"Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland"

10-2000

Aluísio Bráz de Melo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
Área Interunidades - Ciência e Engenharia de
Materiais - da Universidade de São Paulo, como
parte dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

DEDALUS - Acervo - EESC

31100036894

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio

São Carlos
2000

Class.	100-000
Doc.	3581
Título	Tese/tes

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca - EESC/USP

M528i Melo, Aluisio Bráz de
Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no
desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento
Portland / Aluisio Bráz de Melo.
-- São Carlos, 2000.

Tese (Doutorado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de
São Carlos-Universidade de São Paulo, 2000.
Área: Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Jefferson Benedicto Libardi Liborio.

1. Cura térmica. 2. Concreto de cimento Portland.
3. Adições. 4. Resistência mecânica. 5. Etringita secundária.
Concreto de alto desempenho. I. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - CEP 13560-970 - São Carlos-SP - Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

E-mail: erica@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ALUÍSIO BRAZ DE MELO, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 10/03/2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. JEFFERSON B. LIBARDI LIBÓRIO -Orientador (EESC/USP)

Prof. Dr. EDUVALDO PAULO SICHIERI (EESC/USP)

Prof. Dr. MILTON FERREIRA DE SOUZA (IFSC/USP)

Profa. Dra. MERCIA MARIA SEMENSATO BOTTURA DE BARROS (EPUSP)

Prof. Dr. PAULO ROBERTO DO LAGO HELENE (EPUSP)

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a algumas pessoas e instituições que, de diferentes formas, contribuíram para a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, ao meu orientador, professor doutor Jefferson Liborio, que acreditou no meu potencial, dispondo-se a me guiar de forma tão lúcida e competente, pelos caminhos da pesquisa em Ciências e Engenharia dos Materiais.

Ao meu Pai, pelo exemplo de dedicação e estímulo aos estudos.

À Josefa Dorziat, querida professora de português, pelo seu prestigioso trabalho de correção.

Ao casal Rubens Paes Barreto e Ana Lúcia Barbosa Paes Barreto, pelo apoio incondicional nessa temporada em São Paulo.

À equipe de técnicos dos diversos laboratórios (CCDM, Multi-usuário do IFSC, IQSC e LCC-EESC) que freqüentei para a elaboração de ensaios, em especial aos técnicos Sérgio e Paulo do Laboratório de Construção Civil EESC-USP.

Aos professores do programa de pós-graduação da Interunidades (EESC-IFSC-IQSC/USP) que contribuíram através das disciplinas cursadas.

À professora doutora Maria Alba Cincotto pelas sugestões valiosas para melhoria do trabalho final e pelos ensinamentos transmitidos na disciplina cursada na Escola Politécnica - USP.

À todos da EESC-USP, pela acolhida carinhosa em São Carlos durante os anos de curso.

À FAPESP, pela concessão de bolsa de estudos e de recursos da reserva técnica, sem os quais esta pesquisa não se concretizaria.

As empresas CIMENTO CIMINAS ("HOLDERCIM" Brasil S.A.), SIKA S.A. e Microsilica Tec. Indústria e Comércio Ltda. pelas contribuições materiais.

INFLUÊNCIA DA CURA TÉRMICA A VAPOR NO DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND.

Aluísio Braz de Melo

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE QUADROS	vi
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. ESTUDO TEÓRICO.....	7
4. MECANISMO DE HIDRATAÇÃO DOS AGLOMERANTES HIDRÁULICOS.....	11
4.1. Definições.....	11
4.1.1. Cimento Portland.....	11
4.1.2. Adições	13
4.1.3. Aditivos.....	15
4.2. Hidratação das fases do cimento Portland	22
4.3. Hidratação do cimento Portland	25

4.3.1.	Estrutura na pasta endurecida	25
4.3.2.	Formação das substâncias hidratadas	32
4.4.	Ação e efeito do aditivo superplastificante	40
4.5.	Hidratação da escória	50
4.6.	Reação do cimento Portland com a sílica ativa	53
5.	EFEITO DA TEMPERATURA DE CURA NA HIDRATAÇÃO E NAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND	59
5.1.	Identificação de compostos no cimento anidro	62
5.2.	Identificação de compostos no cimento hidratado	64
5.3.	Formação da Etringita e Monossulfato	69
5.4.	Hidratação do cimento em temperaturas elevadas	73
5.4.1.	Formação da etringita secundária	78
5.4.2.	Formação da hidrogranada	85
5.5.	Interação entre cimento e aditivo em temperaturas elevadas	91
6.	INVESTIGAÇÃO EXPERIMENTAL	94
6.1.	Dosagens avaliadas	94
6.2.	Regimes de Cura avaliados	99
6.3.	Procedimento para moldagem de corpos de prova	100
6.4.	Plano para ensaios	101
6.4.1.	Ensaio em Pastas	102
6.4.2.	Ensaio em argamassa	103
6.4.3.	Ensaio em concreto	103
6.4.4.	Métodos para ensaios específicos	106
7.	ANÁLISE DOS RESULTADOS	116
7.1.	Resistência à compressão axial simples	118
7.2.	Interações entre o cimento, o superplastificante e a temperatura	119
7.3.	Caracterização do desempenho mecânico dos concretos	125
7.4.	Concretos selecionados para representar desempenho mecânico nas avaliações microestruturais	130
7.5.	Difração de raio - X	139
7.5.1.	Análise DRX nas amostras de Controle	141
7.5.2.	Análise DRX nas amostras do Estudo I	147

7.5.3.	Análise DRX nas amostras do Estudo 2.....	151
7.6.	Termogravimetria	160
7.6.1.	Análise TG nas amostras de Controle.....	161
7.6.2.	Análise TG nas amostras do Estudo 1	168
7.6.3.	Análise TG nas amostras do Estudo 2.....	173
7.7.	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio.....	179
7.8.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	188
8.	CONCLUSÕES	250
9.	ANEXOS.....	255
9.1.	Anexo "A" - Caracterização dos aglomerantes.....	255
9.2.	Anexo "B" - Caracterização dos agregados.....	257
9.3.	Anexo "C" - Caracterização do aditivo SP	258
9.4.	Anexo "D" - Caracterização da sílica ativa.....	259
9.5.	Anexo "E" - Caracterização do calcário ("filer").....	262
9.6.	Anexo "F" - Resistência à compressão em todas as amostras.....	263
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	266

Aluísio Braz de Melo

FIGURA 01 - Esquema da distribuição das fases presentes no concreto	07
FIGURA 02 - Esquema para aproximação entre estudos teórico e experimental ...	10
FIGURA 03 - Mecanismos de ação do aditivo modificador de pega	18
FIGURA 04 - Características das quatro fases sólidas principais, geralmente presentes na pasta de cimento Portland	26
FIGURA 05 - Quantidades e significado dos tipos de vazios presentes na pasta de cimento Portland	29
FIGURA 06 - Tipos de águas presentes na pasta de cimento Portland	31
FIGURA 07 - Representação esquemática da hidratação do cimento Portland comum	34
FIGURA 08 - Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland.....	37
FIGURA 09 - Representação esquemática de flocos de partículas de cimento	41
FIGURA 10 - Dependência do abatimento na adsorção de SNF em pastas de cimento	45
FIGURA 11 - Difratoograma de um cimento Portland anidro.....	63
FIGURA 12 - Influência do CO ₂ nas reações de hidratação do C ₃ A em cimentos Portland.....	71
FIGURA 13 - Diferenças entre os mecanismos de formação da hidrogranada em função da cura térmica com T _{máx} > 80°C e de matrizes compostas com cimento Portland e escória, com teor menor do que 40% em substituição ao cimento	90
FIGURA 14 - Resultado para argamassa sob cura normal (1994)	92
FIGURA 15 - Resultado para argamassa sob cura térmica (1994)	92
FIGURA 16 - Regimes de cura utilizados na investigação experimental.....	100
FIGURA 17 - Comparação entre curas normal X térmica para argamassa A.....	120
FIGURA 18 - Comparação entre curas normal X térmica para argamassa B.....	120
FIGURA 19 - Comparação entre argamassas “A” e “B” em cura normal.....	121
FIGURA 20 - Comparação entre argamassas “A” e “B” em cura térmica	121
FIGURA 21 - Comparações entre estudos para dois períodos (1994 e 1997) sob cura normal e cura térmica	122
FIGURA 22 - Comparação entre as dosagens C, D e E1 sob cura normal.....	125
FIGURA 23 - Comparação entre as dosagens C, D e E1 sob cura térmica	126

FIGURA 24 - Comparação entre as dosagens C e E1, avaliando o ganho de resistência devido à sílica ativa para os dois regimes de cura	127
FIGURA 25 - Perda de resistência mecânica em idades avançadas, devido à cura térmica para as dosagens C, D e E1	128
FIGURA 26 - Comparação entre as dosagens E2, F e G sob cura normal	128
FIGURA 27 - Comparação entre as dosagens E2, F e G sob cura térmica.....	129
FIGURA 28 - Efeito da adição sílica ativa (SA) compensando a perda de resistência mecânica devido à cura térmica sob ciclos curtos	130
FIGURA 29 - Resultados de resistência mecânica para a dosagem de Controle (C) utilizando o CP V ARI Plus; a/c=0,45	131
FIGURA 30 - Resultados de resistência mecânica para a dosagem do Estudo 1 (E1) utilizando o CP V ARI Plus; a/c=0,45; 1% SP; 10% AS	131
FIGURA 31 - Resultados de resistência mecânica para a dosagem do Estudo 2 (E2) utilizando o CP V ARI RS; a/c=0,45; 1% SP; 30% escória, 10% SA)	132
FIGURA 32 - Efeito das adições na perda de resistência à compressão em função da duração dos ciclos térmicos	133
FIGURA 33 - Difratoograma para o CP V ARI Plus na condição anidro	140
FIGURA 34 - Difratoograma para amostra de Controle cura normal	144
FIGURA 35 - Difratoograma para amostra de Controle cura térmica ciclo curto	145
FIGURA 36 - Difratoograma para amostra de Controle cura térmica ciclo longo ...	146
FIGURA 37 - Difratoograma para amostra do Estudo 1 cura normal.....	148
FIGURA 38 - Difratoograma para amostra do Estudo 1 cura térmica ciclo curto....	149
FIGURA 39 - Difratoograma para amostra do Estudo 1 cura térmica ciclo longo ...	150
FIGURA 40 - Difratoograma para amostra do Estudo 2 cura normal	152
FIGURA 41 - Difratoograma para amostra do Estudo 2 cura térmica ciclo curto....	153
FIGURA 42 - Difratoograma para amostra do Estudo 2 cura térmica ciclo longo ...	154
FIGURA 43 - Resultado de DRX realizada na amostra de gipsita presente nos cimentos avaliados (D = dolomita)	157
FIGURA 44 - Intensidade do pico principal da portlandita (CH) para as amostras de Controle, Estudo 1 e Estudo 2, em função dos regimes de cura. a) cura normal; b) cura térmica com ciclo curto; c) cura térmica com ciclo longo	159
FIGURA 45 - Exemplo mostrando as curvas TG e DTG	160
FIGURA 46 - Grau de hidratação em função dos resultados de TG para todos os regimes de cura	163
FIGURA 47 - DTG para amostra de controle em cura normal	164
FIGURA 48 - DTG para amostra de controle em cura térmica ciclo curto	165
FIGURA 49 - DTG para amostra de controle em cura térmica ciclo longo	166
FIGURA 50 - DTG para amostra de Estudo 1 em cura normal	170

FIGURA 51 - DTG para amostra de Estudo 1 em cura térmica ciclo curto	171
FIGURA 52 - DTG para amostra de Estudo 1 em cura térmica ciclo longo	172
FIGURA 53 - DTG para amostra de Estudo 2 em cura normal	176
FIGURA 54 - DTG para amostra de Estudo 2 em cura térmica ciclo curto	177
FIGURA 55 - DTG para amostra de Estudo 2 em cura térmica ciclo longo	178
FIGURA 56 - Resultado de porosidade obtido por PIM aos 28 dias para amostras de Controle (Pasta de cimento Portland; a/c=0,45)	180
FIGURA 57 - Resultado de porosidade obtido por PIM aos 28 dias para amostras do Estudo 1 (Pasta de cimento Portland; a/c=0,45; 10%SA; 1%SP)....	180
FIGURA 58 - Resultado de porosidade obtido por PIM aos 28 dias para amostras do Estudo 2 (Pasta de cimento Portland; a/c=0,45; 10%SA; 30%escória;1%SP).....	181
FIGURA 59 - Porosidade na faixa de interesse para avaliar os efeitos da cura térmica -Estudo 1 x Controle.....	181
FIGURA 60 - Porosidade na faixa de interesse para avaliar os efeitos da cura térmica -Estudo 2 x Controle.....	182
FIGURA 61 - Estudo semi-quantitativo das fases presentes empastas de cimento Portland pelo uso de MEV.....	190
FIGURA 62 - Relações Ca/Si, Al/Ca e Ca/Si+Al, para todas as idades e regimes de cura (Controle x Estudo 1 x Estudo 2)	193
FIGURA 63 - Relações Ca/Si, para a idade de 28 dias e todos os regimes de cura (Controle x Estudo 1 x Estudo 2).....	194
FIGURA 64 - Confronto entre MEV e TG para OPH e CH e entre MEV e PIM para poros (Controle)	197
FIGURA 65 - Confronto entre MEV e TG para OPH e CH e entre MEV e PIM para poros (Estudo 1).....	198
FIGURA 66 - Confronto entre MEV e TG para OPH e CH e entre MEV e PIM para poros (Estudo 2).....	199
FIGURA 67 - Micrografias (500x) para amostra de Controle sob cura normal.....	202
FIGURA 68 - Micrografias (500x até 10.000x) para amostra de Controle sob cura normal.....	203
FIGURA 69 - Micrografias (500x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo curto.....	204
FIGURA 70 - Micrografias (1.190x até 6.000x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo curto (C-Tcc28).....	205
FIGURA 71 - Micrografias (500x) comparando cura normal e cura térmica ciclo curto para amostra de Controle (28 dias).....	206
FIGURA 72 - Micrografias (500x até 4.000x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo longo.....	207

FIGURA 73 - Micrografias (1.500x até 8.000x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo longo (C-Tcl28).....	208
FIGURA 74 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 1 sob cura normal.....	210
FIGURA 75 - Micrografias (500x até 3.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura normal (E1-N1).....	211
FIGURA 76 - Micrografias (3.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura normal (E1-N28).....	212
FIGURA 77 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo curto.....	213
FIGURA 78 - Micrografias (3.000x até 5.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo curto.....	214
FIGURA 79 - Micrografias (3.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo curto.....	215
FIGURA 80 - Micrografias (500x) comparando cura normal e cura térmica ciclo curto para amostra do Estudo 1 (28 dias).....	216
FIGURA 81 - Micrografias (500x até 5.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo longo.....	217
FIGURA 82 - Micrografias (1.500x até 5.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo longo (E1-Tcl28).....	218
FIGURA 83 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 2 sob cura normal.....	220
FIGURA 84 - Micrografias (5.000x até 5240x) para amostra do Estudo 2 sob cura normal.....	221
FIGURA 85 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo curto.....	222
FIGURA 86 - Micrografias (1.500x até 13.000x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo curto.....	223
FIGURA 87 - Micrografias (500x) comparando cura normal e cura térmica ciclo curto para amostra do Estudo 2.....	224
FIGURA 88 - Micrografias (500x até 4.000x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo longo.....	225
FIGURA 89 - Micrografias (1.000x até 5.000x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo longo.....	226
FIGURA 90 - Micrografias (500x) para efeito da duração do ciclo térmico para idade imediata (Controle, Estudo 1e Estudo 2).....	228
FIGURA 91 - Micrografias (500x) - efeito da duração do ciclo térmico para idade 28 dias (Controle, Estudo 1e Estudo 2).....	229
FIGURA 92 - Micrografias (3.000x até 6.000x) - efeito da duração do ciclo térmico na borda do grão anidro - idade 28 dias (C, E1e E2).....	230
FIGURA 93 - Micrografias (10.000x até 15.000x) - morfologia de alguns produtos hidratados sob o efeito da cura térmica (pasta fraturada).....	232

FIGURA 94 - Micrografias (100x até 35.000x) - morfologia do C-S-H sob o efeito da cura térmica ciclo longo (pasta fraturada: E2-Tclh).....	233
FIGURA 95 - Micrografias (5.000x até 56.660x) - morfologia do C-S-H (esquerda) e do AFt (direita) sob o efeito da cura térmica ciclo longo (pasta fraturada: C-Tclh).....	234
FIGURA 96 - Micrografias (100x até 3.000x) - características das partículas de escória de alto forno presente nas amostras.....	235
FIGURA 97 - Micrografias (58x até 40.340x) - ruptura característica nas amostras fraturadas de concreto E2-Tcl28 e E2 -N28	236
FIGURA 98 - Micrografias (5.040x até 21.620x) - formações de hidratos nos poros nas amostras fraturadas de concreto E2-Tcl28 e E2 -N28	237
FIGURA 99 - Micrografias (1.000x até 40.000x) - formações de hidratos nos poros e microfissuras nas amostras em pastas fraturadas E2Tcl28 e E2 -N28	238
FIGURA 100 - Micrografias (10.000x até 35.000x) - formações de AFt e CH nos poros nas amostras em pastas fraturadas E2Tcl28 e E2 -N28	239

ANEXOS

FIGURA A1 - Curva granulométrica da areia.....	257
FIGURA A2 - Curva granulométrica do pedrisco.....	258
FIGURA A3 - Micrografia obtida com elétrons retroespalhados na amostra E1-Tcch	260
FIGURA A4 - Evolução da resistência a compressão simples para corpos de prova em pasta, submetidos a cura em câmara úmida ($T_{máx}=23^{\circ}\text{C}$).....	261
FIGURA A5 - Resultado do DRX na amostra de calcário utilizado para preparar o “filler” adicionado nos cimentos pesquisados	262
FIGURA A6 - Micrografia da amostra pedra calcária com presença de SiO_2 (80% Si e 20% O - por EDS sobre a região cinza escuro) e Pirita (pontos brancos)	263

INFLUÊNCIA DA CURA TÉRMICA A VAPOR NO DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND.

Aluísio Braz de Melo

LISTA DE QUADROS

QUADRO I -	Relação entre os ensaios propostos e os respectivos graus de contribuição e objetivos para as análises	06
QUADRO II -	Classificação, composição e características das partículas de subprodutos silicosos	15
QUADRO III -	Efeito predominante do aditivo em função da orientação da molécula em relação às interfaces ar-água e cimento-água	16
QUADRO IV -	Significado físico das reações básicas de hidratação do cimento Portland	39
QUADRO V -	Variáveis consideradas para análises dos resultados	97
QUADRO VI -	Resumo dos ensaios implementados no estudo experimental	103
QUADRO VII -	Identificação e idades dos ensaios realizados para as amostras de Controle, Estudo 1 e Estudo 2	105
QUADRO VIII -	Legenda adotada para as fases identificadas nos difratogramas em pastas de cimento Portland	140
QUADRO IX -	Discriminação da fases presentes na pasta de cimento hidratada pelos tons de cinza	189

INFLUÊNCIA DA CURA TÉRMICA A VAPOR NO DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND.

Aluísio Braz de Melo

LISTA DE TABELAS

TABELA 01 - Relação entre dimensão das partículas de cimento Portland e tempo de hidratação, sob condições normais de cura	12
TABELA 02 - Quantidade de (%) hidróxido de cálcio em pastas determinada por TGA com e sem SP.....	43
TABELA 03 - Exemplos de resistências iniciais elevadas conseguidas com adição de SP	47
TABELA 04 - Variação da taxa de hidratação (%) das fases presentes no cimento Portland	60
TABELA 05 - Temperaturas de referência (DTA) para a identificação dos fenômenos correspondentes.....	64
TABELA 06 - Temperaturas de referência (TG) para quantificação dos fenômenos correspondentes	65
TABELA 07 - A influência da temperatura de cura na característica dos hidratados observados por MEV (BSE), 28 dias após os ciclos térmicos iniciais	78
TABELA 08 - Dosagens avaliadas em estudos anteriores.....	94
TABELA 09 - Dosagens em argamassa avaliadas, para consistência de 180mm +/- 10mm (mesa de abatimento)	98
TABELA 10 - Resúmo das dosagens em concreto avaliadas (1:3,5) para consistência de 220mm +/- 10mm (mesa de abatimento).....	98
TABELA 11 - Composição do cimento CP V ARI Plus para períodos diferentes .	118
TABELA 12 - Relação entre C_3A e sulfato de cálcio para o cimento CP V ARI Plus considerando períodos diferentes.....	118
TABELA 13 - Resumo de resultados de TG corrigidos para todas as amostras.....	162
TABELA 14 - Resultado da porosidade total obtido por PIM.....	182
TABELA 15 - Relações entre elementos (%) obtidas pelo EDS	241
TABELA 16 - Resumo geral de alguns dados relevantes a partir de vários ensaios	243
TABELA A1 - Propriedades químicas do clínquer e adições.....	255
TABELA A2 - Propriedades químicas dos cimentos avaliados.....	256
TABELA A3 - Composição potencial (BOGUE) e propriedades físicas dos cimentos avaliados (1997).....	256
TABELA A4 - Composição dos cimentos avaliados	257

TABELA A5 - Resultado qualitativo e semi-quantitativo por MEV com microanálise na amostra de SP (1997)	259
TABELA A6 - Resultados de resistência à compressão para as amostras "D", "F" e "G", submetidas à cura normal e cura térmica com ciclo curto	264
TABELA A7 - Resultados de resistência à compressão para as amostras "C", "E1" e "E2", submetidas à cura normal e cura térmica com ciclo curto e ciclo longo.....	265

INFLUÊNCIA DA CURA TÉRMICA A VAPOR NO DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND.

Aluísio Braz de Melo

LISTA DE ABREVIATURAS

A = Al_2O_3

a/c = Relação água/cimento

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC = Água quimicamente combinada

AFm = Monossulfoaluminato de cálcio

AFt = Trissulfoaluminato de cálcio (etringita)

AFtp = Etringita primária

AFtS = Etringita secundária

ASTM – American Society Test Materials

BSE = Elétrons retroespalhados

C = CaO

$\bar{C}$ = CO_2

C_2S = Silicato Dicálcico (BC_2S)

C_3A = Aluminato Tricálcico

C_3S = Silicato Tricálcico

C_4AF = Ferroaluminato Tetracálcico

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ = Hidróxido de cálcio

C-A-H = Aluminato de cálcio

CaPNS = Sulfonado poli-naftaleno de cálcio;

CH = Hidróxido de cálcio ou Portlandita

CN = Cura normal ($T_{\text{máx}} = 23^\circ\text{C}$)

CP = Cimento Portland

CP V ARI Plus = Cimento de alta resistência inicial

CP V ARI RS = Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfato

C-S-H = Silicato de cálcio hidratado (CSH)

CT = Cura Térmica ($T_{\text{máx}} = 61^\circ\text{C}$ e 70°C)

DRX = Difração de raio-x

DTA = Análise térmica diferencial

DTG = Termogravimetria derivada
 E = Escória de alto forno
 EDS = Espectroscopia por dispersão de energia
 $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$
 f_c = Resistência à compressão axial simples
 $H = \text{H}_2\text{O}$
 ICDD = International Centre for Diffraction Data
 $\text{KS} = \text{Fator de saturação da cal} (= 2,8\text{SiO}_2 + 1,18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3)$
 $\text{MA} = \text{Módulo de alumina (fundente} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3)$
 MEV = Microscopia eletrônica de varredura
 $\text{MS} = \text{Módulo de sílica} (= \text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3))$
 NaPMS = Sulfonado poli-melamina de sódio
 NaPNS = Sulfonado poli-naftaleno de sódio
 OPH = Outros produtos hidratados (outros hidratados)
 PIM = Porosimetria por intrusão de mercúrio
 PR = Perda ao fogo
 QBSD = Elétrons retroespalhados
 RAA = Reação álcali-agregado
 RI = Resíduo insolúvel
 $S = \text{SiO}_2$
 $\bar{S} = \text{SO}_3$
 SA = Sílica ativa (microsílica, sílica amorfa)
 SE = Elétrons secundários
 SMF= Sulfonado melemína formaldeído
 SNF= Sulfonado naftaleno formaldeído
 SP – Superplastificante
 Tcc = Térmico ciclo curto
 Tcl = Térmico ciclo longo
 TG = Termogravimetria
 TGA = Análise termogravimétrica
 UR = Umidade relativa
 VPA = Vapor sob pressão atmosférica
 WDS = Espectrômetro de dispersão de comprimento de onda

INFLUÊNCIA DA CURA TÉRMICA A VAPOR NO DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS DE CIMENTO PORTLAND.

