAN, 1984), variação de pressão hidráulica (AMZIANE, 2006), além de ser também possível estimar por calorimetria (ASTM, 2014). Entretanto, a principal técnica usada para determinar o tempo de pega na indústria cimentícia é através da avaliação da magnitude da penetração de uma agulha padrão na pasta, ensaio conhecido como Vicat Test (SANT; FERRARIS; WEISS, 2008).

Este teste também fornece um indicativo sobre a tensão de escoamento do material, uma vez que a penetração da agulha somente deixa de ocorrer quando a força de penetração da agulha torna-se menor que a tensão de escoamento da pasta, além de possuir a vantagem de ser de baixo custo.

Entretanto, nesse teste não há controle da temperatura, nem tem relação com a microestrutura do material nem com suas propriedades reológicas em taxas de cisalhamento maiores que as necessárias para fazer o material fluir (LOOTENS et al., 2009; SLEIMAN; PERROT; AMZIANE, 2010). Essas desvantagens fazem com que o teste seja aplicável apenas em base comparativa, pois o valor obtido é considerado arbitrário.

Deste modo, são apresentados na Figura 55 os valores obtidos a partir da penetração da agulha na pasta no ensaio Vicat, além dos tempos de pega para cada composição, obtido com base no método normalizado NM 65:2003 (equivalente ao ASTM C191-13), referindo-se ao tempo em que a pasta oferece resistência de 0,5 mm à penetração da agulha (correspondente a 39,5 mm na Figura 55). Na mesma figura, está a correlação entre o tempo de pega e o teor de pré-hidratado para todas as composições.

Figura 55 - Penetração da agulha (mm) ao longo da hidratação durante o ensaio Vicat, além da correlação entre o tempo de pega obtido e o teor de ligante pré-hidratado

Pode-se observar uma significativa diminuição do tempo de pega: na suspensão sem pré-hidratado, cujo início do tempo de pega foi de 4 horas e 20 minutos, enquanto a pasta com maior teor de pré-hidratado (50%) inicia sua pega às 2 horas e 30 minutos, uma diminuição de quase 2 horas entre essas duas composições. A presença do ligante pré-hidratado influencia diretamente na diminuição do tempo de pega com esses dois parâmetros tendo uma ótima correlação.

O desenvolvimento da reação química do cimento resulta na formação de uma rede tridimensional formada pelos produtos hidratados que é a principal responsável pelo enrijecimento da pasta. A adição de materiais com maior área específica, reativos ou não, acarreta na aceleração do ganho de consistência. Isso ocorre porque em uma pasta com maior área específica, maior quantidade de água fica indisponível para afastar as partículas por que a demanda de água para sua molhagem é maior. Assim, as partículas se aglomeram mais facilmente, diminuindo seu tempo de pega (SAAK; JENNINGS; SHAH, 2001).

Como a pré-hidratação aumenta a área específica da pasta, o mecanismo de enrijecimento é intensificado, resultando na diminuição do tempo de pega. Assim, analisando os resultados da Figura 55, pode-se afirmar que quanto maior o teor de cimento pré-hidratado, menor o tempo de pega obtido. Inclusive, esses dois parâmetros apresentam excelente correlação.

Um aspecto a se observar, no entanto, é que, enquanto a consolidação é um fenômeno físico-químico, o ensaio Vicat fornece um parâmetro somente físico para o enrijecimento da pasta. Deste modo, não é possível entender qual é a contribuição da reação à consolidação.

Além do mais, a cinética de consolidação não é analisada, uma vez que nos primeiros momentos da hidratação (no caso, 150 minutos, conforme Figura 55) não há qualquer tipo de informação sobre a microestrutura do material. No entanto, sabe-se intuitivamente que a partir do momento em que há contato entre a água e o cimento, já ocorre dissolução das fases e aglomeração de partículas. Assim, a utilização deste parâmetro no entendimento do processo de consolidação nas primeiras idades de hidratação é de pouco interesse científico.

Assim, faz-se necessário o acompanhamento da componente física da consolidação a partir de técnicas de reometria. Com base nos ensaios de reometria oscilatória é possível mensurar o efeito da variação do teor de pré-hidratado na consolidação da pasta ao longo da hidratação. Os resultados são apresentados na Figura 56 (a) em função do módulo de armazenamento de energia elástica, G' . Por sua vez, na Figura 56 (b) é mostrada a correlação entre a taxa de rigidificação das pastas, que é estimada pelo coeficiente angular da linha de tendência linear de cada curva, e o tempo de pega inicial.

Figura 56 - Acompanhamento do módulo de armazenamento de energia elástica (G') ao decorrer da hidratação

Com a indicação do tempo de pega inicial no gráfico, nota-se que o início da consolidação ocorre antes do início da pega, portanto o teste Vicat é incapaz de medir esse fenômeno. Entretanto, a grande correlação entre a taxa de rigidificação e o tempo de pega inicial mostra que a consolidação da pasta medida no reômetro tem relação com o processo da pega. Isso ocorre por que o módulo de armazenamento (G') está relacionado com a energia elástica da pasta, isto é, com o quanto ela se aproxima da rigidez de um sólido ideal, sendo que a evolução deste parâmetro está fortemente relacionada com seu enrijecimento.

O endurecimento de uma suspensão cimentícia ocorre em duas etapas: primeiro, as partículas aglomeram por causa da ação de forças hidrodinâmicas e coloidais (forças de van der Waals e eletrostáticas) entre as partículas; após esse primeiro estágio, o endurecimento ocorre através da formação de uma rede de hidratos, em que as partículas se mantêm coesas num fenômeno conhecido como coagulação (BELLOTTO, 2013; BETIOLI, 2007; JÖNSSON et al., 2004; NONAT et al., 1997; SAAK; JENNINGS; SHAH, 2001).