Aluísio Braz de Melo

RESUMO

Os investimentos iniciais em moldes na indústria de pré-moldados de concreto de cimento Portland, em geral, são altos, havendo a necessidade de utilizá-los o mais intensivamente possível entre uma e outra moldagem. A consequência é que a desforma pode ocorrer em instantes inadequados, comprometendo a durabilidade do produto. Isto contraria o conceito fundamental da pré-moldagem que está relacionado ao rigoroso controle de qualidade do produto. A cura térmica é uma alternativa, pois é utilizada para acelerar a resistência mecânica inicial do concreto. Esse benefício imediato é acompanhado por uma redução na resistência final comparativamente à cura normal em câmara úmida. Esta redução é atribuída ao desenvolvimento de uma microestrutura modificada. Para investigar esse fenômeno, com base nos conhecimentos em ciência e engenharia dos materiais, desenvolve-se um estudo experimental, aplicado a pré-moldados com pequena espessura. O objetivo principal é analisar tais modificações e os compostos hidratados, formados ao longo do tempo após a cura térmica, considerando os materiais empregados e estabelecendo relações com a perda de resistência final. Leva-se em conta a influência das adições e da duração dos ciclos térmicos. A análise da microestrutura está baseada nos seguintes ensaios: porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura, termogravimetria e difração de raio -X. Confirma-se com base nos resultados que a cura térmica favorece a maior formação de portlandita e também acelera a reação pozolânica. Para a composição entre o cimento Portland, a escória de alto forno (30%) e a sílica ativa (10%), submetidas a ciclos térmicos longos (12 horas, $T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$), observa-se a maior perda na resistência mecânica a longo prazo. Neste caso, há fortes indícios de que há formação de fases com menor desempenho mecânico. Através de micrografias, para essa amostra, sugere-se a formação da etringita secundária com maior prejuízo na interface pasta-agregado. As conclusões sugerem que para minimizar as interferências no processo de cura e garantir resistências mínimas nas desmoldagens rápidas, com poucas perdas a longo prazo, é interessante associar ciclos térmicos curtos, cimento de alta resistência inicial, sílica ativa e superplastificante.

Palavras-chave: cura térmica, microestrutura, concreto de cimento Portland, adições, resistência mecânica, etringita secundária, concreto de alto desempenho.

THE INFLUENCE OF STEAM CURING IN DEVELOPMENT OF MICROSTRUCTURE OF PORTLAND CEMENT CONCRETE

Aluísio Braz de Melo

ABSTRACT

The initial investments of molds in the industry which makes pre-cast of Portland cement concrete is usually very high, thus creating a necessity to maximize the utilization of each moldings. The consequence is that the forms can be removed at inadequate time, which compromise the durability of the product. This contradicts the fundamental concepts of the pre-castings, which is related to a severe quality control. Steam curing is an alternative treatment and is used to accelerate the initial mechanical resistance of the concrete. This immediate benefit is accompanied by the decrease on final resistance compared to normal curing in humid chamber. This reduction is attributed to the development of a modified microstructure. To investigate this phenomenon, based on knowledge of materials science and engineering, an experimental study is developed which is applied in pre-cast with small thickness. The main objective of this work is to analyze the microstructure modifications and the hydrated compounds formed, after a period of steam curing, taking in account the used materials, also to establish a relations with the loss of final strength. The influence of additions and duration of steam cycles are considered. The analyses of microstructures are based on the following tests: mercury intrusion porosimetry, scanning electron microscope, thermogravimetry and X-ray diffraction. Based on the results it can be confirmed that steam curing favors a large formation of portlandite and also accelerates pozzolanic reaction. For the composition of Portland cement, slag furnace blast (30%) and active silica (10%), submitted for long period of thermal cycles (12hours, $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$), a great loss strength was observed. In this case it is possible the formation of phases with poor mechanical performance. Through micrographs, for this sample, it is observed the formation of secondary ettringite with a large damage in the interface aggregate-paste. The conclusions suggest that to minimize the interference in the process of curing and to guarantee a minimum strength during the rapid separation of the concrete from the molds, with a minor loss in a long term, it is interesting to associate short steam cycles, high initial resistance cement, active silica and superplasticizer.

Key words: Steam curing, microstructure, Portland cement concrete, additions, strength, secondary ettringite, high performance concrete.

1. Introdução

A indústria de pré-moldados de concreto de cimento Portland defronta-se com a necessidade de reduzir, ao máximo, o tempo de ocupação dos moldes. Em geral, os investimentos iniciais em moldes nessa indústria são altos, havendo a necessidade de utilizá-los o mais intensivamente possível entre uma e outra moldagem. O problema está na obtenção de condições mínimas para manipulações em pequenas idades. A necessidade de racionalizar ao máximo o uso dos moldes metálicos faz com que haja desforma em instantes inadequados que compromete o produto e acelera o processo de degradação do concreto.

Isto contraria o conceito fundamental da pré-moldagem que está relacionado a um rigoroso controle de qualidade do produto, que o tornaria mais durável, comparado àquele moldado no local da obra. Com a pré-moldagem, considerando a possibilidade de aplicação plena dos conhecimentos teóricos, desde que a moldagem é realizada fora do local de utilização, não se pode admitir que o produto final tenha qualidade igual ou inferior àquele moldado na obra.

Nessas indústrias de concreto pré-moldado, a técnica de cura para acelerar o desenvolvimento de resistência mecânica, como método padrão para grandes produções, é através do uso de elevação de temperatura do concreto nas idades iniciais.

A idéia da aplicação de processos de cura acelerada está em obter maiores resistências mecânicas nas primeiras idades, permitindo basicamente:

1. liberação das formas e dispositivos de protensão (no caso de elementos protendidos);
2. dispensa de tanques de imersão ou outros processos, geralmente utilizados em cura normal e conseqüente redução de espaço destinado à cura, no canteiro de obras ou nas indústrias de pré-fabricados;
3. menor necessidade de estoques;
4. facilidade em cumprir os prazos de entrega, uma vez que os atrasos podem ser reduzidos.

A negligência geralmente observada no processo de cura sob condições ambientes, que permite a rápida evaporação da pequena quantidade da água de mistura utilizada na produção de pré-moldados de concreto, pode trazer maiores prejuízos no desempenho dos elementos do que aqueles prejuízos à longa idade devido à cura acelerada. No concreto de alto desempenho, que utiliza baixas relações água/cimento (a/c), o período de cura mais crítico para essa perda de água é entre 12 horas e 36 horas (AITCIN, 1997). Nos pré-moldados, que também utilizam baixas relações a/c, o período de cura crítico deve ser o mesmo, o que coloca a cura térmica a vapor sob pressão atmosférica, como uma alternativa válida para o controle e a garantia de uma cura bem realizada neste período.

Vale lembrar que a preocupação com a cura, conforme a velocidade de hidratação do cimento ou de sistemas compostos com cimentos e adições, deve ir até entre 3 dias e 7 dias após a moldagem, pois após esse período a maior parte do cimento na superfície do concreto já hidratou, criando uma estrutura compacta de produtos hidratados e, portanto, dificuldade para o movimento de água através da microestrutura.

Aproveitar a maior velocidade de hidratação do cimento e utilizar a cura térmica a vapor sob pressão atmosférica com ciclos curtos, permitindo acelerar o ganho inicial de resistência mecânica em curtos espaços de tempo (ex.: cerca de 2 horas e 30 minutos de ciclo térmico), é uma alternativa interessante considerando os períodos críticos de cura e a importância em minimizar os gastos de energia com cura térmica por elemento produzido. Os ciclos térmicos curtos com temperatura máxima mais baixa também devem ser interessantes, pois devem minimizar as interferências no processo de cura e conseqüentemente minimizar as alterações das propriedades, a longo prazo, dos elementos produzidos.

Deve-se ter em mente que para enfrentar a maioria dos problemas da indústria da construção civil é relevante buscar soluções de forma balanceada para os três termos da equação: a qualidade, o custo e o tempo. Estes de algum modo estão relacionados ao valor agregado do produto fabricado e não se deve supervalorizar um em detrimento dos outros dois. No caso dos pré-moldados de concreto, o aspecto de durabilidade, tão relegado no passado, assume grande importância e algumas soluções significam acrescentar novos itens (materiais) nas planilhas de custo dos produtos ou mesmo novas atividades (cura acelerada) no processo de fabricação que

podem implicar em variação do tempo gasto por elemento fabricado. Desse modo, deve-se questionar o custo efetivo para se buscar uma garantia de durabilidade nos elementos produzidos. Será que há um custo ou é melhor dizer que há um investimento? O elevado custo de um determinado item isolado pode até não compensar o resultado final, porém deve-se levar em conta também o custo global das soluções propostas, incluindo os parâmetros de qualidade e de tempo envolvidos.

Fazendo analogia ao que foi dito em relação ao concreto de alto desempenho e considerando o período crítico de cura do concreto poder-se-ia dizer que assim como numa obra a melhor forma de assegurar uma cura do concreto adequada e eficaz é pagar empreiteiros para executá-la (AITCIN, 1997), nas indústrias de pré-moldados, talvez, a melhor maneira fosse realizar a cura acelerada.

O processo de cura acelerada tem sido bastante investigado por vários autores (CAMARINI & CINCOTTO, 1995; CAMPBELL & DETWILER, 1993; KJELSEN et al, 1990, PATEL et al, 1995; SCRIVENER, 1992;...) e é notório que, enquanto se acelera o ganho de resistência do concreto nas idades iniciais, reduz-se a resistência final. Esta perda potencial de resistência tem sido atribuída a muitos fatores. Algumas dessas pesquisas têm demonstrado que tais curas levam ao desenvolvimento de uma microestrutura modificada, como por exemplo: morfologia alterada do C-S-H em volta dos grãos de cimento em processo de hidratação (a parte interna do C-S-H mais densa do que parte externa do hidratado); estrutura do poro mais graúda; maior proporção de portlandita (Ca(OH)_2); microfissuras causadas por tensões diferenciais dentro do material, provocadas por gradientes térmicos; formação de produtos hidratados com menor desempenho mecânico¹.

A perda potencial de resistência mecânica nas idades avançadas também tem sido atribuída ao fenômeno de formação da etringita secundária, principalmente quando associada a composições que propiciam a reação álcali-agregado. As propriedades dos agregados utilizados nos concretos parece influenciar esse fenômeno (perda da resistência mecânica nas idades futuras - DE MELO & LIBORIO, 1995).

A influência de aditivos (ex.: superplastificante) e adições (ex.: escória, sílica ativa etc.) nas propriedades dos concretos, quando submetidos à cura térmica a vapor

¹ MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier à différentes températures. In: ICCI, 8th, v 4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

sob pressão atmosférica (VPA), parecem indicar comportamentos diferentes para aditivo (DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) e para as adições, dependendo de cada tipo e das situações de uso desses materiais (CAMARINI, 1995; DETWILER et al, 1991; DETWILER et al, 1994; PATEL et al., 1995).

Pesquisas têm mostrado que essas temperaturas elevadas de cura podem também reduzir a resistência dos concretos de cimento Portland à difusão dos íons cloreto (DETWILER et al, 1994; PATEL et al., 1995;).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem sido usada para se ter acesso às modificações microestruturais de concretos submetidos a uma série de regimes de temperatura e umidade. De acordo com vários pesquisadores (CAMARINI, 1995; DETWILER et al, 1991; KJELSEN et al, 1990; PATEL et al., 1995; SCRIVENER, 1992), a temperatura e a umidade relativa durante a cura influenciam o desenvolvimento da microestrutura das pastas de cimento Portland e, a longo prazo, a durabilidade do concreto.

Em uma pesquisa ampla realizada (LIBORIO & DE MELO, 1995b), incluindo a pesquisa de Mestrado do autor (DE MELO, 1996), enfatizou-se o processo de cura, como uma etapa importante na garantia de qualidade das estruturas de concreto. Naquele estudo experimental, avaliou-se um processo de cura acelerada, especificamente a cura térmica (VPA), comparativamente à cura normal, na produção de pré-moldados leves (espessura máxima de 40mm), fabricados com argamassas e concretos estruturais. Foram avaliados aspectos quanto ao comportamento mecânico e à durabilidade de 8 dosagens, a partir de observações macroscópicas. Com base nos resultados, concluiu-se que há possibilidade de desmoldagens rápidas e de reaproveitamento dos moldes em até 4 vezes por dia, considerando um fluxo contínuo de produção de 24 horas. Destacaram-se, ainda, melhorias no desempenho das dosagens devido à presença do agregado graúdo ($D_{\max} \leq 9,5\text{mm}$), compensando algumas perdas ocasionadas pelo processo de cura acelerada. Foi sugerido que essas perdas são influenciadas pelas propriedades dos agregados utilizados e que o efeito do superplastificante na evolução da resistência mecânica nas idades mais avançadas é afetado, devido às elevadas temperaturas de cura, nas idades iniciais.

2. Objetivos

A partir dos vários pontos anteriormente levantados em termos do comportamento (macro e/ou microestrutural) dos concretos estruturais frente a temperaturas de cura elevadas, sobretudo associadas à cura térmica (VPA), optou-se nesta pesquisa por investigar a microestrutura do concreto. Foram selecionadas algumas das dosagens avaliadas no trabalho de Mestrado do autor (DE MELO, 1996), dentro da lógica do prosseguimento das pesquisas já desenvolvidas, sob o tema cura térmica (VPA).

O objetivo principal deste estudo é relacionar resistência mecânica com características microestruturais. Para isso, utiliza-se além das dosagens com comportamentos já conhecidos (DE MELO, 1996), alguma composição com material cimentício suplementar (sílica ativa ou sílica amorfa), como foi sugerido por vários autores (CAMPBELL et al, 1993; DETWILER et al, 1991; DETWILER et al, 1994).

Para atender esse objetivo, utilizam-se ensaios que propiciam análises qualitativas e quantitativas dos compostos formados ao longo do tempo (vide Quadro I), em função dos ciclos térmicos e das dosagens propostas neste trabalho. Utilizam-se dois tipos de cimento Portland (CP V ARI Plus e CP V ARI RS), duas adições (escória de alto forno e sílica ativa) e um aditivo (superplastificante). Para facilitar essas análises é importante realizar comparações entre amostras submetidas aos dois tipos de cura (normal e térmica - VPA), considerando os regimes isotérmicos (ciclo curto e ciclo longo) e várias idades de controle, de modo a evidenciar as transformações ocorridas em cada situação.

QUADRO I - Relação entre os ensaios propostos e os respectivos graus de contribuição e objetivos para as análises.

Ensaio	Análise dos compostos formados	Objetivos
DRX	qualitativa	identificar as fases hidratadas e anidras e interpretar a evolução da hidratação
TG	quantitativa e qualitativa	interpretar a evolução da hidratação, estabelecendo as proporções entre as fases hidratadas ao longo do tempo
PIM	quantitativa e qualitativa	avaliar a porosidade e a distribuição dos poros
MEV	Semi-quantitativa e qualitativa	confirmar as transformações por observação de imagens e por histogramas de tonalidades de cinza característica de cada fase
EDS	quantitativa e qualitativa	confirmar as variações Ca/Si, Al/Ca, Ca/(Si+Al)
f _c	quantitativa e qualitativa	representar o desempenho mecânico

3. Estudo teórico

Os objetivos deste trabalho baseiam-se no princípio de que as propriedades de um dado material têm origem na sua estrutura interna, fato que tem contribuído para o progresso no campo da Engenharia dos Materiais. Entende-se que o tipo, a quantidade, o tamanho, a forma e a distribuição das fases presentes em um dado material sólido constituem a sua estrutura.

Com relação à estrutura do concreto, sabe-se que é heterogênea e altamente complexa. Por exemplo, no exame de uma seção transversal do concreto percebe-se facilmente duas regiões:

1. agregado: são as partículas de agregado de tamanho e forma variados;
2. pasta endurecida: é o meio ligante (cimento + água = pasta, que endurece com o tempo).

Há uma terceira região, a zona de transição, que representa a interface entre as partículas de agregado graúdo e a pasta de cimento Portland. A zona de transição é uma camada delgada, tipicamente com 10 μ m a 50 μ m de espessura, ao redor do agregado graúdo ou da armadura (no caso do concreto armado). Ela é geralmente mais fraca do que os outros dois componentes principais do concreto e, por isso, exerce uma forte influência no seu comportamento mecânico (Figura 01).

FIGURA 01 - Esquema da distribuição das regiões presentes no concreto

A região do agregado é predominantemente responsável pela massa unitária, pelo módulo de deformação e pela estabilidade dimensional do concreto. Essas

propriedades do concreto dependem, em grande parte, da massa específica e resistência do agregado. A porosidade, a forma e a textura do agregado também afetam as propriedades do concreto. Esta região é, geralmente, mais resistente do que as outras, logo, não tem influência direta sobre a resistência do concreto, exceto no caso de alguns agregados altamente porosos, fracos, deletérios e com forma inadequada.

O tamanho e a forma do agregado gráudo podem afetar a resistência do concreto de modo indireto. Por exemplo, quanto maior o tamanho do agregado no concreto e mais elevada a proporção de partículas chatas e alongadas, maior será a tendência do filme de água se acumular próximo à superfície inferior do agregado, enfraquecendo assim a zona de transição (interface pasta-agregado). É o fenômeno conhecido como exsudação interna. O agregado também poderá se romper por flexão muito aquém da resistência da rocha, por defeitos de britagem (deficiência de equipamento).

Para o presente trabalho, o fenômeno da exsudação interna é minimizado, tendo em vista que as dosagens estudadas utilizam, no máximo, agregado gráudo com $D_{\max} \leq 9,5\text{mm}$ (brita 0) e com bom índice de forma.

Considerando a pasta de cimento Portland endurecida a região mais importante que exerce forte influência nas propriedades (na permeabilidade, na resistência mecânica e química do concreto), este trabalho a elege como foco da investigação, buscando relacioná-la com possíveis aplicações práticas na produção de elementos estruturais de concreto.

Levando em conta as implicações da variação da temperatura de cura nessas propriedades, é de suma relevância no estudo teórico discutir amplamente o processo de hidratação do meio ligante (pasta de cimento Portland), com e sem o aumento da temperatura, de modo a balizar o estudo experimental na etapa seguinte.

No estudo teórico, parte-se de uma abordagem de caráter geral sobre os mecanismos de hidratação dos aglomerantes hidráulicos como uma 1ª aproximação (primeira etapa) em relação ao tema do estudo experimental, proposto para este trabalho. Nesta etapa são destacados alguns dados da literatura considerados importantes, sem entrar na especificidade do efeito da elevação de temperatura nos mecanismos de hidratação e nas propriedades da pasta endurecida. Tais questões estão presentes na 2ª aproximação em relação ao tema do estudo experimental

proposto. A apresentação do trabalho segue uma linha de raciocínio que parte de questões mais abrangentes (1ª aproximação) até as mais específicas (2ª aproximação), sendo a meta final o próprio estudo experimental que aborda um tipo de cura acelerada (cura térmica VPA). Este esquema pode ser visto na Figura 02.

1ª Aproximação

Mecanismo de hidratação dos aglomerantes hidráulicos

1. Definições
 - Cimento Portland
 - Adições
 - Aditivos
2. Hidratação das fases do cimento Portland
3. Hidratação do cimento Portland
 - Estrutura na pasta endurecida
 - Sólidos
 - Vazios
 - Água
 - Formação das substâncias hidratadas
4. Ação e efeito do aditivo superplastificante (SP)
5. Hidratação da escória (E)
6. Reação do cimento Portland com a sílica ativa (SA)

2ª Aproximação

Efeito da temperatura de cura na hidratação e nas propriedades das pastas de cimento Portland

1. Identificação de compostos no cimento anidro
2. Identificação de compostos no cimento hidratado
 - cura normal
 - cura térmica
3. Formação da Etringita e do Monossulfato
4. Hidratação do cimento a temperatura elevadas
 - ♦ Formação ou recristalização da Etringita
 - ♦ Formação da hidrogranada
 - ♦ Reação entre cimento e aditivo a temperaturas elevadas

Tema da pesquisa

Estudo experimental

“Influência da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica no desenvolvimento da microestrutura dos concretos de cimento Portland”

FIGURA 02 - Esquema para aproximação entre estudos teórico e experimental

4. Mecanismo de hidratação dos aglomerantes hidráulicos

1ª aproximação

4.1. Definições

Apresentam-se inicialmente algumas definições básicas referente aos principais materiais (cimento Portland, adições e aditivos), utilizados nesta pesquisa. O conhecimento de suas características é relevante, na compreensão dos fenômenos a serem avaliados posteriormente, na etapa experimental.

4.1.1. Cimento Portland

De acordo com a ABNT EB1-94 (NBR 5732), o cimento Portland comum é um produto resultante da moagem do clínquer obtido pela calcinação e clínquerização da mistura de proporções adequadas de calcário e argila. Nessa moagem, é adicionado um teor de gipsita, em geral, uma ou mais formas de sulfato de cálcio, para controlar o tempo de pega do cimento. O clínquer é formado pela mistura das seguintes fases:

- fase silicato: silicatos tricálcico (C_3S) e silicatos dicálcico (C_2S);
- fase intersticial: fase aluminato (C_3A) e fase ferrita (C_4AF).

A composição química dos compostos presentes nos cimentos Portland industriais não é exatamente aquela expressa pelas fórmulas abreviadas C_3S , βC_2S , C_3A e C_4AF . Durante o processo de formação do clínquer, em altas temperaturas, os elementos presentes no sistema e as impurezas (ex.: Mg, Na, K e S) possuem capacidade de entrar em soluções sólidas com cada um dos principais compostos, criando defeitos nas estruturas cristalinas. De certa forma, as imperfeições estruturais explicam a instabilidade dos compostos do cimento em meio aquoso.

No caso dos silicatos C_3S e βC_2S ambos contêm pequenas quantidades de íons (Mg, Al, Fe, K, Na e S) e suas formas impuras são conhecidas como alita e belita, respectivamente.

Analogamente aos silicatos cálcicos, os aluminatos (C_3A e C_4AF) contêm, em sua estrutura cristalina, quantidades significativas de impurezas como Mg, Na, K e

Si. Estas estruturas são bastante complexas e caracterizadas por grandes vazios estruturais responsáveis pela elevada reatividade dos compostos aluminatos.

O exame de uma seção polida de uma amostra de clínquer por microscopia ótica de luz refletida revela que o C_3S aparece como cristais em placas hexagonais, o C_2S como grãos arredondados com bandas geminadas e o C_3A assim como o C_4AF como fases intersticiais (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

A velocidade de reação de hidratação para cada composto do clínquer é diferente e suas reatividades têm aproximadamente a seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$. Vários fatores afetam essas reatividades, dentre eles: fabricação (tempo e temperatura no forno), finura, composição da fase líquida, temperatura de cura, presença de aditivos etc. Presume-se que cristais pequenos contendo mais defeitos no seu retículo cristalino, tornando-os hidraulicamente mais reativos, ao passo que cristais maiores, mais perfeitos e estáveis, tornam-se menos reativos. Observações realizadas por pesquisadores (KIHARA et al., 1990) comprovam a influência da dimensão dos cristais de C_3S na resistência mecânica do cimento. O calor de hidratação típico das fases ($C_3S=120\text{cal/g}$, $\beta C_2S=60\text{cal/g}$, $C_3A=320\text{cal/g}$ e $C_4AF=100\text{cal/g}$) também confirma a reatividade característica de cada uma delas.

TABELA 01- Relação entre dimensão das partículas de cimento Portland e tempo de hidratação, sob condições normais de cura (TAYLOR, 1992)

Dimensão da partícula (μm)	Tempo de hidratação (dias)
0,43 a 0,47	1
1,7 a 2,6	7
3,5 a 5,4	28
6,1 a 8,9	150
> 45	difícil
> 75	nunca se hidrata

A concentração e reatividade dos compostos do cimento, bem como a temperatura, controlam a velocidade da reação de hidratação. Como visto, a reatividade está relacionada à finura do cimento que também influencia na velocidade da reação. Geralmente, quanto mais fino o cimento, mais rápida será a

reação. O tamanho do grão e sua distribuição granulométrica têm importância no controle de qualidade dos cimentos, desde que exista uma relação entre dimensão da partícula e tempo de hidratação (grau de hidratação), conforme pode ser visto na Tabela 01.

4.1.2. Adições

De acordo com a ABNT (NBR-11.172/89), a escória é definida como um material vítreo que possui propriedades hidráulicas latentes, ou seja, quando finamente moída e misturada com água é capaz de reagir e endurecer, sendo que essa reação ocorre após algum tempo. Trata-se de adição mineral com propriedades cimentantes e consiste essencialmente de partículas finas de silicato vítreo, modificado consideravelmente pela presença de grandes quantidades de íons cálcio, magnésio e alumínio.

A reação de hidratação da escória tem continuidade quando são utilizados ativadores, entre os quais estão o clínquer Portland e a elevação da temperatura de cura. Isto tem importância no presente trabalho, visto que a diferença básica entre os cimentos utilizados no estudo experimental é a presença da escória em um deles (CP V ARI RS), e porque o objetivo geral do trabalho é observar a influência da cura térmica (VPA) nas características microestruturais das pastas, em várias idades, produzidas com os cimentos.

Uma vez que o CP V ARI RS é composto com adição de escória de alto-forno (30%), é importante o conhecimento das características dessa adição e o entendimento do mecanismo de sua hidratação, quando ativado pelos compostos presentes no cimento Portland e pela elevação da temperatura associada à cura térmica.

A escória granulada de alto-forno, utilizada neste trabalho, deriva da fabricação do ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas. Trata-se de um produto resultante da combinação da ganga do minério de ferro, da cinza do coque, do calcário e do dolomito, empregados como fundentes, que alimentam o alto-forno. A elevadas temperaturas (1550°C) há a separação entre o ferro e os óxidos fundidos, os quais não se misturam ao metal. Esses dois líquidos imiscíveis acumulam-se no fundo do alto-forno, sendo a camada superior constituída de escória menos densa que o metal. Os dois líquidos são periodicamente separados: o ferro para posterior refino

e a escória líquida para ser granulada, através de resfriamento brusco por jatos de água. Esse resfriamento brusco produz um material vítreo com as propriedades hidráulicas desejadas. Elevados teores da fase vítrea são muito importantes para a reatividade hidráulica da escória. A composição química das escórias, utilizadas como adição ao cimento Portland, é determinada pela composição dos minérios, dos fundentes e das impurezas presentes na carga do alto-forno, e deve ser também adequada para proporcionar uma atividade hidráulica compatível.

A sílica ativa (conhecida como fumos de sílica condensada ou sílica volatilizada ou sílica amorfa ou microssílica), utilizada neste trabalho, é um subproduto das indústrias de silício metálico e ligas ferro-silício. A redução de quartzo a silício em temperaturas de até 2000°C produz vapor de SiO que oxida e condensa, em zonas de baixa temperatura, em forma de partículas esféricas minúsculas, constituindo-se de sílica não cristalina. O material dos gases de exaustão removido por filtragem em filtros manga possui um diâmetro médio da ordem de 0,1µm e área específica de cerca de 20.000 m²/kg (medida por adsorção de nitrogênio). Esta é a razão pela qual o material, por um lado, é altamente pozolânico, por outro, cria problemas de manuseio e aumenta bastante o consumo de água do concreto, a menos que se acrescente aditivo redutor de água (ex.: superplastificante).

O teor de sílica não-cristalina no material (subproduto) é função do teor de sílica contido nas ligas e/ou dos metais produzidos nas indústrias. Por exemplo, os subprodutos das indústrias do metal silício e da liga ferro-silício que produzem ligas com 75% ou mais de silício contêm 85% a 90% de sílica não-cristalina, enquanto o subproduto de liga ferro-silício com 50% de sílica contém um teor de sílica menor e é menos pozolânica.

Apresenta-se no Quadro II a classificação e o resumo das características físicas e químicas, típicas das duas adições avaliadas neste trabalho.

QUADRO II - Classificação, composição e características das partículas de subprodutos silicosos (CAMARINI, 1995)

Classificação	Composição Química e Mineralógica	Características das Partículas
Sílica Ativa (altamente pozzolânica)	Essencialmente sílica na forma não-cristalina	Pó extremamente fino apresentando partículas sólidas e esféricas, em sua maioria com diâmetros de 0,1µm (cerca de 20.000 m ² /kg de área específica medida por adsorção de nitrogênio)
Escória de alto-forno com resfriamento brusco (cimentante)	A maioria dos silicatos vitreos contendo cálcio, magnésio e alumínio. Podem existir pequenas quantidades de compostos cristalinos do grupo das melilitas e mervinita	Material granular com 5% a 15% de umidade. Antes de ser usada é seca e moída (Blaine de 400m ² /kg a 500m ² /kg). As partículas têm textura rugosa.

4.1.3. Aditivos

Apresenta-se uma breve descrição dos aditivos, havendo um direcionamento com respeito às características do aditivo superplastificante (SP), já que este é o tipo utilizado nesta pesquisa.

Aditivos (NBR 11768 – EB-1763/92) são produtos empregados para modificar as propriedades dos concretos ou argamassas, proporcionando a estes uma elaboração mais adequada ao trabalho e ao seu manuseio.

Distinguem-se pela ação principal três grupos de aditivos: ação física, ação química e ação físico-química. As substâncias ativas das formulações dos aditivos podem ser orgânicas ou inorgânicas, distribuídas num veículo líquido, pastoso ou sólido. Elas pertencem aos seguintes grupos: sais minerais, sais ácidos orgânicos, resinas, tensoativos, dispersores, umectantes, emulsionantes orgânicos, naturais ou sintéticos.

Os mecanismos de ação dos aditivos na hidratação do cimento Portland, em geral, podem ser segundo três modos distintos (MEHTA & MONTEIRO, 1994): 1 - os que alteram a tensão superficial da água, 2 - os que adsorvem à superfície das partículas de cimento e 3 - os que dissociam em seus íons constituintes que afetam a reação química entre os compostos do cimento e da água.

Os produtos tensoativos baseiam-se nos dois primeiros mecanismos de ação e englobam aditivos geralmente empregados para incorporação de ar ou para redução de água em misturas de concreto. As substâncias tensoativas consistem essencialmente de moléculas orgânicas de cadeia longa, com uma extremidade hidrófila, que atrai a água, e uma hidrófoba, que repele a água (MEHTA & MONTEIRO, 1994). A extremidade hidrófila contém um ou mais grupos polares, tais como $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ ou $-\text{NH}_3^+$. Em tecnologia de concreto, a maior parte dos aditivos aniônicos empregados contém tanto uma cadeia não polar (atua como incorporador de ar) quanto uma cadeia com alguns grupos polares (atua como redutor de água). Nesse entendimento, tem-se que considerar a orientação dessa molécula em relação às duas interfaces ar-água e cimento-água. Dependendo dessa orientação, determina-se se o efeito é incorporar ar ou fluidificar o sistema cimento-água. As diferenças entre os mecanismos podem ficar claras, conforme se apresentam a seguir (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

QUADRO III – Efeito predominante do aditivo em função da orientação da molécula em relação às interfaces ar-água e cimento-água

Efeito predominante no sistema pasta de cimento Portland				
		Incorporar ar	Fluidificar	
Molécula presente no aditivo	✓	Cadeia de hidrocarboneto não polar com um grupo polar	✓	Cadeia de hidrocarboneto polar
Interface Ar-água	♦	Grupos polares são orientados em direção à água, reduzindo a tensão superficial favorecendo a formação de bolhas de ar.		
Interface Sólido-água	♦	Grupo polar liga-se ao sólido e o grupo não polar fica orientado para a água, tornando a partícula de cimento hidrófoba;	♦	Ocorre adsorção ao longo da superfície da partícula de cimento;
	♦	O ar desloca a água e fica ligado às partículas de cimento como bolhas.	♦	A extremidade polar é orientada em direção à água, diminuindo a tensão superficial da água;
			♦	A partícula de cimento torna-se hidrófila e assim evita a floculação do sistema (efeito plastificante)

Quando uma pequena quantidade de água é adicionada ao cimento, sem a presença de tensoativos, não se obtém um sistema bem disperso, primeiro porque a água possui tensão superficial elevada (estrutura molecular com ligação tipo ponte de hidrogênio), segundo porque as partículas de cimento tendem a se aglomerar ou formar flocos (existem forças de atração entre arestas, cantos e superfícies, carregadas positiva e negativamente, quando os compostos minerais cristalinos são finamente moídos). Por outro lado, quando um tensoativo com cadeia hidrófila é adicionado ao sistema água-cimento, a cadeia polar é adsorvida ao longo da partícula de cimento, que orienta uma extremidade polar em direção à água, diminuindo a tensão superficial da água e tornando a partícula de cimento hidrófila. Camadas de moléculas de água dipolares circundam as partículas hidrófilas de cimento e como resultado evitam a sua floculação, obtendo um sistema com boa dispersão (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Os tensoativos empregados como plastificantes são geralmente sais, modificações e derivados de ácidos lignossulfônicos, ácidos carboxílicos hidroxilados e polissacarídeos, ou qualquer combinação desses três, com ou sem outros constituintes secundários. Os aditivos superplastificantes consistem de sais sulfonados de melamina ou condensados de naftaleno-formaldeído.

O mecanismo de ação do aditivo modificador de pega está baseado na dissociação dos seus íons constituintes. As substâncias presentes nestes aditivos alteram a velocidade de dissociação dos constituintes anidros do cimento. Dependendo do tipo e concentração dos íons fornecidos ao sistema pelo aditivo, os efeitos podem ser complementares e opostos. A Figura 03 a seguir demonstra um exemplo típico desses fenômenos (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

FIGURA 03 - Mecanismos de ação do aditivo modificador de pega

No caso da gipsita não há inversão do efeito global de retardador para acelerador, quando se tem o aumento progressivo da concentração (0,5% até 4%). A justificativa é que a gipsita tem baixa solubilidade em água.

O tensoativo (lignosulfonado) também pode agir como retardador, pois sua presença no sistema cimento-água pode atrasar a ligação entre os produtos hidratados. Outros aditivos também podem agir como retardadores por reduzirem a solubilidade dos constituintes do cimento, através da formação de produtos insolúveis e impermeáveis ao redor das partículas de cimento (Ex.: sais de cálcio são altamente insolúveis).

Conhecidos os fenômenos, podem ser citadas algumas finalidades importantes, para as quais os aditivos são empregados nos concretos e argamassas:

1. aumentar a trabalhabilidade, sem aumento do consumo de água;
2. reduzir o consumo de água, obtendo a mesma trabalhabilidade e maiores resistências mecânicas;
3. reduzir o consumo de água e do cimento, na mesma proporção, mantendo a mesma trabalhabilidade e as mesmas resistências;
4. aumentar as resistências iniciais;
5. retardar ou acelerar o tempo de pega;
6. reduzir a segregação (importante para o lançamento do concreto a grandes alturas).

Algumas propriedades dos concretos e argamassas no estado endurecido podem ser alteradas devido à presença desses aditivos:

1. aumentar a durabilidade frente à ação físico-química;
2. controlar a expansão causada pela reação álcali/agregado;
3. reduzir a permeabilidade;
4. anular a retração ou leve expansão;
5. reduzir a taxa de evolução do calor de hidratação (nas idades iniciais);
6. aumentar a resistência (compressão, tração ou flexão);
7. aumentar a aderência do concreto ao aço (no caso de concreto armado);
8. aumentar a aderência entre o concreto velho e o concreto novo;
9. melhorar o acabamento;
10. melhorar a resistência ao impacto e à abrasão;
11. inibir a corrosão do aço no interior do concreto.

Freqüentemente pode ocorrer algumas incompatibilidades entre o aditivo e o cimento utilizado, gerando ações danosas aos concretos, como por exemplo (SCANTON, 1994):

1. rápida perda do efeito plastificante (consequência: baixa coesão, porosidade e concretos pouco trabalhistas);
2. aumento accidental drástico da quantidade de ar incorporado ao concreto (consequência: redução da resistência mecânica);
3. aumento da exsudação (consequência: concreto mais poroso e permeável);
4. ação como retardador pode não ocorrer (consequência: sérios problemas de moldagem, adensamento e acabamento);
5. retardamento excessivo do início de pega (até uma semana²), introduzindo patologias ainda no estado plástico (fissuras - deformações dos moldes, perda de água - evaporação - pela impossibilidade de cura adequada).

Essas incompatibilidades, em geral, também podem estar relacionadas com problemas de dosagem entre os outros materiais que compõem o concreto (areia, pedra, adições...). Nota-se que as consequências estão diretamente relacionadas com aumento de porosidade e/ou permeabilidade do produto final.

A compatibilidade entre os materiais (cimento, areia, pedra, adições, aditivos e água), o estudo de dosagem, o planejamento de moldagem e o processo de cura dos concretos de cimento Portland constituem a palavra de ordem, para obtenção de produtos mais duráveis em mercados cada vez mais competitivos.

² - Scanton, J. B. L. - Inspeções em obras - Confidencial - não divulgado

Os aditivos são classificados pela sua função principal e aqueles produtos que são adicionados ao cimento em doses de até 5% podem ser considerados aditivos. De acordo com a norma NBR 11768 (EB-1763/92), apresenta-se a seguinte classificação:

- Tipo P: plastificantes;
- Tipo R: retardador;
- Tipo A: acelerador;
- Tipo PR: plastificante retardador;
- Tipo PA: plastificante acelerador;
- Tipo IAR: incorporador de ar;
- Tipo SP: superplastificantes (corresponde ao Tipo F - ASTM C 494-79);
- Tipo SPR: superplastificantes retardador;
- Tipo SPA: superplastificante acelerador.

O aditivo utilizado nesta pesquisa é classificado, dentre os aditivos químicos redutores de água, como de alta eficiência, também denominados de superplastificantes (SP corresponde ao Tipo F - ASTM C 494-79). O aditivo superplastificante é conhecido como de alta eficiência, pois quando comparado a aditivo redutor de água (plastificante), possui maior capacidade de reduzir o teor de água em um dado traço de concreto.

Dentre os princípios ativos como matérias-primas, utilizados nos superplastificantes comerciais, podem ser citados os seguintes (BUCHER, 1988):

1. lignosulfonados beneficiados mediante fermentação em dois estágios, com o intuito de eliminar todos os açúcares e outros carboidratos, e eventual fracionamento para aumentar a massa molecular média. Os lignosulfonados beneficiados geralmente incorporam ar e retardam com diversas intensidades a pega do cimento;
2. condensado sulfonado naftaleno formaldeído (SNF) é uma substância sintética obtida da polimerização do ácido sulfonado naftaleno com formaldeído. O grau da polimerização "n", ou número de elementos iguais que formam uma molécula, determina a viscosidade da substância e a maneira como ela é adsorvida na superfície das partículas de cimento. Estima-se que, para obter os melhores efeitos redutores de água, "n" deve variar entre 6 e 10. Esta resina não incorpora ar nem altera significativamente o tempo de pega do cimento; e

3. condensado sulfonado melamina formaldeído (SMF) é a substância obtida por síntese a partir do sulfonado melamina e é polimerizada com formaldeído que apresenta, com relação ao cimento, características semelhantes aos da substância descrita anteriormente. A SMF pode apresentar uma ligeira tendência a retardar a pega do cimento e, eventualmente, incorporar pequena quantidade de ar.

Como visto, com o uso de aditivo SP há também efeitos colaterais indesejáveis que podem ser os mais diversos, dependendo de cada circunstância, o que significa dizer que o seu desempenho apresenta uma certa semelhança com os medicamentos. A aplicação de SP requer um conhecimento técnico mais aprofundado sobre as suas capacidades e limitações, especialmente quando se trata da utilização em concretos de alto desempenho (BUCHER, 1988).

Os dados de análises químicas importantes para o uso apropriado de SP são: percentagem em massa de material ativo (ou sólido) para uma solução, tipo de sal, valor do pH, teor de sulfato, de cloro e de formaldeído, viscosidade. Embora esses dados sejam essenciais e constituam o primeiro passo dos conhecimentos necessários para possibilitar a utilização apropriada dos superplastificantes, eles não fornecem nenhum indicio do desempenho do produto.

Vale lembrar que os superplastificantes são conhecidos industrialmente sob ampla gama de denominações e esse fato não significa que todos eles são equivalentes, nem do ponto de vista dos parâmetros químicos, nem tão pouco no que se refere às propriedades funcionais.

A partir do entendimento das reações de hidratação do cimento Portland, é interessante discutir os mecanismos de ação dos superplastificantes neste processo, no primeiro momento, procurando evidenciar a sua influência sob condições normais de hidratação em temperatura ambiente (cura normal 23°C e UR de 95%). Em seguida, levando em conta um dos objetivos deste trabalho (inesperado comportamento mecânico de algumas “argamassas estruturais” - DE MELO, 1996), é importante discutir também as conseqüências da hidratação do cimento Portland com SP, nas idades iniciais e futuras, quando submetidas às condições de cura acelerada, ou melhor, de elevação de temperatura até 61°C nas idades iniciais (cura térmica VPA).

4.2. *Hidratação das fases do cimento Portland*

A hidratação traduz o efeito de reações químicas muito complexas, quando um cimento anidro é colocado em contato com a água. Não ocorre simplesmente a transformação dos compostos anidros em seus respectivos compostos hidratados, pois suas fases (ex.: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) estão intimamente misturadas.

Para o entendimento global da hidratação do cimento Portland, é interessante partir do estudo das reações de hidratação dos compostos, isoladamente, ou seja, como se a hidratação de cada fase ocorresse independentemente das outras, o que não é verdade, pois elas interagem durante o processo.

As fases silicato (C_3S e βC_2S) constituem cerca de 70% a 90% do cimento Portland e quando em contato com água produzem os mesmos compostos hidratados, o C-S-H (silicato de cálcio hidratado) e o $Ca(OH)_2$ (portlandita).

Os cálculos estequiométricos mostram que a hidratação do C_3S produziria 61% de C-S-H e 39% de $Ca(OH)_2$, enquanto a hidratação do βC_2S produziria 82% de C-S-H e 18% de $Ca(OH)_2$. Já que a propriedade adesiva da pasta de cimento é principalmente devida à formação de C-S-H, espera-se que a resistência mecânica final de um cimento Portland com alto teor de C_3S seja menor do que a de um cimento com alto teor de βC_2S . Sabe-se que a durabilidade de uma pasta de cimento sob ação de soluções sulfatadas é reduzida devido à presença de $Ca(OH)_2$. Portanto, pode-se esperar que um cimento que contém um maior teor de βC_2S seja mais durável, em ambientes sulfatados, do que outros com uma maior proporção de C_3S (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Uma das maneiras para monitorar a evolução da hidratação das fases do cimento Portland é através do registro da taxa de desenvolvimento de calor, tendo em vista que a reação é exotérmica e que o fluxo de calor é proporcional à velocidade de reação (JAWED et al., 1983).

Pela observação da curva calorimétrica referente à hidratação do C_3S vê-se que existem vários estágios. A hidrólise inicial (15 segundos) favorece a liberação dos íons. Como a reação é rápida e quimicamente controlada, ocorre uma grande liberação de calor, mas logo em seguida vai diminuindo (pré-indução). Ao redor do

grão de C_3S , forma-se uma camada de produto hidratado quase impermeável que impede, parcialmente, o prosseguimento da dissolução, enquanto a velocidade da reação diminui sensivelmente (GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983).

Após esse período de pré-indução, a nucleação é lenta, a velocidade da reação global permanece reduzida e há uma menor liberação de calor com uma característica de relativa inatividade que tem duração de cerca de 2 horas após a mistura com água (período de indução). Como essa camada hidratada não é completamente impermeável, o C_3S subjacente continua dissolvendo-se com maior facilidade, quando há defeitos próximos à sua superfície (JAWED et al., 1983; SCRIVENER & WIEKER, 1992).

Ao final do período de indução, inicia-se a cristalização do CH e forma-se um novo tipo de C-S-H, marcando um novo aumento na velocidade de hidratação, com maior desenvolvimento de calor que caracteriza o início de pega ou o início do período de aceleração (GARTNER & GAIDIS, 1989). Esse período de aceleração, em geral com duração entre 4 e 8 horas, apresenta um aumento significativo na quantidade produzida de material hidratado, através do crescimento inicial dos mesmos. As reações são rápidas, com o aumento de calor liberado, que atinge o seu valor máximo no final desse período. Isto está relacionado à velocidade de crescimento dos cristais de CH e à dissolução do C_3S . O final desse estágio é o fim de pega (CAMARINI, 1995; JAWED et al., 1983).

Em seguida, a velocidade de reação diminui bastante (período de desaceleração com duração de 12 a 24 horas), marcada pela queda na taxa de desenvolvimento de calor, apesar do crescimento contínuo dos compostos hidratados e do desenvolvimento da microestrutura. A continuidade da hidratação deixa de ser pelo mecanismo de dissolução-precipitação, passando a um novo processo que é o de difusão iônica (CAMARINI, 1995; JAWED et al., 1983). A reação prossegue lentamente e em velocidade cada vez menor pelo processo de difusão iônica, com a taxa de desenvolvimento de calor muito baixa. Ocorre a densificação gradual da microestrutura (CAMARINI, 1995; JAWED et al., 1983).

Na hidratação do βC_2S observa-se a formação dos mesmos produtos que se obtêm na hidratação do C_3S , no entanto, as reações e a evolução da microestrutura prosseguem numa velocidade cerca de 20 vezes menor (JAWED et al., 1983). A liberação de calor por ser muito baixa dificulta o estudo por calorimetria. Apesar

disso, há muita semelhança do primeiro pico de taxa de liberação de calor em comparação àquela do C_3S . Nos primeiros 15 segundos, observa-se a formação de uma camada rica em sílica e a precipitação muito lenta de C-S-H. Por outro lado, não há supersaturação de CH e o segundo pico é muito baixo, portanto, difícil de ser identificado.

Entre os compostos que constituem a fase intersticial, o C_3A é mais reativo com a água, e, portanto, tem grande influência nas reações de hidratação. Devido à elevada reatividade do C_3A , o seu comportamento, durante a hidratação no cimento Portland, deve ser discutido em presença de sulfato de cálcio, que está presente no cimento quando, a partir da moagem do clínquer, é adicionado um teor de gipsita para controlar o tempo de pega.

Inicialmente, ao redor das partículas de C_3A , forma-se uma camada de etringita ($AFt = C_3A \cdot (C\bar{S})_3 \cdot H_{12}$), e, durante a sua formação, a velocidade da reação diminui gradualmente. Acredita-se que se forma uma camada semipermeável de AFt na superfície do C_3A em hidratação, o que impede a difusão dos íons SO_4^{2-} , OH^- e Ca^{2+} , diminuindo a reação e resultando num período de indução, como no caso da hidratação dos silicatos (CAMARINI, 1995; JAWED et al., 1983).

Quando a fase líquida do sistema hidratado torna-se deficiente de íons SO_4^{2-} e íons Ca^{2+} , resultado do consumo total da gipsita, a camada de AFt rompe-se e o C_3A ainda disponível reage com AFt, transformando-se em monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($AFm = C_3A \cdot (C\bar{S}) \cdot H_{12}$). Este momento coincide com o segundo pico de liberação de calor. Por fim, o C_3A remanescente reage com a água e formam-se novos compostos hidratados (aluminatos de cálcio hidratados $C-A-H=C_2AH_8$, C_4AH_{13} ... - JAWED et al., 1983).