Ao longo da hidratação de qualquer sistema cimentício, as forças de aglomeração se intensificam devido ao aumento da força iônica presente na solução e da formação dos produtos hidratados. No entanto, quando é adicionado um material com maior área específica à pasta, como o cimento pré-hidratado, menor quantidade de água torna-se disponível para a dispersão das partículas, além de também ocorrer uma intensificação das reações químicas. A pasta resultante tem um comportamento reológico visco-elástico, comum em suspensões cerâmicas (NONAT et al., 1997; SAAK; JENNINGS; SHAH, 2001).

A partir da Figura 55 foi observado que o aumento do teor de pré-hidratado modifica profundamente a consolidação observada pelo aumento do valor de módulo de armazenamento (G'). A presença de C-S-H nas pastas com pré-hidratado aumenta a aglomeração entre as partículas e o enrijecimento das pastas. Em uma solução com alto pH (entre 12 e 14) como a presente em suspensões cimentícias, a carga superficial desses hidratos é negativa. Entretanto, a presença de uma alta concentração de íons divalentes Ca^{+2} (em torno 10 mmol/L) forma uma camada de contra-íons que reverte o sinal da carga superficial do C-S-H, aumentando a força de atração entre esses hidratos.

Entretanto, o pré-hidratado também altera a cinética de hidratação da pasta. Embora menos C_3S esteja disponível para a hidratação, que resulta em menores picos máximos de reatividade (STOIAN et al., 2015), a formação de C-S-H e de outros hidratos também altera a solubilidade das diversas fases do cimento (THOMAS; JENNINGS; CHEN, 2009).

Embora o entendimento da reação química e da formação de hidratos seja fundamental para a compreensão do comportamento de qualquer sistema cimentício, representa apenas uma das causas do processo de enrijecimento. De forma análoga, o fenômeno do enrijecimento permite quantificar somente a componente física do processo.

Desse modo, para a análise completa da consolidação, é necessária estabelecer em que medida a reação química e a aglomeração são responsáveis pela consolidação da pasta, correlacionando os parâmetros envolvidos nesses dois processos.

A correlação dos valores de módulo de armazenamento (G'), que se refere à componente elástica da pasta, com o calor acumulado (Figura 57) demonstra que a conversão da reação em consolidação é facilitada pela presença de pré-hidratado. Uma evidência disso é que para a mesma quantidade de calor liberado, a aglomeração aumenta à medida que se adiciona o pré-hidratado.

Figura 57 - Evolução do módulo de armazenamento (G') em relação aos valores de calor acumulado para os diversos teores de pré-hidratado

A indicação do tempo de pega inicial mostra que a consolidação medida por módulo de armazenamento não está apenas relacionada com a cinética de reação, mas também fenômenos físicos influenciam o processo, pois a pega se inicia em diferentes níveis de rigidez da pasta e de calor acumulado.

Analisando as curvas da Figura 57, pode-se afirmar que a maior inclinação mostra a eficiência com que a reação química é convertida em consolidação. Assim, as composições com maior teor de pré-hidratado têm um aumento significativo na intensidade de G' em comparação com o calor acumulado, com as curvas tendo uma rápida inflexão. Se os níveis de enrijecimento forem analisados para uma certa intensidade na reação, fica claro que rigidez e reação não possuem uma relação direta, embora que os resultados do item 6.2.2 tenham mostrado que a adição do pré-hidratado acelera a reação nas primeiras horas ao antecipar o início do período de aceleração, mesma tendência presente na análise da consolidação. Deste modo, confirma-se que a consolidação da pasta não tem relação somente com a cinética da reação, havendo também fenômenos físicos que influem no processo (BETIOLI, 2007).

A hipótese mais aceitável para a aceleração da consolidação é de que a presença do pré-hidratado cause uma pré-aglomeração na pasta, fazendo com que a aglomeração causada pela formação dos produtos hidratados seja otimizada. Logo, o fenômeno da consolidação estaria mais relacionado a aspectos físicos do que propriamente químicos, sendo que essa conversão é favorecida pela proximidade das partículas.

Como foram medidas a área superficial específica, a distribuição granulométrica e a densidade real, foi possível o cálculo de IPS ao longo das primeiras 4 horas de hidratação (item 6.3.1). Para relacionar a aproximação entre as partículas e a consolidação da pasta, a correlação entre IPS e módulo de armazenamento – G') está plotada na Figura 58 (a).

Figura 58 – (a) correlação entre o IPS e o módulo de armazenamento (G') das pastas nas 4 primeiras horas de hidratação e (b) correlação entre os valores do parâmetro a obtidos da equação (28) com a área superficial específica das pastas (ASE_0)

Não há relação direta entre a aproximação das partículas e a rigidificação da pasta. No entanto, a análise dos dados com relação a cada composição revela que o IPS e o módulo de armazenamento têm uma relação exponencial, com parâmetros diferentes conforme o teor de pré-hidratado. Assim, cada conjunto de dados foi aproximado por uma equação exponencial contendo os parâmetros a e b segundo a forma geral a seguir.

$$G'(C_h) = \frac{a}{e^{16 \cdot \text{IPS}(C_h)}} \quad (28)$$

A maior inclinação das curvas com a adição do pré-hidratado indica que não apenas a cinética de hidratação, mas também outros fatores influenciam a conversão de aproximação em consolidação. Uma hipótese é que a maior área superficial específica inicial (ASE_0) das pastas com pré-hidratado facilita a aglomeração da pasta ao intensificar as forças de van der Waals entre as partículas de C_3S e $C-S-H$ já no início da reação.

Inclusive, é possível estabelecer uma relação direta entre o parâmetro a da equação (28) com a ASE_0 das pastas. O aumento deste valor após adição do pré-hidratado tem relação com a maior inclinação da curva exponencial, uma vez que quanto maior a área superficial inicial, mais acelerado é o ganho de consistência com a aproximação das partículas. Essa aceleração da consolidação é decorrente do C-S-H adicionado pelo cimento pré-hidratado, que, ao se depositar nos pontos de contato entre as partículas, facilita o início da rigidificação da estrutura (FOURMENTIN et al., 2015; JÖNSSON et al., 2005). Deste modo, o coeficiente a foi correlacionada de maneira linear com a ASE_0 de cada composição como mostrado na Figura 58 (b), demonstrando que essas variáveis apresentam uma boa correlação.