A hidratação da fase ferrita (C_4AF) ocorre paralelamente à do C_3A , com formação de produtos análogos (AFt e AFm). A reação é mais lenta comparada ao C_3A e desenvolve menos calor. Em presença de gipsita conjuntamente com o óxido de cálcio, como ocorre no cimento Portland, a reação de hidratação torna-se ainda mais lenta.

4.3. *Hidratação do cimento Portland*

Para efeito deste trabalho é importante discutir, primeiramente, os princípios básicos que regem as reações de hidratação do cimento Portland em condições normais de cura (cura úmida) para, posteriormente, compreender o comportamento e as alterações da microestrutura das pastas de cimento Portland, sob cura acelerada (cura térmica VPA).

O cimento Portland só adquire propriedade aglomerante quando é misturado à água, visto que somente a partir da reação de hidratação são gerados produtos que possuem características de pega e endurecimento. Por isso, é importante o conhecimento das substâncias formadas, bem como da estrutura resultante neste processo ao longo do tempo.

4.3.1. Estrutura na pasta endurecida

A estrutura endurecida formada na pasta de cimento Portland compõe-se basicamente de sólidos, vazios e água, conforme é descrito a seguir.

Sólidos

Na microestrutura da pasta de cimento Portland, identificam-se várias fases que não estão uniformemente distribuídas em tamanho e morfologia. As características das quatro fases sólidas principais, geralmente presentes na pasta de cimento Portland, são as seguintes apresentadas na Figura 04.

FIGURA 04 - Características das quatro fases sólidas principais, geralmente presentes na pasta de cimento Portland

A fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) constitui de 50% a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland, completamente hidratado. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino. A resistência mecânica do material é principalmente atribuída a forças de Van der Waals, devido à estrutura em camadas com uma área específica elevada, com o tamanho dos poros do gel (distância sólido-sólido) ao redor de 18Å (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

A fase C-S-H não é um composto bem definido, pois tanto sua composição quanto sua morfologia são variáveis. A morfologia pode variar entre 4 tipos mais comuns (DIAMOND, 1986):

- ✓ C-S-H tipo I: é encontrado principalmente nas primeiras idades. É formado por partículas que se lançam para fora do grãos de cimento;
- ✓ C-S-H tipo II: ocorre em conjunto com o C-S-H tipo I. Sua estrutura é conhecida como reticular ou favo de mel;
- ✓ C-S-H tipo III: é uma massa compacta e homogênea bem comum nas pastas de cimento endurecidas e parece constituir uma boa parcela dos produtos hidratados totais. É um material com morfologia difícil de ser definida;
- ✓ C-S-H tipo IV: é o material característico da camada interna de C-S-H (produtos "inner"). Sua estrutura também é difícil de ser descrita.

Os Cristais de hidróxido de cálcio ou portlandita (CH) constituem 20% a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada. Há tendência em formar cristais grandes (1 μ m), sob a forma de prismas hexagonais distintos (formas não definidas até pilhas de placas geometricamente bem definidas). A presença de uma quantidade considerável de Ca(OH)_2 , que tem maior solubilidade do que C-S-H, no cimento Portland hidratado tem efeito desfavorável sobre a resistência química a soluções ácidas. A morfologia é afetada pelo espaço disponível, temperatura de hidratação e por impurezas presentes. O cristal de CH é o único composto da pasta que ocorre numa forma relativamente pura, com pequena quantidade de íons incorporados à sua estrutura. Nas primeiras idades o CH são facilmente encontradas em grandes vazios presentes na pasta de cimento³. É menor o potencial de contribuição para a resistência mecânica, devido às forças de Van der Waals, consequência de uma área específica muito menor (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

Os sulfoaluminatos de cálcio hidratados ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos na pasta endurecida, tendo um papel menor na relação estrutura-propriedade. Nas primeiras idades é favorecida a formação da etringita (cristais prismáticos aciculares) que se transforma em monossulfato hidratado (cristaliza em placas

hexagonais), sendo sua presença desfavorável à resistência química a soluções sulfatadas (MEHTA & MONTEIRO, 1994). As fases AFt, AFm e C-A-H apresentam uma composição química muito variável e contêm uma quantidade substancial de outros íons incorporados. Tipicamente, os cristais da fase AFt são prismáticos aciculares e os cristais da fase AFm têm forma de placas hexagonais não empilhadas, mas agrupadas por ligações face-aresta⁴.

Dependendo da distribuição do tamanho das partículas de cimento anidro e do grau de hidratação, alguns grãos de clínquer não hidratado podem ser encontrados na microestrutura de pastas de cimento hidratado, mesmo após longo período de hidratação.

Vazios

As partículas anidras de cimento têm tendência de se atraírem e formarem flocos, os quais aprisionam grande quantidade da água de mistura. Obviamente, as variações locais na relação água-cimento são as principais fontes de evolução da estrutura porosa e heterogênea (MEHTA & MONTEIRO, 1994). Portanto, a pasta de cimento Portland contém diferentes tipos de vazios, que têm grande influência na permeabilidade, resistência mecânica etc., conforme pode ser visto o significado a seguir (vide Figura 05).

4 MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by products as material admixtures for concrete - a critical review. In: Fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Detroit, ACI SP 79-1, p.1-36, v.1, 1983 apud TAMARINHO, G. Desempenho de pastas de cimento Portland comunit e economia de alto forno submetidas a cura termica. Tese de licenciatura - EPI SP-POL, 252p. São Paulo, 1995.

4 Idem

FIGURA 05 - Quantidades e significado dos tipos de vazios presentes na pasta de cimento Portland

A largura do espaço interlamelar no C-S-H é estimada em 18Å e é responsável por 28% da porosidade capilar no C-S-H sólido. Este tamanho de vazio é muito pequeno para ter um efeito desfavorável sobre a resistência e a permeabilidade da pasta. A água, nestes pequenos vazios, é retida por pontes de hidrogênio e a sua remoção, sob determinadas condições, pode contribuir para a retração por secagem e para a fluência (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

Os vazios capilares representam o espaço não preenchido pelos componentes sólidos da pasta. O volume total de uma mistura cimento-água permanece inalterado, durante o processo de hidratação, mas a densidade média dos produtos de hidratação é consideravelmente menor do que a densidade do cimento Portland anidro. A hidratação do cimento deve ser considerada como um processo

durante o qual o espaço inicialmente ocupado pelo cimento e pela água é gradativamente substituído pelo espaço preenchido pelos produtos de hidratação (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

O espaço não ocupado pelo cimento ou pelos produtos de hidratação constitui-se de vazios capilares. O volume e o tamanho dos capilares são determinados pela distância inicial entre as partículas de cimento anidro na pasta de cimento recém misturada (em função da relação água/cimento) e o grau de hidratação da pasta. Não é a porosidade total, mas a distribuição do tamanho dos poros que controla efetivamente a resistência, a permeabilidade e as variações de volume de uma pasta de cimento endurecida.

Os poros grandes, vazios capilares maiores do que 50nm de uma pasta, referidos na literatura (MEHTA & MONTEIRO, 1994) como macroporos, influenciam principalmente a resistência mecânica e a permeabilidade, enquanto os poros pequenos, aqueles vazios menores do que 50nm, referidos como microporos, influenciam mais a retração por secagem e a fluência.

Enquanto os vazios capilares têm forma irregular, os vazios com bolhas de ar são geralmente esféricos. Durante a operação de mistura, o ar pode ser aprisionado na pasta fresca de cimento. Os aditivos também podem ser misturados propositadamente ao concreto, com a finalidade de incorporar poros na pasta de cimento. Os vazios do ar aprisionado podem chegar a 3mm, já os vazios de ar incorporado variam comumente de 50 μ m a 200 μ m (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992). A quantidade de vazios de ar aprisionado pode ser ampliada pelo mal planejamento da concretagem. Tanto os vazios de ar aprisionado como os do ar incorporado na pasta são muito maiores do que os vazios capilares (10nm a 50nm p/ capilares pequenos - 3 μ m a 5 μ m p/ capilares grandes) e apresentam capacidade de afetar negativamente a resistência e a impermeabilidade da pasta.

Água

Dependendo da umidade ambiente e da sua porosidade, a pasta de cimento não tratada é capaz de reter uma grande quantidade de água. Assim, do mesmo modo que existem as fases sólidas e os vazios na pasta endurecida de cimento Portland, a

água pode estar presente de várias formas. A classificação da água está baseada no grau de dificuldade com o qual ela pode ser removida (vide Figura 06).

FIGURA 06 - Tipos de águas presentes na pasta de cimento Portland

A água capilar é conhecida como a água presente nos vazios maiores do que 5nm (50Å). Pode ser descrita como o volume de água que está livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992). É aconselhável dividir a água capilar em duas categorias (MEHTA & MONTEIRO, 1994)

- 1- a água em vazios grandes, de diâmetro > 50nm (0,05µm), considerada como água livre (sua remoção não causa qualquer variação de volume);
- 2- a água retida por tensão capilar em capilares pequenos (de 5nm a 50nm), cuja remoção pode causar a retração do sistema.

A água adsorvida é aquela que está próxima à superfície do sólido, sob a influência de forças de atração, e as moléculas de água estão fisicamente adsorvidas na superfície dos sólidos na pasta. Ela pode ser perdida por secagem da pasta a 30%

de umidade relativa. A perda dessa água é principalmente responsável pela retração da pasta na secagem (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

A água interlamelar, também conhecida como água de gel, está associada à estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Tem sido sugerido que uma camada monomolecular de água presente entre as camadas de C-S-H está fortemente ligada por pontes de hidrogênio. Ela é perdida somente por secagem forte (abaixo de 11% de umidade relativa). A estrutura do C-S-H retrai-se consideravelmente quando a água interlamelar é perdida (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

A água quimicamente combinada, também conhecida como água de cristalização, é parte integrante da estrutura de vários produtos hidratados do cimento. Na secagem não é perdida, mas somente liberada, quando os produtos hidratados são decompostos por aquecimento (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

4.3.2. Formação das substâncias hidratadas

Por razões práticas, a reação de hidratação inicial entre o cimento Portland e a água deve ser lenta o suficiente para permitir o lançamento do concreto nos moldes. Após esse lançamento é desejável que haja um rápido endurecimento, sobretudo quando se considera o caso dos pré-moldados de concreto de cimento Portland.

O uso de cura térmica para acelerar as reações de hidratação do concreto após o lançamento nos moldes tem sido uma alternativa válida, sobretudo nas indústrias de pré-moldados, como uma maneira de obter-se um rápido ganho de resistência mecânica, suficiente para desmoldagem. A presente pesquisa está dentro dessa lógica, procurando destacar as possíveis alterações na microestrutura, inerentes a um determinado processo acelerado. Para isso, é relevante o entendimento das reações de hidratação do cimento Portland.

O mecanismo de hidratação do cimento Portland pode ser entendido de dois modos em momentos diferentes: o mecanismo por dissolução-precipitação, (dominante nos estágios iniciais) e o mecanismo topoquímico ou hidratação no estado sólido (dominante nos estágios posteriores). São definidos como:

1. dissolução-precipitação. Consiste na dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, na formação de hidratos na solução e, devido à sua baixa solubilidade, numa eventual precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada. Em geral, sua duração corresponde a 30% da hidratação, entre 3 horas e 24 horas;
2. topoquímico ou hidratação no estado sólido. Quando a mobilidade iônica na solução torna-se restrita, a hidratação da partícula residual de cimento ocorre por reação no estado sólido (difusão iônica). Estas reações ocorrem diretamente na superfície do cimento anidro sem entrarem em solução, fenômeno conhecido como deslocamento da interface. Esta etapa independe da temperatura de cura.

Como o cimento Portland é composto de uma mistura heterogênea de vários compostos, é importante ressaltar que o processo de hidratação consiste na ocorrência simultânea das várias reações de cada composto do clínquer, em velocidades diferentes, havendo interferências de uns sobre os outros. Vale lembrar que o sulfato de cálcio possui papel relevante nas reações iniciais de hidratação e que a velocidade dessas reações é também controlada pela concentração e reatividade dos compostos do cimento, bem como pela temperatura.

Levando em conta a característica das reações exotérmicas, o progresso da hidratação do cimento pode ser observado também através de estudos calorimétricos. A curva típica de desenvolvimento de calor para o cimento Portland comum apresentadas na Figura 07.

FIGURA 07 - Representação esquemática da hidratação do cimento Portland comum (JAWED, SKALNY & YOUNG, 1983)

Imediatamente após a mistura do cimento com água, por dissolução, inicia-se uma troca iônica entre os sólidos e a fase líquida. Dado que alguns compostos do clínquer têm solubilidade elevada, ocorre um rápido aumento da concentração dos aluminatos de cálcio, sulfatos e álcalis na fase líquida, conforme as contribuições das seguintes fases sólidas (JAWED, SKALNY & YOUNG, 1983):

- dos silicatos de cálcio (Ca^{2+}, OH^-) ;
- dos aluminatos de cálcio e da fase ferrita $(Ca^{2+}, Al(OH)^4^-)$;
- dos sulfatos de cálcio (Ca^{2+}, SO_4^{2-}) ;
- dos sulfatos alcalinos (K^+, Na^+, SO_4^{2-}) .

No primeiro estágio, início da hidratação (cerca de 10 minutos), uma grande quantidade de calor é liberado, conforme pôde ser visto na Figura 07. Este fenômeno coincide com a formação de bastões pequenos e grossos de AFt (250nm X 100nm), na superfície e na solução, próximo à fase aluminato anidra. Em seguida, esta camada retrai-se devido à secagem e os cristais de AFt ficam próximos à superfície dos grãos do clínquer. A taxa de desenvolvimento de calor diminui rapidamente, iniciando o período de indução, durante o qual a concentração de íons Ca^{2+} na fase líquida alcança a supersaturação com relação ao $Ca(OH)_2$. Inicia-se a nucleação e o

crescimento dos produtos CH e C-S-H. Nesse estágio de desenvolvimento da estrutura, há também formação de camadas finas de C-S-H ao redor dos grãos do clínquer (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

Assim, nas próximas 3 horas, forma-se uma envoltória sobre a superfície dos grãos anidros, análoga à formada em pastas de $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (TAYLOR, 1992). Essa envoltória é amorfa, coloidal, rica em Al, Si, ions Ca^{2-} e SO_4^{2-} .

Grãos menores do que $5\mu m$ se hidratam completamente até o final da pega do cimento, proporcionando a formação de uma camada externa ("outer") de C-S-H no espaço originalmente ocupado pela água. Na etapa da reação que ainda é controlada quimicamente por dissolução-precipitação, há a formação de uma camada interna de C-S-H ("inner"), quando a partícula se dissolve deixando um espaço vazio (carapaça vazia), conhecido como "grão de Hadley". Essas carapaças começam a formar-se por volta de 12 horas após o início da hidratação, sendo mais perceptível após 18 horas. Elas não se constituem numa barreira impermeável para o fluxo de ions dissolvidos, pois à medida que a hidratação prossegue tanto o espaço interno quanto o externo são progressivamente preenchidos com compostos hidratados (DIAMOND, 1986). Os grãos tornam-se completamente envolvidos após 4 horas e a envoltória sobre a superfície dos grãos anidros cresce para fora dos mesmos. Após 12 horas, a espessura dessa envoltória é da ordem de $0,5\mu m$ a $1,0\mu m$ (SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

No período intermediário (3 horas a 24 horas), há um aumento subsequente na concentração de ions Ca^{2-} da fase líquida que induz à nova aceleração da dissolução da alita, à liberação de grandes quantidades de calor e à redução da porosidade global da pasta. Esse fenômeno é resultado da precipitação contínua e rápida de C-S-H e de outros produtos hidratados. Observa-se também que os cristais em crescimento englobam os grãos de cimento menores. O $Ca(OH)_2$ na forma de plaquetas finas e C-S-H começam a formar contatos entre os grãos e desenvolve-se um esqueleto contínuo de produto hidratado (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

As envoltórias dos grãos adjacentes começam a coalescer, iniciando-se a coesão que coincide com a máxima liberação de calor de hidratação. Ao final deste período, crescem novamente os cristais de Aft (aciculares) com dimensões de $2,0\mu m$.

até 10,0 μ m de comprimento. Esta fase desempenha papel importante na evolução das propriedades mecânicas (GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

No período final, o C-S-H começa a depositar-se também no interior das envoltórias, que neste momento devem ter espessura aproximada de 8 μ m (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988).

Por volta de 1 dia a 3 dias, uma grande quantidade de C_3A já reagiu com os sulfatos, produzindo a Aft. No caso de existirem quantidades menores de sulfatos disponíveis, a etringita (AFt) dissolve-se e reage com o $Al(OH)^4^-$, resultando na formação de monossulfoaluminato de cálcio (AFm). Essa reação deve ocorrer depois do pico principal de desenvolvimento de calor, atribuído à hidratação da alita. Nos cimentos com baixo teor de C_3A , mas com excesso de sulfato de cálcio, a fase AFm não se forma (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

O próximo estágio, após a etapa de aceleração das reações de hidratação, é caracterizado pelo baixo desenvolvimento de calor e uma diminuição da velocidade global da reação, o qual pode ser relacionado com a etapa em que há o preenchimento dos espaços entre as envoltórias e entre a envoltória e o núcleo. A partir desse momento, a reação é cada vez mais lenta e continua por mecanismo topoquímico, ou seja, ela é controlada pela difusão dos íons e pela deposição de produtos hidratados nos poros. Os produtos hidratados como os CH envolvem parte do C-S-H formado anteriormente (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

Aproximadamente após 7 dias, os grãos de cimento entre 5 μ m e 15 μ m reagem completamente, tornando a camada externa de C-S-H mais densa. Os grãos anidros do clínquer tornam-se cada vez menores e muitos deles desaparecem do sistema (DIAMOND, 1986).

Essa descrição do desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland até 14 dias pode ser visualizada através da Figura 08.

FIGURA 08 - Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland (SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992)

Em pastas de longa idade, pode-se observar a presença de uma camada com cerca de 1µm de espessura, formada na etapa de precipitação-dissolução no início da hidratação. Pode ser visto também uma segunda camada intermediária de 8µm de espessura no interior da envoltória ("inner shell"), espaço anteriormente ocupado pelo grão anidro (PATEL, BLAND & POOLE, 1995).

Observações experimentais (KJELSEN et al., 1996; KJELSEN et al., 1997) têm mostrado que as carapaças vazias (grãos de Hadley) na microestrutura de pastas de cimento Portland não são defeitos causados pela secagem nem pela perda de material (partículas), durante as etapas de preparação (lixamento, polimento) das amostras para observação em MEV. Tais carapaças são verdadeiramente um importante modelo para a hidratação do cimento ao longo do tempo. As carapaças vazias são geralmente regulares e fechadas e têm uma forma típica da partícula de cimento original, portanto, podem tratar-se de mais um tipo de poro intrínseco à hidratação do cimento, dentre os poros de gel e capilar. A porosidade associada a

essas carapaças pode ser importante nas idades avançadas, dependendo da dosagem e do regime de cura.

A maioria dos grãos de cimento menores observados à idade de 12 horas não são vistos após 1 dia de hidratação. A reação completa daqueles grãos de cimento menores, observados em 12 horas, deixam carapaças vazias com a mesma forma e tamanho do grão de cimento original (provavelmente aluminato e alita, pois são mais reativos - KJELSEN et al., 1996). O tamanho e a forma desses poros indicam que eles estavam preenchidos com grãos de cimento anidro em idades anteriores. Para os grãos de cimento maiores que não reagem completamente até 1 dia, verifica-se a presença de carapaças vazias com o núcleo anidro remanescente (KJELSEN et al., 1996).

Os poros relacionados com as carapaças vazias podem ser distinguidos dos outros tipos de vazios presentes no sistema pasta de cimento Portland. Os poros capilares tornam-se menores com o progresso da hidratação, enquanto as carapaças vazias desenvolvem-se simultaneamente (KJELSEN et al., 1997).

Outro dado importante é que, nas primeiras idades, os vazios (carapaças) são vistos ao redor dos grãos de alita, raramente ao redor da fase ferrita e nunca ao redor dos grãos de belita (KJELSEN et al., 1996; KJELSEN et al., 1997).

Os grãos de Hadley são presenças típicas na microestrutura de todas as pastas de cimento Portland, a um grau de hidratação correspondente à 70% (CAO & DETWILER, 1995). Após 9 meses de hidratação continua em amostras de pasta de cimento Portland, permanecem algumas carapaças vazias, mesmo com a evidência da formação de bastante produtos "inner" (essencialmente C-S-H). A textura desses produtos ("inner") é aparentemente mais homogênea do que os produtos "outer" e as suas características (tamanho e a forma) indicam que eles se formam dentro das fronteiras do grão de cimento original (KJELSEN et al., 1997). O Quadro IV também resume o significado físico das reações básicas de hidratação do cimento Portland.

QUADRO IV - Significado físico das reações básicas
de hidratação do cimento Portland (JAWED, SKALNY & YOUNG, 1983)

Estágio da reação	Processo químico	Processo físico	Importância nas propriedades mecânicas
Primeiros Minutos	<ul style="list-style-type: none"> Dissolução inicial rápida dos sulfatos alcalinos e aluminatos; inicial hidratação do C_3S; formação de AFt 	<ul style="list-style-type: none"> Alta taxa de evolução de calor 	<ul style="list-style-type: none"> Mudanças na composição da fase líquida podem influenciar a subsequente pega
Primeiras Horas (período de indução)	<ul style="list-style-type: none"> Diminuição dos silicatos, mas aumento na concentração de Ca^{2+}; começam os núcleos de formação de CH e C-S-H; concentração de Ca^{2+} atinge o nível de supersaturação 	<ul style="list-style-type: none"> Formação dos produtos de hidratação inicial; baixa taxa de evolução de calor; contínuo aumento de viscosidade 	<ul style="list-style-type: none"> Formação das fases AFt e AFm podem influenciar a pega e a trabalhabilidade; Hidratação dos silicatos de cálcio determinam o início da pega ao final do período de indução
Cerca de 3 a 12 horas (estágio de aceleração)	<ul style="list-style-type: none"> Reação química rápida do C_3S para formar C-S-H e CH; diminui a supersaturação de Ca^{2+} 	<ul style="list-style-type: none"> Rápida formação de hidratos produz a solidificação e redução na porosidade; alta taxa de evolução de calor 	<ul style="list-style-type: none"> Mudança de consistência plástica para rígida (início e final da pega); desenvolvimento de resistências iniciais
Estágio após aceleração	<ul style="list-style-type: none"> Formação de C-S-H e CH controlada por difusão; recristalização da AFt para AFm e alguma polimerização dos silicatos; a hidratação do C_3S torna-se significativa 	<ul style="list-style-type: none"> Diminui a evolução de calor; contínuo decréscimo na porosidade; formação de ligações partícula-partícula e pasta-agregado 	<ul style="list-style-type: none"> Contínuo desenvolvimento de resistência, diminuindo a taxa; diminui a fluência; a porosidade e a morfologia do sistema hidratado determinam a resistência final, estabilidade volumétrica e durabilidade

Levando em conta que existem diferenças nas reatividades das fases do cimento Portland ($C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$), deve-se considerar que elas dependem de outros fatores, dentre os quais a temperatura de hidratação, que interfere na cinética dessas reações (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992).

Na literatura é unânime a idéia de que o aumento da temperatura acelera as reações iniciais de hidratação do cimento, embora o grau de hidratação e o desenvolvimento de resistência mecânica, em geral, sejam reduzidos nas idades mais avançadas. A temperatura influencia a cinética da hidratação, por provocar mudanças na solubilidade dos componentes do cimento. Essa sensibilidade à temperatura é maior quando a reação é controlada por processo químico, mais precisamente no

período entre o início e fim de pega. Isto tem sido comprovado por estudos de vários pesquisadores (CAMARINI, 1995; GARTNER & GAIDIS, 1989; JAWED et al., 1983; SCRIVENER, 1988; TAYLOR, 1992), que demonstram comparativamente a influência da temperatura em várias etapas de hidratação.