Utilizando-se essas expressões em conjunto com a equação de IPS, é possível expressar o módulo de armazenamento (G') como uma função da quantidade de cimento hidratado (C_h) e a área específica superficial inicial (ASE_0) como na equação (29) abaixo:

$$G'(C_h, ASE_0) = \frac{a(ASE_0)}{e^{16IPS(C_h)}} \quad (29)$$

Quando são comparados o módulo de armazenamento (G') calculado pela equação anterior com os valores medidos, é obtido o gráfico mostrado na Figura 59 (a). Quanto mais próximos os pontos estão em relação à linha, maior a aproximação entre os valores medidos e calculados. A diferença com relação à linha, representado pelo fator de ajuste H (G' medido/ G' calculado), é ilustrada na Figura 59 (b) em função do tempo de hidratação.

Figura 59: (a) comparação entre o G' medido e o G' calculado de acordo com Eq. (29) e (b) evolução da diferença entre o medido e o calculado, fator H , em função do tempo de hidratação

Quanto mais próximo H for de 1, maior a correspondência entre os valores calculados e medidos, ou seja, maior a relação da consolidação com o incremento das forças de van der

Waals decorrentes do aumento da área superficial, assim como com relação à aproximação entre as partículas. Valores de H menores do que 1 indicam que a interação sólido/solução aumenta a força de repulsão entre as partículas, enquanto valores maiores que 1 indicam uma intensificação das forças de atração.

A adição de cimento pré-hidratado altera a cinética de consolidação, embora o comportamento geral seja o mesmo para todas as pastas. Nos primeiros pontos, que correspondem aos primeiros instantes de hidratação, os valores calculados são consideravelmente maiores que os medidos. No entanto, à medida que a reação avança, os valores de H aumentam continuamente até atingir um máximo, seguido por uma leve queda. O comportamento deste fator de ajuste ao longo do tempo tem estreita relação com a cinética de hidratação, o que pode ser comprovado pelo fato que o valor máximo de H em todas as pastas ocorreu no instante do término do período de indução, como indicado pelas flechas da Figura 59 (b).

A explicação mais usual aplicada a dispersões cerâmicas para este tipo de comportamento ao longo do tempo é que a modificação da força iônica da solução altera a dinâmica das forças de atração/repulsão interparticulares. De acordo com a teoria DLVO, o aumento da força iônica em solução diminui a espessura da camada difusa, distância na qual agem as forças de repulsão contrárias à aglomeração causada pelas forças de van der Waals (OLIVEIRA et al., 2000; YANG; NEUBAUER; JENNINGS, 1997).

Assim, quando a concentração iônica da solução é baixa as forças de repulsão alcançam o máximo durante a hidratação, garantindo a grande fluidez da pasta cimentícia logo após a mistura. As pastas com pré-hidratado têm uma força iônica inicial menor que a pasta de referência, dada a precipitação prévia de hidratos durante a pré-hidratação. Essa menor força iônica, inclusive, faz com que a solução fique mais rapidamente insaturada com relação à alita, diminuindo a duração do período de indução. Outro efeito da menor força iônica é que o aumento da espessura da camada difusa, por sua vez, intensifica a ação das forças de repulsão.

À medida que a hidratação avança, a alita é mais rapidamente dissolvida e a concentração iônica aumenta. Deste modo, a espessura da camada difusa diminui e as forças de repulsão correspondentes ganham mais importância, resultando na intensificação da aglomeração das partículas.

Contudo, a aplicação do DLVO em suspensões cimentícias é problemática. A alta carga superficial das partículas indicaria uma grande força de repulsão, o que não ocorre de fato, sobretudo em idades mais avançadas. Além do mais, em sistemas com partículas com altas

cargas superficiais e íons multivalentes em suspensão, a equação de Poisson-Boltzmann, que descreve a densidade das cargas elétricas na dupla camada elétrica, torna-se inadequada (GULDBRAND et al., 1984).

Uma alternativa é considerar a presença de íons monovalentes e divalentes em solução e a consequente alteração da carga superficial aparente do C_3S , mas sobretudo do C-S-H, considerando a forte afinidade física entre esses íons e a superfície dessas partículas.

Deste modo, durante os primeiros instantes de hidratação, na solução de poros (“*bulk*”) a presença de íons monovalentes (Na^+ , Ca^+) é maior do que de íons divalentes (sobretudo Ca^{+2}). Isso ocorre porque a solubilidade do C_3S nesse período é menor do que a dos minerais que liberam álcalis na solução (ROTHSTEIN et al., 2002).

A menor valência desses íons, no entanto, não tem potencial de alterar a carga superficial aparente das partículas, originalmente negativa. Como a solução cimentícia é altamente alcalina, apresentando grande concentração de hidroxilas (OH^-), a sua carga também é negativa. Considerando um modelo de duas placas, sendo que cada placa representa uma superfície de C-S-H negativamente carregada, a solução intersticial também negativa resulta em uma forte força de repulsão entre elas.

À medida que são liberados íons Ca^{+2} em solução pelo aumento da solubilidade do C_3S , a carga superficial aparente dessas placas se altera. Deste modo, a força entre as duas superfícies de C-S-H (positiva) e a solução intersticial (negativa) torna-se atrativa, o que intensifica a aglomeração entre as partículas em pasta cimentícias.

Esse modelo também é capaz de explicar tanto a grande fluidez da pasta após a mistura quanto à intensificação da aglomeração ao decorrer da hidratação, mas é mais viável para explicar a presença de grandes forças de atração mesmo em partículas fortemente carregadas superficialmente como as encontradas em suspensões cimentícias.

Como as de forças de atração/repulsão entre as partículas se alteram com a cinética de hidratação das pastas, na Figura 60 (a) é mostrada a evolução do fator de ajuste H em função da quantidade de cimento hidratado (C_h). Do modo como esses dados evoluem, com um grande pico seguido por um platô com uma leve inclinação, a melhor forma de correlacioná-los é com base em equações de 3º grau, segundo a forma da equação (30) a seguir, com os coeficientes a, b, c e d descritos conforme as Figura 60 (b e c).

$$H(C_{h,phid}, C_{h0}, C_h) = a(C_{h,phid}) \cdot C_h^3 + b(C_{h,phid}) \cdot C_h^2 + c(C_{h0}) \cdot C_h + d(C_{h0}) \quad (30)$$

Figura 60: (a) evolução do fator de ajuste H (G' medido/ G' calculado) em função da quantidade de cimento hidratado (C_h) das pastas, (b) correlação entre os parâmetros a e b com o C_h das suspensões pré-hidratadas e (c) correlação entre c e d com o C_h das pastas logo após a adição do cimento anidro

Em todas as pastas, no início da reação os valores de G' medidos são menores que os calculados, diferença que se acentua nas pastas com maior teor de cimento pré-hidratado. Isso decorre do fato de que nas pastas com pré-hidratado parte dos álcalis são dissolvidos durante a pré-hidratação, diminuindo então a concentração desses íons em relação à pasta sem pré-hidratado.

Na equação de H , esta evolução é relacionada com o coeficiente d, que representa o valor de H quando C_h for nula. Conforme ilustrado na Figura 60 (b), este coeficiente possui correlação com a quantidade de cimento hidratado presente logo após a adição do cimento anidro e a mistura, ou seja, é proporcional ao teor de pré-hidratado.

Com a continuidade da reação, os valores de H aumentam continuamente até alcançar um máximo no fim do período de indução, como mostrado pelas setas na Figura 60 (b). De todo modo, pode-se perceber uma tendência clara na relação de H e C_h : nesta faixa, a inclinação da

curva na pasta com 10% de pré-hidratado é maior do que na com 25%, que por sua vez é levemente superior à pasta com 50%.

Essa tendência está alinhada com o nível de reatividade da suspensão durante a pré-hidratação, como indicado para cada curva na Figura 60 (a). Nas suspensões com maior diluição, como naquela correspondente à pasta com 10% de pré-hidratado, $a/c = 5$, a dissolução dos álcalis ocorreu de forma mais rápida, acelerando a reversão da carga aparente da superfície de negativa para positiva. Assim, a antecipação dos eventos de hidratação após inclusão do pré-hidratado, sobretudo a maior liberação de Ca^{+2} pela maior solubilidade do C_3S , intensifica as forças de atração e consequentemente a consolidação da pasta.

Com relação à equação de H, esse efeito é traduzido pelo aumento moderado de a e a abrupta diminuição de b em função da quantidade de cimento hidratado (C_h) das suspensões pré-hidratadas, que comandam a maior inclinação do pico principal em equações de terceiro grau.

Após o pico do valor de H , que corresponde ao fim do período de indução, instante no qual a solução está mais fortemente sub-saturada, a curva passa por um platô com uma leve inflexão, exceto para a pasta sem pré-hidratado. Pode-se observar que quanto maior o teor de pré-hidratado, mais pronunciada é esta inflexão, uma vez que a solubilidade do C_3S é acelerada. O fator c da equação de H acompanha essa tendência (Figura 60 (c)), uma vez que ele acompanha o aumento do C_h da pasta no momento da mistura, isto é, é proporcional ao teor de pré-hidratado. Vale ressaltar que, como a pasta sem pré-hidratado não tem essa inflexão, o valor de c neste caso é nulo.

Aplicando os fatores de correção H obtidos das correlações apresentadas na Figura 60 (a) sobre os valores calculados de G' e plotados na Figura 59, foi obtida uma nova comparação entre os valores de G' calculados e medidos como segue na Figura 61.

Figura 61: Comparação entre o G' medido e o calculado após correção com valores obtidos das correlações apresentadas na Figura 60 (a)

Após os ajustes, pode-se observar uma ótima correlação entre os valores de G' medidos e calculados com coeficiente de correlação (R^2) de 99%. Assim, pode-se confirmar que os mecanismos físico-químicos que geram a consolidação são afetadas pelas seguintes forças interparticulares:

- forças de van der Waals: intensificadas pela aproximação das partículas - que diminui sobretudo com a evolução da área superficial das partículas - e pela área superficial inicial das pastas que induz uma pré-aglomeração;
- forças eletrostáticas: o balanço das forças de atração e repulsão entre as partículas é relacionado com a modificação da carga superficial efetiva das partículas ao longo da hidratação. Essas alterações são conduzidas tanto pela reatividade da suspensão pré-hidratado, com a correspondente liberação de íons em solução, quanto pelo teor de pré-hidratado na pasta resultante, representado pelo grau de hidratação após a mistura;

É importante ressaltar que todos esses parâmetros dependem somente das características físicas e químicas das partículas presentes na pasta. No entanto, sabendo-se que o mesmo fenômeno de intensificação da consolidação ocorre com outros tipos de adição, como sílica ativa, metacaulim, calcário, etc., (BANFILL; FRIAS, 2007; FUJII et al., 2015), é possível descrever as diferentes cinéticas de consolidação a partir do mesmo tipo de tratamento com base apenas nas características das partículas.

7 CONCLUSÃO

As partículas pré-hidratadas de cimento possuem maior área superficial específica (ASE) que as anidras, embora a distribuição granulométrica e a densidade de ambas sejam semelhantes. No entanto, o modo como a pré-hidratação ocorre influencia diretamente nas características do pré-hidratado. Na literatura, boa parte dos trabalhos referentes à pré-hidratação do cimento foram realizados com foco na alteração da superfície causada pela sua má estocagem. Neste trabalho, diferentemente, a pré-hidratação ocorreu em suspensão, situação comum em práticas industriais.