Este fato é importante para o presente trabalho, na medida em que confirma e justifica, do ponto de vista dos mecanismos de hidratação, a escolha do melhor momento (após o início de pega do cimento) para início dos ciclos de cura térmica (VPA) utilizados no estudo experimental.

4.4. Ação e efeito do aditivo superplastificante

Para se entender melhor a ação e o efeito dos aditivos SP, faz-se necessário discutir o comportamento do cimento Portland em contato com água.

As partículas de cimento Portland têm uma forte tendência para flocularem quando misturadas com água⁵. É resultado de vários tipos de interações: forças de Van der Waals entre partículas, forças eletrostáticas entre posições de sítios com cargas opostas e forte interação (ou ligação) envolvendo moléculas de águas ou hidratados (LEGRAN & WIRQVIN, 1992).

O processo de floculação do cimento induz à formação de uma rede aberta de partículas, retratada esquematicamente na Figura 09 "a". A rede de vazios pode aprisionar parte da água e, por essa razão, ela torna-se indisponível para hidratação na superfície das partículas de cimento e para a fluidificação da mistura. Estes efeitos resultam em um enrijecimento ou aumento da viscosidade aparente do sistema cimentício. Para conseguir uma distribuição homogênea da água e um ótimo contato água/cimento, as partículas de cimento devem:

- 1) estar propriamente defloculadas;
- 2) ser conservadas em um alto estado de dispersão (Figura 09 "b").

⁵ RENZI, M. R. & MAILVANDANAN, N. P. Chemical Admixtures for Concrete. E and F. N. Spon Ltd., 2nd ed., 1986, 175 pp. - apud ATCIN, P. C., JOLICOEUR, C. & MASTRORIO, R. J. G. - Superplasticizers: How they work and why they occasionally don't. Concrete International, may 1991, pp.45-

FIGURA 09 - Representação esquemática de flocos de partículas de cimento
(AITCIN, JOLICOEUR & MACGREGOR, 1994)

A opinião corrente sobre a atuação dos aditivos redutores de água é controvertida. Antigamente, eram-lhe atribuídas apenas propriedades tensoativas que reduzem a tensão superficial da água, permitindo que a mesma massa de água "molhe mais" os grãos de cimento em relação à água sem aditivo (MEHTA & MONTEIRO, 1994). A partir da medição das cargas elétricas superficiais, geradas na interface sólido/líquido, foi possível concluir que a ação fundamental do aditivo é defloculante ou dispersante (BUCHER, 1988).

Enfim, as duas contribuições (tensoativos e dispersante) devem ser consideradas como mecanismos fundamentais de ação do SP, levando em conta o que foi apresentado no tópico 4.1.3. (Aditivos).

O período de eficiência do SP é bastante limitado, porque logo após o início das reações de hidratação entre os compostos do cimento Portland e a água, grande quantidade de produtos (etringita) começam a se formar. Os produtos de hidratação aprisionam a pequena quantidade de tensoativos ou defloculantes presentes no sistema. A temperatura, a finura e a composição do cimento, especialmente os teores de C_3A , SO_3 e álcalis, que controlam a evolução da formação da etringita, podem ter influência sobre as interações cimento-aditivo (NEVILLE, 1982; RAMACHANDRAN, 1985).

Obviamente, a quantidade ou concentração do aditivo no sistema também determinará o efeito. Quantidades de aditivo maiores do que a normalmente necessária para um efeito plastificante ou redutor de água podem retardar o tempo de pega, evitando a floculação dos produtos de hidratação (formação de ligações). Dependendo da dosagem, muitos SP podem servir simultaneamente como redutores de água e retardadores de pega.

Sobre esta questão (alterações na velocidade de hidratação devido ao uso de SP) um estudo (GU et al., 1994) exacerbando os efeitos de superdosagem de SP em concretos tem demonstrado que a maior porosidade está relacionada com o uso de SP, indicando uma redução nas reações de hidratação do cimento. Tal diferença na porosidade é maior para as primeiras idades de hidratação e diminui para idades maiores (28 dias). O referido estudo demonstra que altas dosagens de SP não apenas têm um grande efeito no processo de hidratação nas primeiras idades, mas também no desenvolvimento da microestrutura em idades mais avançadas: os efeitos retardadores associados ao SP em idades iniciais do concreto, ainda são percebidos aos 28 dias (GU et al., 1994).

Diz-se que pastas de cimento Portland com mesma a/c têm a mesma porosidade inicial. Essa porosidade decresce devido à formação de produtos hidratados (principalmente C-S-H). Portanto, quanto maior a taxa de hidratação, mais rapidamente a porosidade decresce. Se a porosidade das pastas com SP (com superdosagem) decresce mais lentamente do que das pastas de controle (sem SP), especialmente nos primeiros estágios de hidratação, isso indica que realmente o SP, levando em conta a superdosagem, retarda as reações de hidratação do cimento.

Na realidade, não é muito difícil ocorrer casos de superdosagem de SP na preparação de concretos. Basta imaginar a falta de cuidados de um operário, de uma dada obra, no momento de retirar a quantidade de SP do galão (reservatório muito comum na comercialização desse produto). O efeito da gravidade faz com que a parte sólida do SP (<40%) acumule-se no fundo do galão (ou latão), tornando a parte superior menos densa. Se o operário não agitar o galão, assegurando a uniformidade da mistura, não terá a dosagem desejada, ou seja, ela será sempre inferior à planejada (pegará maior quantidade de água). Quando o galão estiver menos da metade, o operário fará uma superdosagem de SP no concreto, pois colocará nele uma concentração maior de teor sólido.

Outro problema grave pode ocorrer, principalmente, em dosagens com maior teor de cimento Portland e com adição de SA. Trata-se da falta de qualidade dos equipamentos de mistura (betoneiras ou caminhões betoneiras) que, com o desgaste das "facas" e/ou acúmulo de restos de concreto, resulta em misturas muito heterogêneas num mesmo lote de concreto, com sérias implicações futuras. Com isso, pode ocorrer na concretagem de um mesmo elemento estrutural (ex.: pilar) trechos com superdosagem de aditivo SP e outros com sua falta ou até quantidades diferenciadas de cimento e sílica ativa. Então, patologias apreciáveis surgirão no futuro ou, até mesmo, ocorrerá a ruína da construção⁶. Vê-se que pequenos detalhes na preparação de um concreto podem originar grandes problemas futuros.

O SP parece também afetar nas quantidades de produtos hidratados (GU et al., 1994). Para pastas com SP há menores quantidades de C-S-H na superfície das partículas de cimento não-hidratadas, comparando-se com as pastas de controle, que, além disso, apresentam grandes quantidades de CH, cobrindo a superfície dessas partículas (confirmado pelo MEV). Os estudos em TGA confirmam também esses resultados (Tabela 02). Mais uma vez, as pastas mostram comparáveis quantidades de CH para tempo de hidratação de 2 horas, mas apresentam grandes diferenças para 7 horas e 24 horas, enquanto as quantidades de CH para as pastas que contêm SP são menores do que as pastas de controle indicando uma inibição na taxa da reação.

TABELA.02 - Quantidade de hidróxido de cálcio (%) em pastas determinada por TGA com e sem SP (GU, XIE, BEAUDOIN, & JOLICOEU, 1994)

tempo de hidratação (horas)	Quantidade de hidróxido de cálcio (%)			
	OPC	NaPNS	CaPNS	NaPMS
2	1,09	1,12	1,13	1,01
7	3,76	2,06	1,65	1,10
24	10,06	7,87	9,28	5,46

obs:

NaPNS = poli-naftaleno sulfonato de sódio;

CaPNS = poli-naftaleno sulfonato de cálcio;

NaPMS = poli-melamina sulfonato de sódio.

6 LIBÓRIO, J.B.L. - In "Notas de aulas - SAP-81 - Patologia das Construções I" - Curso de pós-graduação EESC/USP - 1996

O mecanismo que retarda a hidratação do cimento pela ação do SP não é completamente entendido, embora alguns fenômenos tentam explicar (GU et al., 1994), tais como:

1. a adsorção de moléculas de SP atrapalha a difusão da água e dos íons cálcio na interfase cimento/solução;
2. a complexa ação dos íons Ca^{2+} com o SP (polímeros) inibe a nucleação e precipitação dos produtos contendo Ca;
3. a forte ação dispersante desses polímeros altera a cinética de crescimento e morfologia dos produtos hidratados.

É pertinente a tese de que há uma forte adsorção das moléculas de SP em todas as partículas de cimento, mas preferencialmente nas fases mais reativas de C_3A . A reação $\text{SO}_4/\text{C}_3\text{A}$ que conduz a produtos em forma de agulhas (AFt) é retardada e os produtos da reação são menores, com partículas em forma cúbica. Tem sido mostrado também que SP pode retardar a hidratação das fases C_2S e C_3S . O efeito observado é mais fraco do que com C_3A , mas provavelmente resulta de similar efeito do SP na nucleação e no comportamento de crescimento dos produtos hidratados (GU et al., 1994).

A discussão sobre as características da adsorção do SP às partículas de cimento diz que os aditivos podem estar em um estado livre ou adsorvidos, quando eles são misturados com cimentos, levando em conta diferentes períodos de hidratação. A adsorção de SP no C_3A ocorre em grande quantidade, dentro de poucos segundos. O aluminato hexagonal adsorve irreversivelmente grandes quantidades de sulfonado-melamina-formaldeído (SMF) e o retardamento na conversão da forma hexagonal para forma cúbica no sistema $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}$ - SMF pode ser explicado pela formação de complexos entre SMF e C_3A que está hidratando (RAMACHANDRAN, 1985).

Experimentos com C_3S mostram que nas primeiras horas ocorre uma pequena adsorção na superfície. O progresso da adsorção após 5 horas é devido ao aumento da dispersão e hidratação (RAMACHANDRAN, 1985).

A quantidade adsorvida de SP no cimento pode ser relacionada à trabalhabilidade. Por exemplo, valores do “mini-abatimento”⁷ aumentam quando a adsorção aumenta. Verifica-se que 1,5% de sulfonado-naftaleno-formaldeído (SNF) adsorvido corresponde ao máximo de “mini-abatimento” (Figura 10).

FIGURA 10 - Dependência do abatimento na adsorção de SNF em pastas de cimento (RAMACHANDRAN, 1985)

O estudo (RAMACHANDRAN, 1985) da adsorção característica de SNF em 3 tipos de cimentos Portland (ASTM) indica que a quantidade adsorvida é, em geral, na seguinte ordem: Tipo III > Tipo I > Tipo II. Essa adsorção é altamente dependente da quantidade de C_3A .

A investigação sobre os efeitos do SP na propriedade de resistência mecânica do concreto, através de técnicas microscópicas (MEV), permite sugerir que, dependendo dos teores de SP e da fase C_3A dos cimentos, a interação entre eles pode resultar em excesso de SP no sistema em processo de hidratação. Isso, por sua vez, pode ser relacionado com resistências à compressão mais baixas, para uma dada idade, visto que a excessiva adsorção de SP retarda a hidratação dos grãos de alita e belita. Por exemplo, para o cimento Tipo V (ASTM) com baixo teor de C_3A , pode-se ter uma excessiva adsorção de SP (RAMACHANDRAN, 1985). Este fato pode servir como uma primeira indicação que explica comportamentos diferentes, em função de interações entre tipos de SP e de cimento Portland.

⁷ abatimento medido em pasta após estar acrídionada em dispositivo que tem a forma de tronco de cone com a parte superior de 2cm, base de 4cm e altura de 6cm

De qualquer forma, parece não restar dúvida de que a taxa de hidratação do cimento e dos componentes do cimento é influenciada pelo SP. Muitos trabalhos têm investigado os efeitos dos SP na hidratação do C_3A e sistemas C_3A + gipsita. Os resultados são contraditórios, porque a influência do SP depende da taxa sólido/água, da quantidade de SP, da massa molecular do SP, da proporção de C_3A /gipsita e da temperatura. Porém, existe concordância de que o SP à base de sulfonado-naftaleno-formaldeído (SNF) e sulfonado-melamina-formaldeído (SMF) seguramente retarda a hidratação de C_3A (RAMACHANDRAN, 1985).

Na literatura, as opiniões estão divididas sobre a cinética da hidratação de misturas C_3A +gipsita na presença de SP. Efeitos de aceleração, de retardo ou nenhum efeito têm sido divulgados. Apesar disso, é geralmente observado que o SP retarda a conversão da etringita (AFt) para monossulfato (AFm). Esse retardo nas reações etringita- C_3A para produzir AFm pode ser causado pela adsorção de SP na superfície de C_3A quando está hidratando (RAMACHANDRAN, 1985). A diferença na microestrutura entre os hidratados com e sem SNF revela que após 30 minutos, na ausência de SP, há formação de grandes feixes fibrosos de AFt, enquanto na presença de SP a AFt apresenta-se em forma de agulhas (RAMACHANDRAN, 1985).

A hidratação de C_3S também parece ser retardada pelo SP. Em estudo de calorimetria por condução, aquele pico que, geralmente, ocorre em cerca de 5 horas, para pasta sem SMF, é bastante reduzido quando a quantidade de SMF é aumentada. Além disso, existe a evidência de que a taxa CaO/SiO_2 dos produtos C-S-H é também alterada. A adição de 2% de SMF tende a variar a relação CaO/SiO_2 de 1,19 para 1,21. Em cimentos, a hidratação do C_3S é retardada também, mas o grau de retardamento não é tão significativo quanto o C_3S puro, porque parte do SP é adsorvido pela fase C_3A . O hidratado formado na presença de SMF tem uma estrutura mais compacta e parece ser menos porosa do que as espécies de referência (RAMACHANDRAN, 1985).

Confirmando a divergência de opiniões, outros pesquisadores (MEHTA & MONTEIRO, 1994) defendem a idéia de que uma dispersão adequada das partículas de cimento na água parece acelerar a taxa de hidratação. Por consequência, afirma-se que o retardamento é raramente observado. Em vez disso, é comum ocorrer a aceleração da pega e do endurecimento (Tabela 03). Na verdade, a primeira geração de SP adquiriu má reputação por perda rápida de consistência ou abatimento dos

concretos após curto espaço de tempo. Os produtos comumente disponíveis no mercado contêm freqüentemente lignosulfonados ou outras substâncias retardantes, de modo a compensar a perda rápida de consistência elevada, conseguida imediatamente após o emprego do aditivo.

Talvez aqui haja concordância entre os autores, que admitem que os SP à base de sulfonado-naftaleno-formaldeído (SNF) e de sulfonado-melamina-formaldeído (SMF) seguramente retardam a hidratação de C_3A , como já foi discutido. Pode ser que com o uso de lignosulfonados para combater o fenômeno de perda rápida (após curto espaço de tempo) de consistência elevada conseguida inicialmente (logo após adição de SP no concreto) tenha-se como efeito colateral o retardamento da reação de hidratação do cimento Portland, independentemente dos problemas de superdosagem de SP.

Na Tabela 03, os concretos que contêm SP (B) mostram resistência à compressão maiores do que os concretos de referência com a mesma relação água/cimento (C). Logo, o resultado expressa os efeitos de uma maior velocidade de hidratação e/ou de uma maior compacidade na hidratação do cimento em um sistema bem disperso.

TABELA 03 - Exemplos de resistências iniciais elevadas conseguidas com adição de SP (MEHTA & MONTEIRO, 1994)

Concretos	Consumo de cimento kg/m ³	Relação a/c kg/kg	Abatimento mm	Resistência à compressão			
				MPa			
				1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
A	360	0,60	225	10	21	32	45
B	360	0,45	225	20	35	43	55
C	360	0,45	30	16	28	37	52

obs:

- A - concreto referência sem aditivo;
- B - concreto com mesma consistência de A, mas contendo menos água (2% de SP em relação à massa de cimento);
- C - concreto com mesma a/c de B, mas sem SP e com menor consistência.

Outra questão que desperta curiosidade, observando a Tabela 03, é a hipótese de acrescentar uma quarta dosagem ("D" - com SP) que poderia considerar uma redução de 10% no consumo de cimento (324kg/m^3), o mesmo abatimento (30mm) e a mesma relação a/c (0,45) do concreto de referência sem SP (C), resultando em uma resistência à compressão final maior. Este resultado será considerado atípico, levando em conta as teorias sobre os efeitos do SP nas propriedades dos concretos.

As informações da Tabela 03 prestam-se a um caso muito particular, tendo em vista que variações nos lotes de cimento Portland (de uma mesma marca e mesmo fabricante) podem indicar situações diferentes daquelas apresentadas⁸.

De qualquer modo, essa preocupação tem importância especial na indústria de concreto pré-moldado, onde são requeridas resistências iniciais maiores, para uma reutilização mais rápida dos moldes.

Esta apreciação também é defendida por outro estudo (EGAN, 1994) quando diz que o uso de SP para obter menores relações a/c pode ser mais benéfico no alcance de altas resistências às primeiras idades do que a alternativa do uso de aceleradores. Há desvantagem do uso desse último, por aumentar os riscos de corrosão no concreto armado. Acrescenta ainda que o uso de SP também pode melhorar a resposta do concreto, em relação à permeabilidade aos cloretos. No caso do uso de cura a vapor, um benefício a mais está em associar esse tipo de cura a misturas contendo SP.

Para aumentar a durabilidade das estruturas de concreto, é importante reduzir a permeabilidade, sendo a melhor solução minimizar a relação a/c. Aumentar o consumo de cimento é outra possibilidade, mas isso pode trazer outros problemas como fissuras por retração térmica, uma vez que é a pasta de cimento que se retrai, não o agregado. A solução para reduzir esses problemas seria o uso de SP que permite o concreto ser produzido com a mesma trabalhabilidade e relação a/c e com menor consumo de cimento.

Alguns dados referentes às conseqüências advindas em termos de durabilidade inerentes aos concretos que envolvam sílica ativa e SP evidenciam que a utilização, por si só, da sílica ativa não traz tantos benefícios, ao contrário de quando combinada à utilização criteriosa de SP (BUCHAS et al., 1995).

De fato, quando a sílica ativa é usada na produção de concretos de alto desempenho o SP pode auxiliar a dispersão e vencer o aumento da demanda por água que é, geralmente, requerida com esse material.

A reologia dos concretos de alto desempenho está influenciada, por sua vez, por dois fenômenos contrapostos (BUCHAS et al., 1995):

⁸ LIBÓRIO, J.B.L. Relatórios de execução de peças estruturais em concreto de alto desempenho na Empresa (Confidencial) - 1996 - Não divulgadas, e LIBÓRIO, J.B.L. - In: Notas de aula - SAP-SI - "Tecnologia das Construções 7" - Curso de pós-graduação (PESQUISA) - 1996

1. a velocidade com que os diferentes componentes do cimento fixam as moléculas de água;
2. a velocidade com que as moléculas de SP são fixadas pelos novos compostos que se formam nos primeiros instantes, logo que a água tenha começado a hidratar o cimento.

Nesta discussão, deve-se levar em conta que há dois conceitos fundamentais assim definidos (BUCHAS et al., 1995):

- **reatividade reológica de um cimento:** é a rapidez com que as partículas de cimento consomem a água nos primeiros instantes que se seguem à mistura. Existe a tese de que uma certa quantidade de moléculas de aditivo são também consumidas durante a reação de hidratação;
- **compatibilidade aglomerante/superplastificante:** relaciona-se com a quantidade de moléculas de SP consumidas na hidratação.

Significa dizer que nem todos os aglomerantes que cumprem as especificações regulamentares têm o mesmo comportamento reológico com um dado SP, sobretudo quando se trabalha com baixas relações água/cimento. Da mesma forma, nem todo SP que cumpre com a normas interage satisfatoriamente com determinados aglomerantes.

Portanto, é importante ter sempre em mente o objetivo final da produção do concreto que é atender o cliente, otimizando os recursos existentes, tanto na utilização quanto no rendimento dos materiais disponíveis na praça. Por exemplo, isto está condicionado não só pela compatibilidade aditivo/aglomerante, mas também pelas técnicas de mistura e transporte, pela correta dosagem, pela metodologia de incorporação, pelas condições ambientais e por uma total compreensão de todas as vantagens que podem ser obtidas pelo seu uso.

Dentre os benefícios, do ponto de vista das propriedades reológicas e da resistência mecânica, que podem ser gerados em concretos pelo uso de SP, sob condições normais de hidratação, destacam-se os seguintes (MEHTA & MONTEIRO, 1994):

- aumentar a fluidez do concreto de referência, sem adição de maior teor de cimento ou água;
- atingir resistências à compressão elevadas, sem aumentar o teor de cimento ou reduzir a consistência da mistura do concreto de referência;
- reduzir o consumo de cimento (ex. 10%), sem comprometer a consistência ou a resistência à compressão da mistura do concreto de referência.

Dentre os reveses geralmente observados destacam-se⁹:

- a fluidez do concreto pode ser menor que aquele de referência;
- a ocorrência de diferentes concretos em uma mesma mistura por deficiência de equipamento;
- a interação entre aditivo x aglomerantes, para lotes diferentes.

Estes destaques têm importância nas discussões relacionadas com os resultados obtidos em estudo anteriores (DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b), os quais serão objeto de comparação neste trabalho mais adiante.

4.5. Hidratação da escória

É importante ser discutida a hidratação da escória, já que se utiliza nesta pesquisa também um cimento composto com escória (CP V ARI RS).

Partindo da constatação de que a atividade hidráulica da escória é bem menor do que a atividade do cimento Portland¹⁰, deve-se discutir de que forma a hidratação da escória pode ser melhorada. Alguns meios são utilizados com esta finalidade, quais sejam:

- mantendo-se o meio com pH elevado;
- aumentando-se a finura da escória;
- elevando-se a temperatura de cura.

O mecanismo da hidratação da escória pode ser entendido de forma semelhante ao do cimento Portland, ou seja, por dissolução-precipitação nas reações iniciais e por difusão iônica no prosseguimento.

Logo que o grão da escória entra em contato com a água, forma-se ao redor uma membrana com baixa permeabilidade, restringindo a dissolução dos

⁹ LIBORIO, J.B.L. Relatórios de execução de pesq. industriais em concreto de alto desempenho na Empresa (Confidencial) - 1996 - Não divulgados.

¹⁰ Em condições normais o grau de hidratação da escória é muito baixo, cerca de 8,5% aos 28 dias, isto é, cerca de 9 vezes menor do que o grau de hidratação do C3S.

constituintes. Quando há elevação da concentração de íons Ca^{2+} e, portanto, um aumento do pH da solução, essa membrana dissolve-se, permitindo o prosseguimento da reação¹¹.

Desta forma, a ação dos ativadores assume papel fundamental por permitir que o pH da solução mantenha-se elevado, contribuindo para a continuação das reações. Dentre os ativadores da escória mais comuns (existem vários), o de interesse nesta pesquisa é o cimento Portland, pois nele estão presentes vários ativadores, como sulfato, hidróxidos de cálcio e de sódio.

Considerando o hidróxido de cálcio (CH) como o segundo maior volume entre os produtos gerados na hidratação do cimento Portland, a sua influência é importante pois ele atua de forma a proporcionar à fase líquida um pH elevado, suficiente para permitir a dissolução dos íons alumínio, silício e cálcio da escória. Esse fenômeno cria condições para o prosseguimento das reações de hidratação da escória. Neste processo, o hidróxido de cálcio reage com a escória, sendo consumido, o que representa uma boa contribuição na durabilidade das pastas endurecidas de cimento frente a meios ácidos. Outra característica desta reação é a baixa velocidade, liberando menos calor e desenvolvendo resistência mecânica mais lentamente.

A partícula de escória ativada pelo cimento Portland mostra sinais de início de reação após 7 dias de hidratação (SARKAR et al., 1990). O C-S-H produzido por essa reação (entre CH e escória) tem característica de cristal curto acicular. Há também sinais da reação na borda do grão de escória que se torna mais clara com o progresso da hidratação e na superfície da partícula, pela presença de uma cobertura esponjosa sobre ela (SARKAR et al., 1990). Após 28 dias, a hidratação da escória permanece incompleta e mesmo em concretos com longa idade algumas partículas de escória ainda podem ter um núcleo não hidratado (SARKAR et al., 1990).