Após a adição do cimento anidro, a principal influência do pré-hidratado se dá pela alteração do balanço iônico da solução. Com o aumento do teor de pré-hidratado e do período de pré-hidratação, ocorre uma antecipação dos principais eventos da hidratação do cimento, tais como o fim do período de indução e o pico máximo de calor.

Com relação à taxa de reação durante o período de aceleração, período no qual é formado a maior parte de hidratos, não foi observado nenhum efeito significativo sobre esse parâmetro em função do teor de pré-hidratado e do período de pré-hidratação, muito embora as partículas pré-hidratadas tenham maior ASE, que em tese permitiriam maior precipitação de novos hidratos.

Apenas a descrição da cinética de reação não é suficiente para o completo entendimento de como a pré-hidratação afeta as pastas cimentícias. Assim, é necessário estabelecer como as alterações morfológicas das partículas e a mudança no balanço iônico da solução influenciam as características reológicas da pasta tanto após a mistura quanto ao longo da hidratação.

Por exemplo, a tensão de escoamento e a viscosidade da pasta são maiores com o aumento do teor de pré-hidratado, independentemente do modelo reológico aplicado. Isso ocorre porque a maior ASE do pré-hidratado intensifica as forças de van der Waals responsáveis pela intensidade da tensão de escoamento. Além disso, a maior ASE também exige maior quantidade de água para a sua molhagem, o que, por fim, provoca a aproximação das partículas (conforme indicado pelo parâmetro de mobilidade IPS), favorece a colisão entre elas, dificultando o fluxo e consequentemente aumentando o valor de viscosidade.

Esses dois parâmetros reológicos podem ser descritos por diversos modelos. Neste trabalho a tensão de escoamento foi modelada pelo YODEL (FLATT; BOWEN, 2006), enquanto a viscosidade foi descrita pelo modelo de Interferência (DAMINELI et al., 2016). No entanto, foi

necessário aplicar ajustes em cada modelo de modo a incorporar tanto as características físicas das partículas pré-hidratadas como a alteração da força iônica da solução.

Por fim, analisando a consolidação das pastas, foi observado um enrijecimento mais rápido com o aumento do teor de pré-hidratado, assim como uma correlação entre o início da pega e o teor de pré-hidratado. Embora a reação seja acelerada pela inclusão do pré-hidratado, pela correlação entre ambos os parâmetros foi possível verificar que a aceleração da consolidação não é explicada somente pela cinética de hidratação após a inclusão do pré-hidratado.

Com o objetivo de levar em conta o aspecto espacial da consolidação, foi obtida uma correlação exponencial entre módulo de armazenamento (G') da pasta com a aproximação das partículas (IPS), que por sua vez possui relação direta com o aumento da ASE e da cinética de reação da pasta após a inclusão do pré-hidratado.

Para ajustar os valores de G' calculados com os medidos foi necessário ainda a incorporação de outros parâmetros ao modelo, como a ASE inicial da pasta e a reatividade da suspensão pré-hidratada, que indica a força iônica da solução. Portanto, tanto o aumento das forças de van der Waals pelo aumento da área superficial quanto as modificações eletrostáticas superficiais após dissolução do pré-hidratado na solução foram consideradas para descrever a evolução da consolidação, obtendo-se uma ótima correlação entre os valores calculados em relação aos medidos.

A antecipação da cinética de reação e aceleração da cinética de reação indicam que esse material pode vir a ser uma alternativa à utilização de aditivos aceleradores de reação e de pega em processos industriais. A utilização do pré-hidratado em argamassas e concretos depende ainda do completo entendimento da sua adição sobre as suas propriedades mecânicas e sua durabilidade.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 5733 - Cimento Portland de alta resistência inicial**. ABNT, 1991.
- AGARWALA, M. K.; PATTERSON, B. R.; CLARK, P. E. Rheological behavior of powder injection molding model slurries. **Journal of Rheology**, v. 36, n. 2, p. 319–334, fev. 1992.
- AITCIN, P.-C.; FLAT, R. J. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 1st edition ed. London: Woodhead Publishing, 2016.
- ALIZADEH, R. et al. Hydration of tricalcium silicate in the presence of synthetic calcium–silicate–hydrate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 42, p. 7937–7946, 19 out. 2009.
- AMZIANE, S. Setting time determination of cementitious materials based on measurements of the hydraulic pressure variations. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 295–304, fev. 2006.
- ARVIDSON, R. S. et al. Variation in calcite dissolution rates:: A fundamental problem? **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 9, p. 1623–1634, 1 maio 2003.
- ARVIDSON, R. S.; FISCHER, C.; LUTTGE, A. Resolution of crystal dissolution and growth processes at multiple scales. **Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement**, v. 72, p. A34, 1 jul. 2008.
- ASTM. **ASTM C191 - 13 Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle**ASTM, , 2013.
- ASTM. **ASTM C1679 - 14 Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry**ASTM, , 2014.
- AYDOĞAN, N. A.; BENZER, H. Comparison of the overall circuit performance in the cement industry: High compression milling vs. ball milling technology. **Minerals Engineering**, Special issue: Comminution. v. 24, n. 3–4, p. 211–215, Fevereiro 2011.
- BANFILL, P. Rheology of fresh cement and concrete. **Rheology Previews 2006**, p. 61–130, 2006.
- BANFILL, P. F. G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction and Building Materials**, v. 8, n. 1, p. 43–50, 1 jan. 1994.
- BANFILL, P.; FRIAS, M. Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 184–190, 2007.
- BARBIC, L. et al. Effect of Storage Time on the Rheological Behavior of Oil Well Cement Slurries. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 5, p. 945–949, 1 maio 1991.
- BAZZONI, A.; CANTONI, M.; SCRIVENER, K. L. Impact of Annealing on the Early Hydration of Tricalcium Silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 2, p. 584–591, Fevereiro 2014.
- BEGARIN, F. et al. Hydration of alite containing aluminium. **Advances in Applied Ceramics**, v. 110, n. 3, p. 127–130, Abril 2011.