Os vazios deixados pela partícula de escória completamente reagida resultam em uma fase muito porosa, embora não contribuam para permeabilidade da pasta, porque esses poros são isolados uns dos outros (SARKAR et al., 1990).

Na ativação da escória pelo cimento Portland, observa-se a formação de C-S-H, AFt, AFm e, eventualmente, hidrogranada (substituição de íons Al^{3+} por íons Fe^{3+} na formação de algumas fases hidratadas) e hidrotalcita (variações de fases

11 DAMON, M. Mechanism and Kinetics of slag cement hydration. In: *POCC, Vol. VI*, Paris, 1986, apud DAMARON, O. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno substituídas. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 242p. São Paulo, 1995.

relacionadas à brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em que há substituição do íons Mg^{2+} por íons tripósitivos como Fe^{3+} e Al^{3+}). A hidrogranada e a hidrotalcita, quando presentes, encontram-se em pequenas quantidades, dificilmente detectadas, sobretudo à hidratação em temperatura ambiente (GLASSER, 1991; TAYLOR, 1992).

Outro produto hidratado que pode ocorrer em matrizes de cimento Portland com escória é a gehlenita hidratada (alumino-silicatos de cálcio hidratados - C_2ASH_8). Ela não se forma em matrizes de cimento com escória, quando nas condições de cura não se tem elevação de temperatura, pois o CH é consumido para formação de C-S-H¹². Em condições de cura térmica, a gehlenita hidratada transforma-se em hidrogranada¹³, composto de menor resistência que contribui para a perda potencial de resistência mecânica com a idade, devido à cura acelerada^{14, 15}.

A análise de um diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, sob condições normais de pressão e temperatura, indica que a gehlenita hidratada (C_2ASH_8) e o hidróxido de cálcio (CH) são fases que, sob condições de equilíbrio, não devem ocorrer juntas. Em condições de excesso de CH, a gehlenita hidratada se decompõe em C_4AH_{13} e C-S-H¹⁶. Na hidratação da escória, se o ativador for uma solução não saturada de CH ou uma solução contendo hidróxido de sódio, há possibilidade de formação da gehlenita hidratada (C_2ASH_8)¹⁷.

Na medida em que há a fixação do CH pela reação pozolânica, a própria composição da solução (numa etapa posterior torna-se não saturada de CH) pode favorecer a formação dos cristais de gehlenita hidratada (C_2ASH_8) juntamente com um C-S-H relativamente menos cálcico¹⁸. Esta situação certamente deve ocorrer quando há sistemas compostos, por exemplo, com cimento Portland + sílica ativa +

12 SERSALE, R., et al. Microstructure and properties of hydrated cements with different slag content. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARIN, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

13 TEODREANU, I. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARIN, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

14 SERSALE, R., et al. Microstructure and properties of hydrated cements with different slag content. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARIN, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

15 MERONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier à différentes températures. In: ICCI, 8th, v. 4, Paris, 1980, apud CAMARIN, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

16 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

17 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

18 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

escória, tendo em vista que a maior parte do CH, liberado inicialmente pela hidratação do cimento, é imediatamente consumido pela reação pozolânica com a sílica ativa (SARKAR et al., 1990). O alto consumo de CH na reação pozolânica com a sílica ativa traz dificuldades para a escória obter a cal (um dos ativadores primários) necessária para sua hidratação. Então, a dissolução de Si e Al da escória é retardada (SARKAR et al., 1990).

O composto comum formado para qualquer tipo de ativador da escória é sempre o C-S-H. A consequência da formação desse composto (C-S-H), produzido pela hidratação da escória, é o preenchimento dos espaços vazios, aglutinação de outras fases cristalinas hidratadas e adesão muito boa à escória anidra e ao agregado (GLASSER, 1991), contribuindo bastante para o melhor desempenho mecânico das matrizes de cimento Portland com escória. A gehlenita hidratada (C_2ASH_3) caracteriza-se por um hábito placóide hexagonal, tornando-se difícil sua identificação em meio aos aluminatos cálcicos. A capacidade de embricamento da gehlenita hidratada (C_2ASH_3), de modo similar ao C-S-H, é característica. Supõe-se que ela também tenha alguma contribuição no ganho de resistência mecânica juntamente com o desenvolvimento do C-S-H¹⁹.

Vale ressaltar que o C-S-H, produzido na hidratação dos aglomerantes hidráulicos, em presença de escória de alto-forno, é diferenciado pela relação CaO/SiO_2 , segundo a origem, cujo valor diminui na ordem: cimento Portland > escória de alto-forno > pozolana (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

4.6. Reação do cimento Portland com a sílica ativa

A sílica ativa reage muito mais rápido se comparada com a escória. Com 1 dia de hidratação, é comum observar partículas de sílica ativa sem sinais de reação (ainda tem a forma esférica original), em presença de outras com alguma reação já iniciada. Após 7 dias de hidratação, a dissolução da sílica ativa é tão avançada que as partículas começam a perder sua morfologia esférica, formando uma aglomeração do tipo gel rico em sílica (SARKAR et al., 1990). Em 14 dias, muitas das partículas são envolvidas na reação pozolânica, formando uma maior quantidade de gel de C-S-H, que parece ter uma estrutura interligada (SARKAR et al., 1990). Dentro de 28 dias,

muitas partículas de sílica ativa são consumidas pela reação pozolânica. O produto da reação inicial é um gel rico em sílica que mais tarde transforma-se em um tipo de C-S-H morfologicamente diferente, mais compacto (SARKAR & AITCIN, 1987). Certamente, este seja o fator que mais contribui para as resistências elevadas nos concretos compostos com matrizes de cimento Portland com sílica ativa (SARKAR & AITCIN, 1987).

Dados experimentais (DETWILER & MEHTA, 1989) mostram que, até a idade de 7 dias, a influência da sílica ativa na resistência à compressão do concreto pode ser atribuída principalmente ao efeito físico (efeito filer) devido ao tamanho da partícula. Entre 7 e 28 dias, ambos os efeitos, o físico e o pozolânico, tornam-se importantes.

A maior parte do CH liberado inicialmente pela hidratação do cimento é rapidamente consumido pela reação pozolânica com a sílica ativa. Alguns podem até permanecer na matriz, mas ficam como cristais muito finos. Tem sido demonstrado (SARKAR et al., 1990) que o CH na solução é necessário para a dissolução das partículas de sílica ativa, as quais agem como pontos de nucleação. A subsequente transformação de partículas de sílica dissolvidas em gel rico em sílica, seguido pela formação de C-S-H, não permite o crescimento livre de grandes cristais de CH, em qualquer estágio da hidratação (SARKAR et al., 1990).

A característica dos concretos com resistência muito alta, compostos com sílica ativa, é marcada por ligações fortes na interface pasta-agregado, logo nas primeiras idades. A importância do consumo de CH pela reação pozolânica é estabelecida pelos contatos diretos entre o C-S-H (produto gerado pela própria reação) da pasta endurecida e o agregado sem a zona intermediária de CH orientados. As partículas de CH bem cristalizadas, geralmente visíveis na interface pasta-agregado dos concretos com resistência mais baixas, são conhecidas por afetar negativamente as resistências mecânicas, devido a fratura ao longo dos seus planos de clivagem durante os ensaios à compressão (SARKAR et al., 1990).

De fato, o exame de amostras fraturadas de pastas endurecidas de cimento Portland revela que as microfissuras geralmente passam ao redor dos grãos de cimento anidro a ao longo dos planos de clivagem do CH (STRUBLE et al., 1989).

19. DRON, R. Experimental and theoretical study of the Ca(OH)_2 - C-S-H - CH_2O system. In: *1972, 6th, Moscow*, v.5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de origem vulcânica. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Instituto de Geociências, 1989.

Elas também aparecem passando através dos vazios existentes nos produtos de hidratação "inner" e "outer", sem nenhuma aparente mudança de direção. As microfissuras são freqüentemente ramificadas em ambas as direções (para frente e para trás) ou bifurcadas em suas extremidades. São ainda observadas, algumas vezes, discretas microfissuras antes dessas extremidades. Como características das microfissuras, incluem também um padrão próximo a uma senóide de curtos segmentos (comprimento com cerca de $10\mu\text{m}$). Talvez, o mais importante tipo de microfissura seja aquele interrompido que se forma, deixando material não fraturado através dela (STRUBLE et al., 1989).

A porosidade em matrizes de cimento Portland com a presença de sílica ativa tem sido muito discutida. Por exemplo, pesquisas recentes (BENTS & STUTZMAN, 1994; KJELSEN et al., 1997; KJELSEN, 1996; LI et al., 1996) revelam que, em idades avançadas, misturas contendo sílica ativa apresentam maiores percentagens de poros do tipo carapaça vazia. As imagens de MEV revelam que muitos cristais de CH se formam dentro das carapaças vazias já presentes no sistema, confirmando a preferência de formação dessa fase nos vazios (KJELSEN et al., 1997).

O fenômeno (maior porosidade do tipo carapaça para amostras com SA) tem sido justificado como resultado da dissolução do CH pela reação pozolânica com a sílica ativa, que deixa aparente as carapaças vazias, e/ou devido à reduzida formação de novos produtos hidratados, dentro da periferia do grão de cimento original. A formação de produtos "inner" parece ser menos favorecida em dosagens de cimento Portland com sílica ativa (KJELSEN et al., 1997).

Há dados (LI et al., 1996) que confirmam que a adição da sílica ativa reduz bastante a continuidade dos poros, mas podem ter menos influência na porosidade total. Por outro lado, deve-se considerar que a presença da sílica ativa, além do efeito pronunciado no refinamento da estrutura dos poros, contribui também para uma maior homogeneização na distribuição dos hidratos (CAO & DETWILER, 1995).

Outro dado importante diz respeito à polimerização dos silicatos em matrizes com e sem sílica ativa. Com base em dados experimentais (ZHANG & GJORV, 1991), considerando pastas de cimento Portland com baixa relação água/aglomerante ($a/ag < 0,40$), a quantidade de água não evaporável tem pouco aumento durante um longo período de hidratação (550 dias). Na presença de sílica ativa, a quantidade dessa água diminui entre 90 dias e 550 dias de hidratação, devido à liberação de

água, durante a polimerização dos silicatos neste período. Também tem sido divulgado que, numa pasta com sílica ativa, o comprimento médio da cadeia dos polissilicatos do gel de C-S-H aumenta de acordo com a quantidade de sílica ativa presente no sistema e com o passar do tempo. Na ausência da sílica ativa na matriz (pasta de cimento endurecida) os silicatos provavelmente irão polimerizar também, mas numa idade mais longa (após 550 dias - ZHANG & GJORV, 1991). Portanto, a quantidade de água não evaporável não parece ser uma medida válida para monitorar a hidratação de pastas de cimento, que contêm materiais pozolânicos como a sílica ativa, especialmente para longas idades.

Outros resultados experimentais (LI et al., 1996) também confirmam que a pasta com baixa relação a/c e com sílica ativa contém muito menos água não evaporável. Essa diferença pode ser relacionada à maior energia superficial da sílica ativa. Como a energia e a área superficial das partículas de sílica ativa são muito altas, a quantidade de água adsorvida é maior do que a proporção física da sílica ativa. Como resultado, menos água está disponível para reagir com as partículas de cimento nas primeiras idades, agravando a situação no caso de misturas com relações a/c muito baixas, pois já se tem uma quantidade de água limitada. Neste caso, a quantidade de CH liberado da hidratação do cimento pode ser menor do que numa pasta pura e o C-S-H gerado também é reduzido. Embora a reação pozolânica entre sílica ativa e CH produza C-S-H, o total de produtos hidratados são menores do que numa pasta pura, levando a uma porosidade total maior. Este fato está de acordo com os indicadores de que a sílica ativa não reduz a porosidade total, embora contribua para o refinamento dos poros.

Existem confirmações (ZHANG & GJORV, 1991) de que a reação pozolânica começa mesmo antes de um dia e continua até longas idades. A cinética dessa reação é muito influenciada pela relação a/ag , pois quanto menor a/ag , menos CH será gerado para reagir com a sílica ativa. Resultados experimentais (ZHANG & GJORV, 1991) confirmam que somente após 550 dias de hidratação é possível consumir totalmente o CH gerado pelo cimento, com a presença de 16% de sílica ativa (considerada em substituição à massa de cimento) em qualquer relação a/ag menor do que 0,40. Quando a relação a/ag é maior (0,60), necessita-se de uma maior quantidade de sílica ativa (25%) para se ter o mesmo efeito. Do ponto de vista de durabilidade, questiona-se como uma quantidade reduzida de CH pode afetar a

composição da solução do poro e, por conseguinte, o pH do concreto. De acordo com os dados experimentais (ZHANG & GJORV, 1991), mesmo na situação de consumo total do CH pela reação pozolânica, o pH foi cerca de 12,7, que é ligeiramente maior do que uma solução saturada de CH. A validade desse resultado (pH=12,7) é duvidosa, considerando que a presença de CH na matriz contribui para a manutenção de pH elevado no concreto. A confirmação desse resultado indicaria que o teor de álcali (Na, K, ...) no cimento tem maior influência na alcalinidade do concreto.

A baixa quantidade de CH numa pasta com sílica ativa pode também causar a decomposição do gel de C-S-H. A característica do gel de C-S-H, produzido pela hidratação do cimento, é ter alta relação Ca/Si e esse C-S-H é quimicamente estável apenas em solução supersaturada de CH (LI et al., 1996). Na medida em que a sílica ativa reage com CH, formando um novo C-S-H com baixa relação Ca/Si, a concentração de CH é gradualmente reduzida, e aquele C-S-H, ainda presente com alta taxa Ca/Si, torna-se instável e se decompõe (LI et al., 1996). Desde que essa decomposição aumente a concentração de CH, um novo equilíbrio é alcançado na solução. Quando o C-S-H original se decompõe, a estrutura da pasta com sílica ativa pode torna-se mais porosa (LI et al., 1996).

A dissolução do CH via reação pozolânica com a sílica ativa contribui para formar um caminho conectado na porosidade inerente à zona de interface pasta-agregado, que é reconhecidamente a parte mais fraca no concreto, devido à exsudação interna e a maior concentração de CH nesta região (BENTS & STUTZMAN, 1994). Obviamente, este fenômeno é uma função da relação água/sólidos no concreto, bem como de sua história de cura. É bem conhecido que tanto a reatividade pozolânica da sílica ativa quanto a morfologia dos cristais de CH são funções da temperatura de cura. Na verdade, é necessário avaliar a dimensão das implicações dessa maior porosidade na zona de transição e na pasta como um todo, em casos reais (obras comuns) com amostras de concreto CAD. Questiona-se sobre quem, entre os fenômenos descritos, interfere mais na resistência mecânica: o C-S-H gerado pela reação pozolânica ou o poro originado da dissolução do CH, como resultado dessa mesma reação pozolânica. Os efeitos dessa reação são também dependentes da relação a/ag e parecem contraditórios, pois propiciam ao mesmo tempo uma estrutura mais compacta e uma porosidade maior (mesmo que sejam poros não comunicados), devido a dissolução do CH. Isto indica que pode haver

incoerências nas comparações entre resultados de porosidade e resistência mecânica, quando ocorre reação pozolânica no sistema.

De qualquer modo, há evidências da sinergia das duas adições (escória e sílica ativa) porque elas diminuem drasticamente a quantidade de CH no concreto ou afetam a morfologia dos cristais de CH. Isto tem tanta importância no desenvolvimento de resistência do concreto, quanto tem a maior formação de C-S-H, resultante da reação pozolânica. Os papéis dos dois materiais cimentícios suplementares, sílica ativa e escória, são complementares no sentido de que a sílica ativa contribui para o desenvolvimento da resistência nas idades iniciais, considerando que a progressiva hidratação da escória, bem mais lenta, contribui para a resistência nas idades mais avançadas. A escória também permite que a água hidrate primeiro o cimento, o que é importante em misturas com baixa relação água/aglomerante. Existem também dados que confirmam o efeito das duas adições, na redução do tamanho e continuidade dos poros.

5. Efeito da temperatura de cura na hidratação e nas propriedades das pastas de cimento Portland

2ª aproximação

É consenso na literatura o entendimento de que o mecanismo de hidratação dos aglomerantes hidráulicos é uma reação de natureza exotérmica.

Com a elevação de temperatura, durante uma etapa do processo inicial de hidratação, consegue-se acelerar as reações, de modo a obter-se resistências maiores em curtos espaços de tempo. O melhor momento para aplicação de ciclos térmicos é durante o estágio de aceleração, após o período de indução (após início de pega do cimento). Observa-se que o aumento da temperatura de cura contribui para que ocorram mais rapidamente os picos característicos nas curvas calorimétricas referente a hidratação do cimento Portland, correspondentes ao 3º estágio (período de aceleração - processo ainda controlado quimicamente - SCRIVENER & WIEKER, 1992).

É importante ver que os patamares do 4º estágio (período de desaceleração - processo controlado por difusão iônica) também são modificados, indicando que a velocidade das reações das diferentes fases presentes no cimento Portland são afetadas pela temperatura de cura. Significa que os efeitos da cura acelerada, pelo aumento da temperatura, ocorrem também durante as idades posteriores, reduzindo o progresso da hidratação após os ciclos térmicos (SCRIVENER & WIEKER, 1992).

Em temperaturas mais elevadas de cura, a taxa de hidratação diminui ao longo do tempo. Sobre essa questão, tem-se justificado o fenômeno de uma forma simplista, como consequência de um encapsulamento dos grãos anidros de clínquer durante os ciclos térmicos, o que dificulta o processo de hidratação posterior (ASAGA et al., 1992). Este fenômeno acaba refletindo em um menor ganho de resistência mecânica ao longo do tempo, em função de uma cura térmica implementada nas idades iniciais. Com isso concorre também uma maior porosidade associada à cura térmica.

O comportamento das principais fases presentes no cimento quando hidratadas em diferentes temperaturas confirmam reatividades diferentes, conforme pode ser visto na Tabela 04 (ASAGA et al., 1992).

Observa-se que a quantidade de alita que reage nas idades avançadas (a partir de 28 dias) não é afetada pela temperatura de cura. Aos 28 dias, as taxas de hidratação são praticamente iguais (cerca de 80%) independentemente da temperatura de cura. No caso da belita, as temperaturas mais elevadas aceleram o processo, também nas idades avançadas.

TABELA 04 - Variação da taxa de hidratação (%) das fases presentes no cimento Portland com a idade (ASAGA et al., 1992)

	Alita		Belita		Aluminato		Ferrita	
	1 dia	28 dias	1 dia	28 dias	1 dia	28 dias	1 dia	28 dias
20°C	50	78	4	20	48	83	9	38
50°C	65	80	12	48	81	85	38	39
80°C	75	82	35	68	85	91	41	51

A hidratação da fase aluminato à temperatura acima de 50°C é bastante afetada nos estágios iniciais, de modo que com 1 dia é possível hidratar mais de 80%. Na fase ferrita, observa-se que a temperatura interfere acentuadamente na velocidade de hidratação inicial, mas quando atinge 50% de produto hidratado o processo parece independe da temperatura de cura.

Os produtos hidratados com o uso de cimento Portland comum são os mesmos, tanto na cura térmica quanto na cura normal, formando C-S-H, CH, AFt e AFm.

As reações de hidratação têm sua velocidade controlada pela concentração da quantidade relativa de compostos anidros presentes e pela reatividade dos compostos do cimento, isto é, pela capacidade de reagir com a água, formando compostos hidratados. Depende também da finura, da composição do cimento e da relação água/cimento. O aumento da temperatura de cura é outra forma de aumentar a velocidade de hidratação, favorecendo as condições de dissolução/precipitação e difusão, para que os compostos reajam entre si.

A discussão da cura térmica entra no campo da termodinâmica e baseia-se em conceitos da energia cinética, energia de ativação, energia potencial etc., conceitos todos voltados para sistemas gasosos. Não é o caso do processo de hidratação do cimento Portland (essas são reações muito complexas), porém parece válida essa

aproximação para justificar o aumento da velocidade da reação com o aumento da temperatura.

Em um sistema gasoso, para que a reação ocorra, é necessário que as moléculas colidam com uma energia cinética mínima, denominada energia de ativação. Portanto, o aumento da temperatura aumenta a frequência dessas colisões, favorecendo as reações (CALLISTER, 1994).

Como a energia do sistema deve permanecer constante, a energia cinética de duas moléculas que colidem é convertida, em parte, em energia potencial. A relação entre energia de ativação e a energia potencial total (reagentes e produtos) pode ser representada em um diagrama, em que a energia de ativação aparece como uma barreira de energia potencial, entre os reagentes e os produtos. Somente as moléculas que colidem com uma energia cinética no mínimo igual à energia de ativação são capazes de superar essa barreira e de transformarem-se em produtos. Logo, quanto maior o número de moléculas com energia suficiente para reagir, mais rápida será a reação (CALLISTER, 1994).

De acordo com a literatura (KJELLESEN & DETWILER, 1992), a energia de ativação é geralmente maior quando o mecanismo é controlado quimicamente (superior a 42kJ/mol) comparado ao mecanismo controlado por difusão (cerca de 21kJ/mol). Mais uma vez, no caso dos aglomerantes, justifica-se que o melhor momento para aplicar a cura térmica são os primeiros estágios da hidratação, particularmente logo após o início da pega do cimento, cujo processo é ainda controlado quimicamente.

O desempenho do aglomerante na cura térmica está ligado ao comportamento das fases do clínquer, sob ação da temperatura. A cinética das reações das fases silicato são alteradas pela variação da temperatura, mas os produtos gerados são os mesmos. As reações da fase intersticial podem sofrer grandes modificações sob temperaturas elevadas. O importante é como acompanhar essas modificações na microestrutura das pastas de cimento Portland.

Sugere-se a utilização de várias técnicas que monitoram o desenvolvimento da microestrutura, ao longo do tempo, através da realização de ensaios em idades preestabelecidas. A identificação e/ou quantificação de fases assumem grande importância na interpretação dos resultados obtidos.

5.1. *Identificação de compostos no cimento anidro*

A técnica de difração de raio X permite investigar a estrutura cristalina e identificar os componentes mineralógicos de um determinado material. As condições de difração que obedecem à Lei de Bragg são definidas como:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

sendo:

n = número de ordem;

λ = comprimento de onda dos raios X;

d = distância entre planos cristalinos;

θ = ângulo de incidência dos raios X (2θ corresponde a abcissa no difratograma).

A partir da variação do ângulo “ θ ”, desde que conhecido o “ λ ”, determinam-se os diferentes valores de “ d ”, o que permite identificar os componentes mineralógicos de um sistema polifásico, como é o caso do cimento Portland anidro e hidratado.

Os compostos cristalinos, semi-cristalinos e amorfos têm sua identificação diferenciada pela intensidade dos picos (ordenada da figura) apresentados nos difratogramas. As substâncias cristalinas apresentam picos acentuados, embora, quando mal cristalizadas, não sejam bem definidos. Quando as substâncias são vítreas, há um halo amorfo entre 28° e $34^\circ 2\theta$. Segue, na Figura 11, o exemplo de um difratograma para o cimento Portland anidro.

FIGURA 11 - Difratoograma de um cimento Portland anidro

Na identificação das fases presentes no cimento Portland anidro por DRX, pode-se ver que a alita é a fase predominante, apresentando picos mais intensos a $29,4^\circ$, $32,2^\circ$, $32,6^\circ$, $34,4^\circ$, $41,3^\circ$, $51,7^\circ$ e $51,8^\circ$ 2θ . Estes tendem a englobar os picos produzidos por outras fases. A identificação da belita é difícil, pois seus principais picos coincidem com os da alita ($32,2^\circ$, $32,6^\circ$, $34,4^\circ$, $41,3^\circ$ 2θ). Logo, a identificação da belita, geralmente, é feita por picos menos intensos, tais como: $26,4^\circ$ e $39,5^\circ$ 2θ .