BELLMANN, F. et al. Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 875–884, jun. 2010.

BELLOTTO, M. Cement paste prior to setting: A rheological approach. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 161–168, Outubro 2013.

BENSTED, J.; BARNES, P. (EDS.). **Structure and performance of cements**. 2nd ed. London ; New York: Spon Press, 2002.

BENTZ, D. P. Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 238–244, Fevereiro 2006.

BENTZ, D. P.; PELTZ, M. A.; WINPIGLER, J. Early-Age Properties of Cement-Based Materials. II: Influence of Water-to-Cement Ratio. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 9, p. 512–517, 2009.

BERGSTRÖM, L.; SCHILLING, C. H.; AKSAY, I. A. Consolidation Behavior of Flocculated Alumina Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 12, p. 3305–3314, 1 dez. 1992.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, Dezembro 2014.

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento portland**. Tese (Doutorado)—Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BETIOLI, A. M. et al. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 37–48, 9 dez. 2009.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1208–1223, Dezembro 2011.

BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C. The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 243, n. 866, p. 299–358, 12 jun. 1951.

CACCIUTO, A.; AUER, S.; FRENKEL, D. Onset of heterogeneous crystal nucleation in colloidal suspensions. **Nature**, v. 428, n. 6981, p. 404–406, 25 mar. 2004.

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

CARLSON, J. et al. An ultrasonic pulse-echo technique for monitoring the setting of CaSO₄-based bone cement. **Biomaterials**, v. 24, n. 1, p. 71–77, 2003.

CASTRO, A. L. DE; PANDOLFELLI, V. C. Review: concepts of particle dispersion and packing for special concretes production. **Cerâmica**, v. 55, n. 333, p. 18–32, mar. 2009.

CHANNELL, G. M.; ZUKOSKI, C. F. Shear and compressive rheology of aggregated alumina suspensions. **AIChE Journal**, v. 43, n. 7, p. 1700–1708, 1 jul. 1997.

CYR, M.; LAWRENCE, P.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 719–730, abr. 2005.

CYR, M.; TAGNIT-HAMOU, A. Particle size distribution of fine powders by LASER diffraction spectrometry. Case of cementitious materials. **Materials and Structures**, v. 34, n. 6, p. 342–350, 2001.

DAMIDOT, D.; NONAT, A. C3S hydration in diluted and stirred suspensions: (I) study of the two kinetic steps. **Advances in Cement Research**, v. 6, n. 21, p. 27–35, jan. 1994.

DAMIDOT, D.; NONAT, A.; BARRET, P. Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration in Diluted Suspensions by Microcalorimetric Measurements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 11, p. 3319–3322, 1 nov. 1990.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas**. Tese (Doutorado)—São Paulo: Universidade de São Paulo, 25 out. 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.

DAY, R. L. Reactions between methanol and portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 3, p. 341–349, Maio 1981.

DAY, R. L.; MARSH, B. K. Measurement of porosity in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, n. 1, p. 63–73, 1 jan. 1988.

DE WEERDT, K. et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279–291, mar. 2011.

DÖRR, A.; SADIKI, A.; MEHDIZADEH, A. A discrete model for the apparent viscosity of polydisperse suspensions including maximum packing fraction. **Journal of Rheology**, v. 57, n. 3, p. 743–765, maio 2013.

DUBINA, E. et al. Interaction of water vapour with anhydrous cement minerals. **Advances in Applied Ceramics**, v. 109, n. 5, p. 260–268, Maio 2010.

DUBINA, E. et al. Influence of water vapour and carbon dioxide on free lime during storage at 80 °C, studied by Raman spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 111, p. 299–303, jul. 2013.

DUBINA, E.; WADSÖ, L.; PLANK, J. A sorption balance study of water vapour sorption on anhydrous cement minerals and cement constituents. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 11, p. 1196–1204, nov. 2011.

FARRIS, R. J. Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data. **Transactions of The Society of Rheology (1957-1977)**, v. 12, n. 2, p. 281–301, 1 jul. 1968.

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.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 4, p. 1244–1256, Abril 2006.

FLATT, R. J.; BOWEN, P. Yield Stress of Multimodal Powder Suspensions: An Extension of the YODEL (Yield Stress mODEL). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 4, p. 1038–1044, 1 abr. 2007.

FOURMENTIN, M. et al. Porous structure and mechanical strength of cement-lime pastes during setting. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 1–8, nov. 2015.

FRANKS, G. V. et al. Effect of interparticle forces on shear thickening of oxide suspensions. **Journal of Rheology**, v. 44, n. 4, p. 759–779, jul. 2000.

FUJII, A. L. et al. Impact of superplasticizer on the hardening of slag Portland cement blended with red mud. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 432–439, 2015.

FUKUHARA, M. et al. Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 11, n. 3, p. 407–414, 1 maio 1981.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions**. Boston, MA: Springer US, 1994.

GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 10, p. 1467–1477, Outubro 2001.

GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 4–13, jan. 2010.

GARRAULT, S. et al. Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration. **Materials and Structures**, v. 38, n. 4, p. 435–442, 2005.

GARRAULT, S.; NONAT, A. Hydrated Layer Formation on Tricalcium and Dicalcium Silicate Surfaces: Experimental Study and Numerical Simulations. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8131–8138, Dezembro 2001.

GARRAULT-GAUFFINET, S.; NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, n. 3–4, p. 565–574, Abril 1999.

GARTNER, E. et al. Hydration of Portland Cement. In: **Structure and Performance of Cements**. 2nd edition ed. [s.l.] CRC PRes, 2001. p. 57–113.

GARTNER, E. M. A proposed mechanism for the growth of CSH during the hydration of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 5, p. 665–672, Maio 1997.

GHASVAND, E.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; RAMEZANIANPOUR, A. M. Effect of grinding method and particle size distribution on the properties of Portland-pozzolan cement. **Construction and Building Materials**, v. 53, p. 547–554, Fevereiro 2014.

GULDBRAND, L. et al. Electrical double layer forces. A Monte Carlo study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 5, p. 2221–2228, mar. 1984.

HADLEY, D. W.; DOLCH, W. L.; DIAMOND, S. On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 1–6, jan. 2000.

HARUTYUNYAN, V. S. et al. Investigation of early growth of calcium hydroxide crystals in cement solution by soft X-ray transmission microscopy. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 4, p. 962–969, 1 fev. 2009.

HORNIBROOK, F. B.; KALOUSEK, G. L.; JUMPER, C. H. Effects of partial prehydration and different curing temperatures on some of the properties of cement and concrete. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 16, n. 5, p. 487, maio 1936.

HU, J.; GE, Z.; WANG, K. Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 657–663, 15 jan. 2014.

HUBLER, M. H.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Influence of nucleation seeding on the hydration kinetics and compressive strength of alkali activated slag paste. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 8, p. 842–846, Agosto 2011.

IOANNIDOU, K.; PELLENQ, R. J.-M.; GADO, E. D. Controlling local packing and growth in calcium–silicate–hydrate gels. **Soft Matter**, v. 10, n. 8, p. 1121–1133, 29 jan. 2014.

JANSEN, D. et al. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 134–138, jan. 2012.

JIANG, S. P.; MUTIN, J. C.; NONAT, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 4, p. 779–789, Maio 1995.

JÖNSSON, B. et al. Onset of cohesion in cement paste. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 20, n. 16, p. 6702–6709, 3 ago. 2004.

JÖNSSON, B. et al. Controlling the cohesion of cement paste. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 21, n. 20, p. 9211–9221, 27 set. 2005.

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.

KAKALI, G. et al. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 7, p. 1073–1077, jul. 2000.

KANTRO, D. L. Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste—A Miniature Slump Test. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1 jan. 1980.

KNUDSEN, T. Kinetics of the Reaction of β -C₂S and C₃S with CO₂ and Water Vapor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, n. 1–2, p. 114–115, 1 jan. 1980.

KOCABA, V. **Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags**. Thesis (Phd)—Lausanne: École Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), 2009.

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. **Transactions of the Society of Rheology**, v. 3, n. 1, p. 137–152, mar. 1959.

KUMAR, A.; BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Modelling early age hydration kinetics of alite. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 903–918, jul. 2012.

LAGANAPAN, A. M. et al. How colloid–colloid interactions and hydrodynamic effects influence the percolation threshold: A simulation study in alumina suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 458, p. 241–246, 15 nov. 2015.

LARRARD, F. DE. **Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach**. [s.l.] CRC Press, 1999.

LASAGA, A. C.; LUTTGE, A. Variation of Crystal Dissolution Rate Based on a Dissolution Stepwave Model. **Science**, v. 291, n. 5512, p. 2400–2404, 23 mar. 2001.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939–1947, Dezembro 2003.

LECOMPTE, T.; PERROT, A. Non-linear modeling of yield stress increase due to SCC structural build-up at rest. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 92–97, fev. 2017.

LOOTENS, D. et al. Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 5, p. 401–408, Maio 2009.

LOTHENBACH, B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. **Cement and Concrete Research**, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). v. 78, Part A, p. 57–70, Dezembro 2015.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1244–1256, Dezembro 2011.

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.

MCCARTER, W. J.; CURRAN, P. N. THE ELECTRICAL RESPONSE CHARACTERISTICS OF SETTING CEMENT PASTE. **MAGAZINE OF CONCRETE RESEARCH**, v. 36, n. 126, mar. 1984.

MEIER, M. R.; NAPHARATSAMEE, T.; PLANK, J. Dispersing performance of superplasticizers admixed to aged cement. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 232–240, 15 maio 2017.

MILLS, R.; LOBO, V. M. M. **Self-diffusion in Electrolyte Solutions: A Critical Examination of Data Compiled from the Literature**. [s.l.] Elsevier, 2013.

MINARD, H. et al. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1418–1426, Outubro 2007.

MOREL, F. M. M.; HERING, J. G. **Principles and Applications of Aquatic Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1993.

MULLER, A. C. A. et al. Densification of C–S–H Measured by ¹H NMR Relaxometry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 1, p. 403–412, 10 jan. 2013.

NACHBAUR, L. et al. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 183–192, fev. 2001.

NEHDI, M.; RAHMAN, M.-A. Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 11, p. 1993–2007, nov. 2004.

NICOLEAU, L. New Calcium Silicate Hydrate Network. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, v. 2142, p. 42–51, Maio 2010.

NICOLEAU, L.; NONAT, A.; PERREY, D. The di- and tricalcium silicate dissolutions. **Cement and Concrete Research**, v. 47, p. 14–30, Maio 2013.

NICOLEAU, L.; SCHREINER, E.; NONAT, A. Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 118–138, Maio 2014.

NONAT, A. et al. Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. **Solid State Ionics**, International Symposium on the Reactivity of Solids. v. 101, p. 923–930, 1 nov. 1997.

OLIVEIRA, A. **Melhoria do processo Hatschek, por meio de tratamento de dados históricos, para fabricação de telhas onduladas** Universidade de São Paulo (USP), , 2010.

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

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Analysis of the relation between inter-particle spacing (IPS) and suspension's viscosity. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, p. 155–159, maio 1999.

PAPO, A. Rheological models for cement pastes. **Materials and Structures**, v. 21, n. 1, p. 41–46, 1988.

PERROT, A. et al. Yield stress and bleeding of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 937–944, jul. 2012.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. A new model to predict the minimum viscosity of ceramic suspensions. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 160–165, set. 2000.