A fase aluminato apresenta picos com baixa intensidade e a sobreposição com a fase ferrita também dificulta a sua identificação. O principal pico da fase aluminato coincide com alita ($33,2^\circ$ 2θ). A fase ferrita é fracamente cristalina e os seus picos largos não são muito intensos. Os principais da ferrita são $12,1^\circ$, $24,4^\circ$, $32,2^\circ$ e $33,9^\circ$ 2θ , sendo que os dois primeiros aparecem sozinhos, porém com baixíssima intensidade. O $33,9^\circ$ 2θ , apesar de aparecer isolado, está muito próximo da fase aluminato sobreposto ao da alita, o que também dificulta a identificação da ferrita.

5.2. *Identificação de compostos no cimento hidratado*

A identificação dos compostos presentes na pasta de cimento Portland hidratado pode ser acompanhada pelas técnicas de difração de raio X (DRX) e de análise térmica diferencial (DTA). O uso da técnica da Termogravimetria (TG) permite identificar e quantificar, com bastante confiança, os fenômenos ocorridos durante os ensaios.

No estudo dos aglomerantes, a importância das análises térmicas deve-se à possibilidade de quantificar o grau de hidratação e acompanhar a evolução da hidratação ou da carbonatação, de identificar e quantificar as substâncias constituintes, as impurezas ou os adulterantes e também de auxiliar no controle de qualidade dos aglomerantes.

A análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medido em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de variação de temperatura.

Dados da literatura (CAMARINI & BATTAGIN & CINCOTTO, 1996), como referência, são disponíveis para análise térmica diferencial (DTA) de amostras com pastas de cimento Portland hidratada à temperatura ambiente (Tabela 05). A pré-identificação da substância que reage (perda de material volátil) e a correspondente temperatura em que a reação ocorre são importantes para interpretação dos resultados obtidos neste tipo de ensaio.

TABELA 05 - Temperaturas de referência (DTA) para a identificação dos fenômenos correspondentes (CAMARINI, BATTAGIN & CINCOTTO, 1996)

substância que reage (perda de material volátil)	temperatura de volatilização (°C)
Silicato de Cálcio Hidratado	115 a 125
Etringita	135 a 140
Fases AFm	185 a 200
Hidróxido de Cálcio	530 a 550

Na Termogravimetria Dinâmica (mais usualmente empregada) a amostra é aquecida num ambiente em que a temperatura varia de uma maneira pré-determinada, preferencialmente a uma razão linear. As curvas típicas fornecem informações sobre a estabilidade térmica, sobre a composição da amostra inicial e de qualquer produto intermediário que se formou, bem como sobre a composição do resíduo.

O estudo das pastas endurecidas de cimento visa detectar a variação de massa dos materiais voláteis que são perdidos no processo de aquecimento. Os cálculos de perda de massa, a partir dos resultados da TG, consideraram algumas faixas de temperatura, conforme apresenta-se no Tabela 06, correspondentes principalmente à perda de massa, devido à evaporação de água livre e de água combinada (água de cristalização entendida como água não evaporável).

TABELA 06 - Temperaturas de referência (TG) para quantificação dos fenômenos correspondentes (CAMARINI, BATTAGIN & CINCOTTO, 1996)

variação em função da perda de massa	temperatura (°C)
água livre	20 a 80
água combinada dos produtos hidratados	80 a 440
água do Ca(OH)_2	440 a 500
CO_2 referente principalmente a carbonatação da Portlandita	500 a 900

Em pastas de cimento hidratadas sob cura normal ($T = 23^\circ\text{C}$), é possível identificar por DRX que as fases do clínquer são consumidas em velocidades diferentes, em função das respectivas reatividades. Assim, a alita e o aluminato reagem antes da belita e da ferrita, de modo que em 90 dias quase não se detectam picos relacionados às fases alita e aluminato (TAYLOR, 1992).

O difratograma é rapidamente dominado por picos de CH. Há também formação de uma banda difusa, correspondendo ao C-S-H que tem baixo grau de cristalinidade em relação aos compostos de origem (alita e belita).

As fases hidratadas de aluminato, possíveis de ser observadas, dependem da composição do cimento, da idade e das condições de cura. Em geral, a Aft (altamente cristalina) apresenta picos ($9,1^\circ$ e $15,8^\circ 2\theta$) em algumas horas, os quais atingem valores máximos em 1 dia. A partir daí, tendem a enfraquecer e devem

desaparecer completamente, dependendo das condições favoráveis (relação C_3A/SO_3) para a transformação AFt em AFm.

Os picos das fases AFm começam a aparecer após 24 horas e tornam-se mais intensos à medida que os picos de AFt diminuem em intensidade. Em geral, há dificuldade em identificar a fase AFm, pois trata-se de uma fase fracamente cristalina. Essa fase pode aparecer com algumas variações, conforme tem sido divulgado, sendo mais comum apresentarem 12 moléculas de água $C_4A \cdot \bar{S}H_{12}$ e picos principais em $10,1^\circ$, $20,2^\circ$, 31° , $36,6^\circ$, $37,3^\circ$, $38,7^\circ$ e $41,9^\circ$ 2θ .

A identificação por DRX dessas fases (AFt e AFm) pode ser dificultada por modificações na estrutura dos cristais, durante a preparação da amostra. A secagem e a moagem da amostra podem modificar a estrutura do cristal e alterar os valores de 2θ no DRX. Tais modificações podem também ser introduzidos pelo tipo de cimento usado (em função do teor de C_3A), dosagem estudada e condições de cura. Por exemplo, a secagem à temperatura entre $90^\circ C$ e $100^\circ C$ ou a excessiva trituração (moagem) da amostra podem indicar picos de intensidades altas para a fase AFm entre 11° e 12° 2θ . A temperatura elevada de cura é suficiente para alterar mais ainda a estrutura desses hidratos (PATEL, BLAND, & POOLE, 1996).

Em presença de carbonato, pode ocorrer o carboaluminato $C_4A \cdot \bar{C}H_{11}$ com pico em $11,6^\circ$ 2θ (TAYLOR, 1992). As fases que contêm CO_3^{2-} formam-se por carbonatação do C_4AH_{13} . Pode também haver a desidratação do $C_4A \cdot \bar{S}H_{12}$, produzindo $C_4A \cdot \bar{S}H_{10}$.

É possível a presença da calcita ser detectada pela ocorrência de picos nos ângulos 23° , $29,4^\circ$, 36° , $39,4^\circ$, $43,1^\circ$, $47,4^\circ$ e $48,5^\circ$ 2θ , sendo o mais intenso em $29,4^\circ$ 2θ .

Os compostos hidratados formados nas amostras com cimento Portland comum, submetidas à cura térmica com $T_{max}=50^\circ C$, não diferem daqueles formados sob cura normal ($T = 23^\circ C$). Sabe-se que nesse cimento a quantidade de CH aumenta ao longo do tempo, traduzindo o progresso da hidratação. Quando se utiliza cura térmica, essa quantidade de CH é aumentada, pois o aumento da temperatura favorece a maior formação de CH (ASAGA et al., 1992; CAO & DETWILER, 1995; CAMARINI, 1995; SCRIVENER & WIEKER, 1992; TAYLOR, 1992).

Com respeito aos teores das fases AFt e AFm, estes parecem diminuir com o aumento da temperatura. A AFt não é encontrada acima de 60°C ou 70°C e pouco ou nenhum AFm (ou outras fases de AFm) são encontrados quando a cura térmica é realizada em temperaturas de 90°C ou 100°C.

Em temperaturas elevadas, a AFt é instável e o sulfato encontra-se combinado em outras fases (AFm ou C-S-H) ou pode permanecer livre na fase líquida (SIEDEL, et al., 1993). Após o tratamento térmico, a AFt decomposta pode formar-se novamente nas idades mais avançadas, denominando-se AFt secundária (reação expansiva). Admite-se que a origem do sulfato requerido para formação da AFt secundária possa vir da fase AFm, ou mesmo venha do sulfato que está misturado com os hidratos do C₃S. O período de tempo para que AFt volte a se formar é bastante variável, podendo ocorrer em dias ou anos, após o tratamento térmico. Estudos específicos têm divulgado que a maior expansão, na condição de elevada umidade, pode desenvolver-se em cerca de 20 dias, permanecendo constante a partir dessa idade²⁰.

A presença de umidade é condição necessária para que a AFt secundária ocorra. Em geral, esta forma-se nas microfissuras, nos vazios e na interface matriz-agregado (zona de transição), resultando na expansão característica da formação da AFt, caso não haja espaço suficiente para acomodar seus cristais (SIEDEL, et al., 1993). Estes fatos podem explicar o baixo desempenho em cura térmica de cimentos ricos em C₃A.

Algumas investigações²¹ têm revelado que a formação da AFt secundária pode ser responsável pela deterioração de concretos pré-moldados curados a vapor ($T_{\text{máx}} > 75^\circ\text{C}$). Como já foi dito, a fase AFt é instável à alta temperatura, portanto a cura térmica resultaria em concreto contendo menos AFt, porém maior quantidade da fase AFm e de componentes expansivos não-hidratados. A expansão retardada em concreto tem sido atribuída à transformação da fase metaestável AFm (e componentes expansivos remanescentes) na fase AFt, em condições de cura úmida em temperatura normal (23°C).

²⁰ HEINZ & LUDWIG apud FU, YAN, GU, PENG, XIE, PENG & BEAUDOIN, J. J. Application of secondary ettringite formation in steam-cured expansive cement to friction pile technology. In Journal of Materials Science Letters, p 477-479, 1994

²¹ HEINZ & LUDWIG apud FU, YAN, GU, PENG, XIE, PENG & BEAUDOIN, J. J. Application of secondary ettringite formation in steam-cured expansive cement to friction pile technology. In Journal of Materials Science Letters, p 477-479, 1994

A formação da AFt secundária pode ser confirmada por DRX, tendo em vista o sensível aumento da intensidade do pico correspondente. O primeiro pico referente à AFt secundária pode estar localizado entre valores do espaçamento basal 0,973nm (AFt 9,05° 2 θ) e 0,892nm (AFm 9,95° 2 θ), o que permite sugerir que a quantidade de sulfato na fase sulfoaluminato de cálcio pode ser uma média daquele visto nas duas fases²².

A formação de AFt dentro do gel de C-S-H provavelmente é bem microcristalina, talvez pobremente ordenada e possivelmente com baixa ou variável quantidade de água. Em tais circunstâncias esta AFt pode não ser detectável por DRX (SCRIVENER & LEWIS, 1997).

O tratamento térmico dos cimentos com baixo teor de escória (<40%) provoca mudanças desfavoráveis na composição das fases dos compostos hidratados, sobretudo em temperaturas acima de 80°C (TAYLOR, 1992). Nestas condições, forma-se a fase hidrogranada, com baixo teor de SiO₂ com picos em DRX no intervalo 26,4° a 26,3° 2 θ e 39,3° a 39,0° 2 θ . Podem também ocorrer outros picos em DRX para a fase hidrogranada, tais como: 17,5°2 θ , 20,2°2 θ , 26,9°2 θ , 35,4°2 θ , 39,8°2 θ , 45,3°2 θ e 53,5°2 θ . A identificação dessa fase por DRX é muito dificultada porque, em geral, seus picos estão superpostos com outras fases que estão presentes em maiores quantidades (CH, silicatos anidros...).

Conforme se discutiu, considerando matrizes de cimento Portland com escória, a gehlenita hidratada (C₂ASH₃) não se forma, quando nas condições de cura não se tem elevação de temperatura²³. Em condições de cura térmica, a gehlenita hidratada (C₂ASH₃) transforma-se em hidrogranada (picos de DRX: 17,3°2 θ a 17,6°2 θ e 27,9°2 θ a 28,1°2 θ)²⁴, composto de menor resistência que contribui para a queda de resistência com a idade^{25, 26}. A identificação da gehlenita hidratada

22 HEINZ & LUDWIG apud FU, YAN, GU, PING, XIE, PING & BEALDODN, J. J. Application of secondary ettringite formation in steam-cured expansive cement to friction pile technology. In *Journal of Materials Science Letters*, p. 477-479, 1994

23 SERSALE, R., et al. Microstructure and properties of hydrated cements with different slag content. In *ICCC*, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

24 TEOREANU, I. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In *ICCC*, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

25 SERSALE, R., et al. Microstructure and properties of hydrated cements with different slag content. In *ICCC*, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

26 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier à différentes températures. In *ICCC*, 8th, v. 4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

(C_2ASH_8) por DRX pode ser realizada pelos picos $31,05^\circ 2\theta$ e $7,1^\circ 2\theta$ (MURAT, 1983) ou $6,6^\circ 2\theta$, $13,5^\circ 2\theta$, $20^\circ 2\theta$ e $21^\circ 2\theta$ (ZAMPIERI, 1989). A gehlenita hidratada (C_2ASH_8) também pode ser identificada por DTA, quando ocorre alguma desidratação à temperatura de $210^\circ C$ durante o ensaio (MURAT, 1983; ZAMPIERI, 1989).

5.3. *Formação da Etringita e Monossulfato*

Inicialmente é importante discutir a presença da gipsita no cimento Portland. Sabe-se que ela é adicionada ao clínquer não apenas para controlar a pega do cimento Portland, mas também seu efeito pode ser visto no desenvolvimento da resistência, especialmente durante as primeiras 24 horas. O sulfato de cálcio, ao passo que retarda a hidratação do C_3A (controlando a pega), acelera a hidratação do C_3S (desenvolvendo resistência). Neste processo, a micromorfologia do C-S-H é alterada. Ainda há muita dúvida sobre os mecanismos associados nos dois casos. Especificamente em relação ao último (acelera hidratação do C_3S), por exemplo, não é muito bem explicado o porquê da redução da resistência nas primeiras idades, quando há teor de SO_3 acima do ótimo e também não é bem esclarecido o mecanismo em que a gipsita afeta a resistência nas idades mais avançadas.

Já é largamente aceita a idéia de que, na pasta de cimento Portland, a AFt é transformada em AFm durante os primeiros dias de hidratação, sendo este fenômeno relacionado ao prosseguimento da hidratação da fase aluminato. Frequentemente, em concretos de longa idade, tem-se a presença de AFt, mas raramente observa-se o AFm. Essa ausência poderia ser devido aos pequenos tamanhos dos cristais, que dificultam os resultados em DTA e DRX.

Conforme discutem alguns autores (KUZEL, 1996; TAYLOR, 1993), em temperaturas ordinárias, o AFm é termodinamicamente instável, comparado à etringita (AFt) e à hidrogranada. A transformação de AFt em AFm nas idades iniciais pode ser anulada na presença de pequenas quantidades de CO_2 na pasta, ocorrendo a formação da fase hemicarbonato ou monocarbonato em seu lugar. As fases AFm e monocarbonato (ou hemicarbonato) não podem coexistir e, com a absorção de CO_2 ,

FIGURA 12 – Influência do CO_2 nas reações de hidratação do C_3A em cimentos Portland (KUZEL, 1996)

Ao verificar a sequência das reações apresentadas na Figura 12, entende-se a recomendação para que o cimento Portland contenha algum carbonato de cálcio reativo, com o objetivo de evitar a formação de AFm (nas idades iniciais) e conseqüente formação da AFtS, como um primeiro passo da carbonatação do AFm, nas idades mais avançadas (KUZEL, 1996).

Com respeito à incorporação de AFm no gel de C-S-H é possível que camadas ou grupos de camadas (de AFm) persistam na presença de C-S-H, mas de um modo disperso. Fragmentos de outras fases (ex.: hidrotalcita, AFt...) parecem ser incorporados ao gel de C-S-H de modo similar. Portanto, o desaparecimento das fases AFm e de outras fases de aluminatos hidratados pode também ser devido às combinações da substituição de "Al" no C-S-H, da absorção de sulfato pelo C-S-H e da dispersão de fragmentos das fases hidratadas de aluminatos no gel de C-S-H (TAYLOR, 1993).

Questiona-se se a formação da AFt é acompanhada de expansão. A explicação de que a expansão deva ser devido apenas ao aumento no volume sólido, que ocorre quando a AFt é formada, não é muito consistente. Os volumes relativos

para a formação de AFt de um sistema C_3A + gipsita + água são similares aos de formação de C-S-H e $Ca(OH)_2$ de um sistema C_3S + água. No último caso, porém, a expansão é muito menor, mesmo se a pasta for conservada em água (TAYLOR, 1993). Ambos os casos são reações de hidratação, em que a água é incorporada nos produtos sólidos, considerando o fenômeno da retração química.

Crê-se que não existe uma regra geral entre a variação no volume sólido em material cimentício e variação no volume do material como um todo. A variação na porosidade deve ser levada em conta, o que faz o fenômeno depender da extensão na qual as partículas de produtos são acomodados na estrutura de poros existentes.

Outra questão interessante é que não existe relação direta entre quantidade de AFt formada em uma pasta de cimento e o grau de expansão. Com base em estudos experimentais (TAYLOR, 1993), um cimento Portland tipo V (ASTM - resistente a sulfatos), contendo excessiva quantidade de gipsita, produz substancial quantidade de AFt na hidratação, porém as pastas feitas com esse cimento expandem muito menos do que aquelas feitas com cimento branco, as quais produzem quantidades similares de AFt. Cimentos supersulfatados produzem mais AFt na hidratação, mas concretos feitos com eles são geralmente mais estáveis em volume do que aqueles comparáveis feitos com cimentos Portland comum (TAYLOR, 1993).

Vários fatores são levados em conta para diferenciar graus de expansão que podem estar associados com formação de uma dada quantidade de AFt. Tem-se que considerar a consistência do material, quando a AFt é formada, porque a expansão não é percebida no período em que a pasta está suficientemente fluida.

A presença de $Ca(OH)_2$ tem sido considerada condição necessária para expansão, seja pelo seu efeito negativo na morfologia da AFt seja pelo local na microestrutura em que a AFt é depositada posteriormente. Este fator é provavelmente o mais importante (TAYLOR, 1993).

A expansão pode ocorrer a partir do crescimento orientado dos cristais de AFt na superfície de um aluminato anidro ou sulfoaluminato. Isto pode produzir altas tensões por duas razões: a AFt é precipitada a partir de uma solução supersaturada e sua formação é concentrada em locais relativamente pequenos. Se a precipitação ocorre eventualmente através do material, a supersaturação é baixa e as tensões são distribuídas. A alta concentração de $Ca(OH)_2$ na solução do poro é necessária para a expansão ocorrer, porque ele baixa a concentração de íons aluminatos e, portanto,

favorece precipitação na superfície de aluminatos anidros ou sulfoaluminatos (TAYLOR, 1993).

A situação em que a AFt é depositada mais uniformemente (resultado do transporte para grandes distâncias através da solução), ao invés de ser depositada na superfície do aluminato, existe com a utilização de cimentos supersulfatados, quando substancial formação de AFt não é acompanhada de expansão. Os locais microestruturais onde a AFt é precipitada são comumente influenciados por muitas características da composição e microestrutura dos materiais iniciais (TAYLOR, 1993). Por exemplo, as matrizes de cimento Portland com adições de escória de alto forno parecem não expandir, mesmo quando há aumento na quantidade de sulfato no cimento (SCRIVENER & LEWIS, 1997) o que está coerente com o efeito da reação entre CH e escória, reduzindo a concentração de CH na solução do poro e favorecendo uma distribuição de AFt formada de modo mais uniforme na matriz.

Alguns modelos desenvolvidos indicam que a expansão ocorre quando agregados radiais de AFt são formados ao redor das partículas de $C_4 A_3 \bar{S}$. Tal expansão é resultado das colisões dos agregados radiais uns com os outros. Esses modelos são fortemente baseados em estudos de MEV (TAYLOR, 1993), em seções polidas com microanálise de raio X. Os cristais de AFt formados inicialmente ao redor das partículas de $C_4 A_3 \bar{S}$ são pequenos e irregulares, mas subsequente são formados os agregados radiais com longas agulhas. A expansão começa quando estes últimos colidem.

A formação da AFt, a partir de um ataque de sulfato de uma fonte externa, baseando-se tanto em amostras de laboratório quanto em amostras de concreto em uso, é freqüentemente manifestada pela perda de coesão e de resistência.

5.4. Hidratação do cimento em temperaturas elevadas

O grau de hidratação para o cimento Portland pode ser conhecido por determinações indiretas e tem como boa aproximação a quantidade de água quimicamente combinada. Para o cimento Portland comum ela deve ser calculada em referência à quantidade de água máxima quimicamente combinada, geralmente, adotada como 25%. Esta determinação está baseada no aquecimento de amostras

(previamente secas a 110°C) a uma temperatura de até 1000°C, medindo-se a variação de massa em relação à massa inicial das amostras, expresso em porcentagem nas várias idades. As perdas de massa traduzem as reações de desidratação dos compostos hidratados em diversas faixas de temperatura.

Com respeito ao teor de água quimicamente combinada ao submeter a pasta de cimento Portland comum a ciclos de cura térmica ($60^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{máx}} \leq 90^{\circ}\text{C}$), afirma-se que (CAMARINI, 1995):

- a perda da água combinada correspondente às fases aluminatos e silicatos hidratados (em ensaio de TGA se decompõem abaixo da temperatura de 450°C) é maior para resultados imediatamente após os ciclos térmicos, evidenciando o aumento na taxa de hidratação;
- a perda da água combinada dos silicatos e aluminatos continua aumentando com a cura úmida adicional (após ciclo térmico). Este aumento é maior para amostras curadas a temperaturas mais baixas e com regimes isotérmicos curtos;
- a perda de massa correspondente à faixa entre 450°C e 600°C (representa a água combinada do $\text{Ca}(\text{OH})_2$), ao contrário, é pouco afetada pela temperatura de cura, especialmente em períodos de hidratação mais longos.

Para o efeito da temperatura de cura, na hidratação são destacados dois aspectos: 1 – o seu efeito na taxa de hidratação é muito mais acentuado nas primeiras idades do que em idades avançadas; 2- o grau de hidratação será mais elevado nas temperaturas mais baixas (KJELLESEN & DETWILER, 1992). Isto é perfeitamente coerente com a tese de que uma hidratação inicial rápida sob temperaturas elevadas retarda a hidratação posterior e resulta numa distribuição não uniforme dos produtos de hidratação no interior da pasta.

Portanto, a comparação entre regimes de cura deve considerar que a velocidade de deposição dos produtos hidratados no sistema de pasta de cimento Portland depende da reatividade do próprio cimento e do meio ambiente onde as reações ocorrem. Quando o cimento é hidratado à temperatura ambiente (20°C), há um tempo suficiente para os compostos hidratados se espalharem e precipitarem de modo relativamente uniforme, pelos espaços existentes entre os grãos de cimento (região "outer"). Porém, se a hidratação for acelerada (ex.: cura térmica) os produtos formados, inicialmente mais rápido, dificultarão a difusão posterior de íons e a

microestrutura resultante é caracterizada por elevada concentração de compostos hidratados ao redor dos grãos de cimento e conseqüente formação de grandes poros na região "outer" (KJELSEN et al., 1990; PATEL et al., 1995; PATEL et al., 1996; SCRIVENER, 1992; SCRIVENER & WIEKER, 1992).

Essa distribuição não uniforme dos produtos de hidratação afeta a resistência mecânica, porque a relação gel/espço nos interstícios é menor do que seria no caso de uma hidratação lenta (distribuição uniforme). As áreas menos resistentes localizadas acabam reduzindo a resistência da pasta como um todo.

Outro efeito da elevação da temperatura nos produtos de hidratação é o aumento no tamanho dos poros, principalmente na zona de interface pasta-agregado. Há evidências de que a cura térmica só reduz o volume de poros menores do que 25nm a 35nm (KJELSEN et al., 1990). Portanto, neste caso, é de se esperar uma redução também no teor de água interlamelar do C-S-H.

Resultados experimentais (KJELSEN, 1996) indicam que matrizes de cimento Portland com sílica ativa sob cura térmica tem uma maior porosidade nas carapaças vazias nas idades avançadas, comparando-se à cura normal.

Em temperaturas de cura elevadas, o C-S-H formado nos produtos "inner" aparentemente tornam-se mais densos (menor porosidade nos microporos) e os produtos "outer" contêm poros maiores. A influência da temperatura de cura na distribuição do C-S-H é maior para relações a/ag maiores, especialmente na presença de sílica ativa, pois os produtos "outer" podem tornar-se menos permeáveis - baixa porosidade (KJELSEN et al., 1996). A relação Ca/Si existente na composição do C-S-H também é alterada em função da temperatura de cura.