PLANK, J. Influence of moisture- and CO₂-induced ageing in cement on the performance of admixtures used in construction chemistry. **ZKG International**, v. 65, n. 10, p. 60–68, 2012.

POTANIN, A. A.; RUSSEL, W. B. Fractal model of consolidation of weakly aggregated colloidal dispersions. **Physical Review E**, v. 53, n. 4, p. 3702–3709, 1 abr. 1996.

QUEMADA, D. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. **Rheologica Acta**, v. 16, n. 1, p. 82–94, 1 jan. 1977.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 46–54, Fevereiro 2013.

RHODES, M. **Introduction to Particle Technology**. 2 ed ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

RIDI, F. et al. Water Confined in Cement Pastes as a Probe of Cement Microstructure Evolution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 10, p. 3080–3087, 12 mar. 2009.

ROTHSTEIN, D. et al. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1663–1671, out. 2002.

ROUSSEL, N. et al. Steady state flow of cement suspensions: A micromechanical state of the art. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 77–84, jan. 2010.

SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M.; SHAH, S. P. The influence of wall slip on yield stress and viscoelastic measurements of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 2, p. 205–212, fev. 2001.

SÁNCHEZ-HERRERO, M. J.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. C3S and C2S hydration in the presence of Na₂CO₃ and Na₂SO₄. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 7, p. 3188–3198, 1 jul. 2017.

SANT, G.; FERRARIS, C. F.; WEISS, J. Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 11, p. 1286–1296, nov. 2008.

SCHERER, G. W.; ZHANG, J.; THOMAS, J. J. Nucleation and growth models for hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 982–993, jul. 2012.

SCHMIDT, G. et al. Characterization of the ageing behaviour of premixed dry mortars and its effect on their workability properties. **ZKG International**, v. 60, n. 6, p. 94–103, 2007.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 1. ed. [s.l.] Artliber, 2006.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015). v. 78, Part A, p. 38–56, Dezembro 2015.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Special Issue — The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, July 8-13 2007. v. 38, n. 2, p. 128–136, fev. 2008.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [s.l.] CRC Press, 2016.

SILK, I. M. Exposure to Moisture Alters Well Cement. **Pet. Eng. Int.; (United States)**, v. 58:3, 1 mar. 1986.

SLEIMAN, H.; PERROT, A.; AMZIANE, S. A new look at the measurement of cementitious paste setting by Vicat test. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 5, p. 681–686, Maio 2010.

SPRUNG, S. Effect of Storage Conditions on the Properties of Cement. **Zem Kalk Gips**, v. 31, n. Issue 6, p. 305–309, jun. 1978.

STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. v. 41, n. 7, p. 666–678, jul. 2011.

STOIAN, J. et al. New insights into the prehydration of cement and its mitigation. **Cement and Concrete Research**, v. 70, p. 94–103, Abril 2015.

STREET, R. L.; WATTERS, G. Z.; VENNARD, J. K. **Elementary fluid mechanics**. New York: J. Wiley, 1996.

STRUBLE, L. J.; SCHULTZ, M. A. Using creep and recovery to study flow behavior of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 6, p. 1369–1379, 1 nov. 1993.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. [s.l.] Thomas Telford, 1997.

TAYLOR, H. F. W.; TURNER, A. B. Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids. **Cement and Concrete Research**, v. 17, n. 4, p. 613–623, 1 jul. 1987.

THEISEN, K.; JOHANSEN, V. Prehydration and Strength Development of Portland Cement. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 54, n. 9, p. 787–789, 791, 1 set. 1975.

THOMAS, J. J. et al. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1257–1278, Dezembro 2011.

THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; ALLEN, A. J. Relationships between Composition and Density of Tobermorite, Jennite, and Nanoscale CaO–SiO₂–H₂O. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 17, p. 7594–7601, 6 maio 2010.

THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; CHEN, J. J. Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4327–4334, 19 mar. 2009.

TOPÇU, İ. B.; ŞENGEL, H. S. Early strength gain of mortar with prehydration of the cements. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 37, n. 1, p. 125–130, 1 jan. 2010.

V. S. RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, J. J. Preface. In: **Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology**. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001. p. ix–xiii.

VEKTARIS, B.; KAZILIŪNAS, A.; STRIŪGIENĖ, I. Ageing of Dry Cement Mixes for Finishing Purposes. **Materials Science**, v. 19, n. 3, 20 set. 2013.

VIALIS-TERRISSE, H.; NONAT, A.; PETIT, J.-C. Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 244, n. 1, p. 58–65, 1 dez. 2001.

WESTMAN, A. E. R.; HUGILL, H. R. The Packing of Particles¹. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 13, n. 10, p. 767–779, 1 out. 1930.

WHALEN, J. W. Physical chemistry of surfaces, fourth edition (Adamson, Arthur W.). **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 11, p. A322, 1 nov. 1983.

WHITTAKER, M. et al. The effect of prehydration on the engineering properties of CEM I Portland cement. **Advances in Cement Research**, v. 25, n. 1, p. 12–20, fev. 2013.

WINNEFELD, F. Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers. **Zement Kalk Gips**, v. 61, n. 11, p. 68–77, 2008.

YANG, M.; NEUBAUER, C. M.; JENNINGS, H. M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions. **Advanced Cement Based Materials**, v. 5, n. 1, p. 1–7, 1 jan. 1997.

ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 10, p. 1024–1036, Outubro 2011.

ZHENG, W.; YING-ZI, Y.; JIA-HE, L. I. Preparation of C-S-H-phase nuclei and its effects on compressive strength of cement. **MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 15, n. 6, p. 789–791, 796, 2007.

ZHOU, Z. et al. The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. **Journal of Rheology**, v. 43, n. 3, p. 651–671, maio 1999.

ZINGG, A. et al. The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes — New insight by cryo-microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 522–529, abr. 2008.