Em um sistema de pasta de cimento Portland endurecida, mesmo que o cimento seja hidratado à temperatura ambiente, mais de 200 partículas individuais podem ser caracterizadas morfologicamente, com auxílio de MEV e da análise sistemática por EDS. As alterações nas taxas Ca/Si de um ponto para outro dentro da matriz da pasta cimento refletem a variável composição do C-S-H presente, mas também pode ser devido à ocorrência de outras fases intimamente misturadas ao C-S-H, tendo possivelmente substituições iônicas (KJELSEN et al., 1996).

O gel de C-S-H encontrado entre os produtos "inner", observados na borda dos grãos de cimento maiores, é quimicamente diferenciado do gel de C-S-H observado nos produtos "outer", gerados pela hidratação completa dos grãos de

cimento menores. Estes últimos têm maior variação na composição o que indica que na região "outer" há uma mistura de gel de C-S-H com cristais de outras fases (CH, AFm, Aft e até uma forma de ferrita hidratada), sendo esses cristais difíceis de ser distinguidos pelo uso de MEV (BONEN & DIAMOND, 1994).

Por exemplo, o CH tem sido identificado dentro da estrutura do C-S-H em idades mais avançadas. Há hipóteses de que o maior brilho ao redor dos grãos de cimento das pastas submetidas à elevada temperatura de cura pode ser devido à mistura entre CH e C-S-H, resultando no aumento da taxa Ca/Si nesse local. Devido ao maior número atômico do "Ca" comparável ao "Si", a mistura entre CH e C-S-H faz aumentar a taxa Ca/Si nas formações localizadas na borda dos grãos anidros e resulta em um tom de cinza com maior brilho, quando observado por MEV - BSE (KJELSEN, 1996).

Ao contrário do C-S-H, o cristal de CH é o único composto da pasta que ocorre numa forma relativamente pura, com pequena quantidade de íons incorporados à sua estrutura. Nas primeiras idades, o CH tende a formar cristais grandes, semelhante a placas hexagonais, facilmente encontradas em vazios grandes da pasta de cimento endurecida. Em idade mais avançadas, a superfície de fratura geralmente apresenta pilhas de placas de CH geometricamente bem definidas. A morfologia e as dimensões desses cristais (CH) variam numa mesma pasta, em função da relação a/c, do tipo e da concentração de íons presentes e das condições de cura. Devido à sua dimensão avantajada e, portanto, à baixa área específica, são fracas as forças de ligação entre cristais de CH ou entre ele e outros sólidos da pasta de cimento²⁸.

Na medida em que a temperatura de cura aumenta, a fase CH torna-se mais entremeada com o C-S-H. Esse fato pode ser explicado pela diminuição da solubilidade do CH cuja nucleação é favorecida pela temperatura (SCRIVENER & WIEKER, 1992). Nota-se também que sua morfologia varia com a temperatura de cura e que a quantidade aumenta com o aumento dessa temperatura.

Em temperatura elevada de cura uma maior proporção de CH com morfologia tipo "clusters" (com ângulos pequenos) está presente, em oposição à morfologia mais usual em estrutura lamelar (placas), observada sob condições ambientes. O aumento

da temperatura de cura também torna o CH mais graúdo e cristalino na interface pasta-agregado (PATEL et al., 1996).

Em temperatura ambiente de hidratação (23°C), o CH é distribuído de forma uniforme na pasta endurecida, quando há a presença da sílica ativa, enquanto, na presença de escória, o CH aparece em forma cristalina mais alongada. Em alta temperatura de cura (ex.: 70°C), os cristais de CH tornam-se menores, numerosos depósitos e bem distribuídos na pasta como um todo (CAO & DETWILER, 1995).

A morfologia do C-S-H após hidratação à temperatura ambiente apresenta-se na forma de fibras curtas e entrelaçadas, mas, quando a hidratação ocorre a 80°C, as fibras tornam-se longas e afastadas umas das outras²⁹.

Tem-se observado que amostras de C-S-H formadas à temperaturas elevadas são mais polimerizadas do que aquelas formadas à temperatura ambiente (CONG. & KIRKPATRICK, 1995).

A partir de micrografias com imagens BSE (elétrons retroespalhados), a estimativa qualitativa da espessura do C-S-H formado nas bordas dos grãos de cimento anidro em matrizes de pasta de cimento Portland, com idade de 28 dias, mostra uma tendência para aumento, quando há aumento na temperatura de cura. Por exemplo, essa espessura passa de 5µm para 15µm, quando a temperatura varia de 20°C para 60°C, e passa de 5µm para 25µm, quando a temperatura varia de 20°C para 80°C (PATEL et al., 1996). Essa observação é coerente com a microestrutura resultante da hidratação acelerada que é caracterizada por elevada concentração de compostos hidratados ao redor dos maiores grãos de cimento.

De fato, a temperatura de cura tem um efeito mais marcante na microestrutura dos hidratos formados ao redor dos grãos de cimento anidro e daqueles associados aos grãos de Hadley. Nas temperaturas de cura de 20°C, à idade de 28 dias, a matriz tem um grande volume de grãos de Hadley, um limitado desenvolvimento de C-S-H e muitos vazios ao redor dos grãos de cimento anidro. Ao contrário, na microestrutura dos concretos curados acima de 60°C ocorrem bordas de C-S-H bem desenvolvidas, ao redor dos grãos de cimento anidro (PATEL et al., 1996). Essas

28 METHA, P. K. Pozzolanics and cementitious by products as mineral admixtures for concrete – a critical review. In: Fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Detroit, ACI SP 79-1, p 1-46, v.1, 1983 apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP-PCC, 252p. São Paulo, 1995

29 REGOURD, M. GAUTIER, E. Comportement des ciments soumis au durcissement accéléré. Journée d'étude: durcissement accéléré des bétons. Annales de l'ITBTP, n.387, série béton n.198, p 83-96, oct. 1980 apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

bordas de C-S-H geralmente aparecem com duas tonalidades: uma interna mais escura e uma externa mais clara. Há também bordas hidratadas bem desenvolvidas, em cinza claro, ao redor dos grãos de Hadley. A influência da temperatura de cura nas características dos hidratados 28 dias após os ciclos térmicos iniciais é comprovada a partir de resultados experimentais (PATEL et al., 1996) - Tabela 07.

TABELA 07 - Influência da temperatura de cura na característica dos hidratatos observados por MEV (BSE), 28 dias após os ciclos térmicos iniciais (PATEL, BLAND & POOLE, 1996)

	Temperatura máxima dos ciclos			
	20°C	42°C	60°C	80°C
Grãos de Hadley com bordas hidratadas	< 4%	25%	55%	80%
Bordas hidratadas com C-S-H interno escuro e C-S-H externo claro	0%	0%	20%	30%

Obs.: a pré-cura em todos os ciclos com 7 horas à 16°C

5.4.1. Formação da etringita secundária

A formação da etringita secundária (AFtS) tem sido apontada como responsável pelos danos nos concreto, curados a elevadas temperaturas, mas a evidência disso ainda não está clara. A formação AFtS refere-se ao reaparecimento da AFt em um material que foi submetido a altas temperaturas, suficientes para destruir alguns ou todos os cristais de AFt, presentes inicialmente (AFt primária).

De acordo com vários autores (CAMARINI, 1995; KUZEL, 1996; SCRIVENER & LEWIS, 1997; SIEDEL et al., 1993) , na maioria das pastas de cimento Portland curadas em temperaturas mais elevadas (entre 60°C e 80°C), seguida de cura úmida, a AFt decomposta durante o ciclo térmico volta a formar-se numa idade mais avançada. Nessa idade, é conhecida como AFt secundária (AFtS) e tende a ter agulhas mais curtas e grossas com seção transversal hexagonal. O fenômeno da AFt secundária em concretos submetidos à cura térmica é bastante discutido na literatura, havendo controvérsia sobre seus efeitos expansivos e suas consequências na perda potencial de resistência do concreto em longas idades após o tratamento térmico (DIAMOND & ONG, 1993; SCRIVENER & LEWIS, 1997; TAYLOR, 1993).

A formação da AFtS requer certas condições. O material deve ter sido submetido a temperaturas acima de 70°C, o cimento deve ter uma relação $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (em massa) de pelo menos 0,5 a 0,6 [em geral, os cimentos Tipo III - (ASTM) correspondente ao CP V ARI (ABNT) satisfazem essa condição] e o armazenamento após o tratamento térmico deve ser permanentemente em água ou em ambiente saturado (umidade elevada). Vale lembrar que estas condições são necessárias, mas não suficientes. Pesquisas (TAYLOR, 1993) têm demonstrado que a péssima relação $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ é para valor de 0,8.

A expansão é maior para cimentos com alta quantidade de álcalis, porém esta expansão pode ser reduzida se uma suficiente fração de cimento for substituída por adições tipo escória granulada de alto forno ou cinza volante. Parece também que a expansão é aumentada se a ligação pasta-agregado for fraca, pois esse fenômeno está ligado à relação água/cimento na mistura, condições inadequadas de pré-cura (permitir evaporação da água de mistura antes da cura térmica) etc. Enfim, a formação de AFtS pode ser também devido à carbonatação do monossulfato que ocorre na presença de CO_2 ou CO_3^{2-} , conforme já foi discutido.

A AFt (primária) tende a desaparecer após algumas horas a 70°C ou 80°C e a fase AFm também desaparecerá, só que a uma temperatura maior (90°C). Neste processo, alguns dos sulfatos entram na solução do poro, mas muitos deles, e praticamente todo o aluminato, são incorporados pelo gel de C-S-H, de uma maneira semelhante a quando ocorre a baixa temperatura. A temperatura 70°C não é um limite de estabilidade, para a qual (ou acima da qual) toda a AFt em qualquer pasta de cimento é decomposta. Na verdade, este é o valor aproximado em que danos de expansão associados com a formação da AFtS não têm ocorrido.

Um estudo (SCRIVENER & LEWIS, 1997) que avalia a variação dimensional de argamassas utilizando cimentos com diversos teores de sulfato e álcalis, submetidos a regimes de cura com temperaturas que oscilem entre 20°C e 90°C, confirma a dissolução da AFt primária e a formação da AFt secundária (AFtS) nas idades mais avançadas. Contudo, o padrão de formação da AFtS é similar tanto para as argamassas que expandem, quanto para aquelas que não expandem, indicando que a formação de AFtS não é responsável pela expansão da argamassas. Resultados de microanálises no C-S-H, localizado na borda dos grãos de cimento parcialmente hidratados, indicam um padrão de comportamento expansivo das

amostras e acrescentam que o processo expansivo é localizado no gel de C-S-H. Essa expansão está relacionada com a formação de AFtS dentro da matriz do gel de C-S-H (SCRIVENER & LEWIS, 1997).

Esse fenômeno é coerente com a afirmação de que primeiro a pasta se expande e depois a AFtS recristaliza oportunamente nos vazios criados. Outro importante dado é que os aumentos na quantidade de AFt, em períodos em que as amostras não expandem, também confirmam a tese de que há recristalização de AFt em espaços disponíveis no sistema, sem ocorrer expansão. Com base nesses resultados (SCRIVENER & LEWIS, 1997), há evidências de que a ocorrência da expansão do C-S-H leva a uma expansão relativa e uniforme da pasta de cimento e, portanto, à formação de vazios ao redor da partículas de agregado, com largura proporcional ao tamanho do agregado.

A expansão do C-S-H também afeta a aparência dos hidratos acomodados nas bordas de grãos de cimento anidro que, devido à cura térmica, exibem dois tons de cinza: o mais claro, correspondendo ao C-S-H formado durante o tratamento térmico, e o mais escuro, correspondendo ao C-S-H que foi formado nas idades mais avançadas, sob condições ambientes e úmidas. A zona externa, originalmente produto mais claro, tende a expandir para fora do núcleo originalmente mais escuro, deixando um vazio entre os dois e o C-S-H com uma tonalidade de cinza mais uniforme (SCRIVENER & LEWIS, 1997).

Em argamassas e concretos que têm expandido, as partículas de agregado são rodeadas por bandas de AFt, tipicamente de 10 μ m de largura. Essas expansões ocorrem mais rapidamente em amostras mais finas, o que pode indicar que o fenômeno começa da superfície externa para o interior das amostras (TAYLOR, 1993). As expansões também ocorrem mais lentamente ou ao mesmo tempo do que a formação da AFt.

A teoria da expansão da pasta é similar àquela que ocorre em ataque externo por sulfato e é provavelmente mais correta do que aquela que requer para a expansão a cristalização da AFt na interface dos agregados (TAYLOR, 1993).

Há que se considerar que, se a AFt presente em uma pasta tendesse a cristalizar na interface do agregado e causasse expansão, poder-se-ia esperar que isto ocorresse em concretos feitos com todos os tipos de cimento que produzem muita AFt na hidratação, tais como cimentos supersulfatados. Este não é o caso.

A presença de microfissuras no sistema é uma condição necessária para ocorrer a expansão e assume-se que a frente da reação avança para o interior do material, como ocorre no ataque externo por sulfato. Tais microfissuras podem ser advindas da reação alcali-agregado (RAA) ou por outros mecanismos. Inicialmente, a AFt é formada como microcristais dispersos no gel de C-S-H. Estes, por sua vez, tendem a recrystalizar-se nos grãos de HADLEY e em outras cavidades existentes. A pasta expande-se, não devido a esta recrystalização, mas devido ao processo, ocorrendo em uma escala menor. Esta expansão prolonga e alarga as microfissuras (aumenta as microfissuras), especialmente ao redor dos grãos de agregados. A AFt recrystaliza-se nesses locais, talvez tão rapidamente quanto o espaço torna-se disponível. Se a ligação entre pasta-agregado é suficientemente forte, a pasta não pode expandir-se, porque a expansão é restringida pelo agregado.

A AFt tem sido freqüentemente considerada um produto indesejável no concreto. Sua formação pode causar danos pela expansão e possivelmente pela destruição da coesão da pasta. Ela é freqüentemente vista em microfissuras ou cavidades em concretos deteriorados. Isto provavelmente apenas reflete o fato de que o concreto deteriorado é responsável por conter microfissuras, que podem surgir de várias causas, como por exemplo: RAA, danos por ação do gelo-degelo, solicitação mecânica etc. Ignorando a causa dessas microfissuras, qualquer AFt presente na pasta se recrystalizará nesses espaços. O fato é que não existe base lógica para assegurar que a recrystalização da AFt tenha produzido a microfissura. Sua ocorrência nesses espaços pode ser, e é provavelmente, um efeito ou um sintoma, não a causa (TAYLOR, 1993).

A combinação dos efeitos da reação álcali-agregado (RAA) e da recrystalização da etringita (ou formação da AFtS) em argamassas curadas a vapor implica que as expansões ocorrem, tanto durante a cura a vapor (rigoroso ciclo $T_{\text{máx}}=95^{\circ}\text{C}$)³⁰, quanto no período subsequente (exposição à elevada UR) e que substancial formação da AFtS está associada à reação RAA (DIAMOND & ONG, 1993).

A reação RAA é um importante precursor à recrystalização da AFt (ou formação AFtS) e também pode ser a maior razão para grandes expansões

observadas em concretos que contêm agregados reativos e cimentos com altas quantidades de álcalis. Os agregados suspeitos à RAA submetidos a elevada temperatura requerem investigações. Considera-se cimento com altas quantidades de álcalis, por exemplo, com Na_2O equivalente igual a 1,14%.

Alguns dados experimentais (DIAMOND & ONG, 1993) confirmam que os efeitos combinados da reação RAA e formação da AFtS em argamassas curadas a vapor são maiores com o uso de cimentos com alta quantidade de Na_2O equivalente, mesmo que com baixo potencial para formação de AFt primária ($\text{SO}_3 = 2,8\%$ e $\text{C}_3\text{A} = 7\%$). Grande parte da AFtS aparece nas microfissuras provocadas pela reação RAA e aparentemente ela contribui para expansões futuras (após 28 dias ou 90 dias).

Quando não há a reação RAA, a AFt primária formada durante a pré-hidratação parece ser totalmente destruída num processo de cura a vapor rigoroso ($T_{\text{máx}} = 95^\circ\text{C}$, duração total do ciclo = 30 horas), permanecendo ausente durante as primeiras semanas seguintes à cura úmida. A AFtS começa a aparecer aos 28 dias, aumenta progressivamente por vários meses e mantém combinado cerca de 28% do total de sulfato presente no sistema (DIAMOND & ONG, 1993).

A combinação de argamassas compostas com agregados reativos (RAA) e submetidas à cura a vapor acarreta uma maior formação de AFtS, com aumento progressivo da deposição ao longo do tempo. Este crescimento pode continuar a prazos mais longos (9 meses), mantendo combinado cerca de 45% do total de sulfato presente no sistema. Portanto, fica claro que a formação da AFtS é de alguma forma estimulada pela ocorrência anterior da reação RAA.

A contribuição para expansão devido à formação da AFtS, até 28 dias (idade em que a AFtS começa a parecer), é muito pequena em relação à expansão produzida pela reação RAA. Portanto, as expansões que poderiam ser geradas pela formação da AFtS (começa a depositar após 28 dias sob condições úmidas), associada a um ciclo inicial de cura térmica a vapor, não são consistentes. Pode-se afirmar que, sem a reação RAA, a formação AFtS não traz prejuízos às argamassas curadas a vapor, no que se refere às expansões medidas em prazos de até 9 meses subseqüentes.

Sob estas circunstâncias parece que a maior parte da expansão e dos danos são de direta responsabilidade da reação RAA, com a formação AFtS, contribuindo

30 Entenda-se rigoroso ciclo a vapor envolvendo as seguintes etapas: 6 horas para pré-cura (22°C), 7 horas para elevação da temperatura até 95°C , permanência por 10 horas nessa temperatura e mais 7 horas para resfriamento até 22°C , com posterior retorno a condição de 100% UR pelo período de 9

para adicional expansão e presumivelmente aumento na deterioração, após o primeiro dano ter ocorrido.

Avaliando-se sob as mesmas condições de cura, para dosagens com o uso de agregados menos reativos (RAA) e com cimento similar ($SO_3=2,8\%$ e $C_3A=7\%$), apenas com baixo teor de álcalis, as expansões e fissurações seriam reduzidas e como consequência ter-se-ia menor formação da AFtS (ou recristalização da AFt). Por outro lado, o uso de cimento com alto potencial de produção da AFt (ex.: $C_3A\geq 12\%$ e $SO_3\geq 4\%$) resultaria em maior recristalização da AFt que preencheria totalmente as microfissuras existentes. Neste caso, é provável que a maior responsabilidade pelos danos seja devido a formação da AFtS.

A relativa importância dos dois processos RAA e AFtS, em um dado caso, parece que é dependente da quantidade e grau de reatividade do agregado e das características químicas do cimento, principalmente com respeito ao teor de álcalis e potencial para produzir AFt.

As observações por MEV (DIAMOND & ONG, 1993) revelam as características dos cristais de AFt. Há uma tendência da AFtS depositar em pequenos bolsões, dentro de partes mais porosas da pasta endurecida de cimento. Ela é vista em forma de fileira que parece ser um amontoado de placas finas, observadas na direção da aresta, sendo posicionadas ao longo das microfissuras ($10\mu m$ de largura) e dos bolsões. A microanálise com EDS de algumas dessas regiões indica quantidades de SO_3 na faixa entre 31,2% a 33,5%, bem como quantidades de CaO e Al_2O_3 dentro do esperado para AFt (DIAMOND & ONG, 1993). Depósitos similares da AFtS podem também ocorrer em microfissuras na interface pasta-agregado.

Na aplicação de cura térmica, a preocupação com os efeitos da reação RAA é maior, tendo em vista que a elevação da temperatura acelera também essa reação. É importante minimizar as consequências da presença de agregados altamente reativos (nem sempre é possível evitá-los), com a limitação do teor de álcalis do cimento Portland. Deve-se preferir cimentos com baixo potencial a formação da AFt ($C_3A\leq 7\%$ e $SO_3\leq 2,8\%$) em qualquer hipótese.

Observa-se o mesmo comportamento relativo à expansão quando são comparadas amostras de concretos diferentes, submetidos à cura vapor

($T_{\text{máx}}=75^{\circ}\text{C}$)³¹. Dados experimentais (SHAYAN et al., 1993) a partir de concretos compostos com agregados do tipo granito e basalto (considerados reativos e não reativos RAA, respectivamente), com ou sem a presença de sílica ativa (10% SA em substituição a 20% de cimento) e com cimentos que tenham baixa quantidade de álcalis e baixo potencial para formação da AFt (Na_2O equivalente=0,56, SO_3 igual a 2,6% e C_3A =7,7%) comprovam que não há expansão imediata nem após o ciclo térmico nem ao longo de 96 semanas de exposição a 40°C com 100% UR. Naquele experimento, a expansão máxima foi cerca de 0,005% em misturas com sílica ativa, sendo menor ainda em misturas sem sílica ativa.

Com base nos resultados (SHAYAN et al., 1993), constata-se que a sílica ativa é muito eficiente na remoção de álcalis da solução dos poros e na redução da expansão dos concretos, devido à reação RAA. Contudo, se houver uma agregação de partículas de sílica ativa, com grãos de tamanho equivalente entre $40\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$, e, por sua vez, em presença de altos níveis de álcalis, estes aglomerados podem agir como agregado reativo. Uma sílica ativa bem dispersa não causa tais problemas e isto mostra que a composição da sílica ativa influi no seu próprio comportamento, quando adicionado ao concreto. A dispersão da sílica ativa em pequenas partículas anteriormente a sua mistura é importante para evitar a formação de centros de reação expansiva, levando em conta que aquelas pequenas partículas reagem antes do endurecimento do concreto.

A sílica ativa também influencia no tipo da fase sulfoaluminato formada no concreto, favorecendo a formação da AFt primária (SHAYAN et al., 1993). Desse modo, a sílica ativa pode ser um efetivo modo em controlar a reação RAA e a recristalização da AFt (ou formação da AFtS) em concretos curados a vapor.

Outros efeitos da cura térmica podem ocorrer na matriz endurecida e devem ser considerados tão importantes quanto os que foram destacados anteriormente. Na verdade, a justificativa para a perda potencial de resistência mecânica nas idades mais avançadas, devido à cura térmica, deve ser composta por responsabilidades parciais que são determinadas por vários efeitos.

31 ciclo de cura vapor (total=24 horas) com pré-cura (3 horas) e temperatura máxima de 75°C (8 horas), sendo a taxa de elevação de temperatura igual a $18^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Após resfriamento o ciclo de cura prosseguiu sob condições de 100% de UR a 40°C por cerca de 96 semanas.

5.4.2. Formação da hidrogranada

Mesmo sob condições de cura em temperatura ambiente (20°C), é possível que haja alguma substituição de íons Al^{3+} por íons Fe^{3+} na formação das fases hidratadas, a partir do cimento Portland comum (TAYLOR, 1992), o que caracteriza a formação de outras fases como, por exemplo, a hidrogranada. Os íons Fe^{3+} que participam dessa reação são originados da fase ferrita (C_4AF) e tem-se divulgado (TAYLOR, 1992) que a fase hidrogranada é mais fácil de ser identificada, especialmente quando a temperatura de cura for acima de 80°C.

As taxas S/Ca e $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Ca}$ também variam com a temperatura de cura. Geralmente, a taxa $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Ca}$ associada ao produto “inner” diminui com o aumento da temperatura de cura de 20°C para 65°C (KJELSEN et al., 1996). Aparentemente a temperatura de cura influencia a distribuição dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} nas fases hidratadas. Produtos “inner” de amostras de pasta de cimento curadas a 5°C parecem ter uma maior taxa $(\text{Al}+\text{Fe})/\text{Ca}$ comparado aos produtos “outer”, em contraste com amostras curadas à 50°C (KJELSEN et al., 1996). Esse fato, considerando a cura à 5°C, indica que os íons Al^{3+} e Fe^{3+} migram menos, a partir dos locais das fases anidras para atingir os produtos “outer” e significa também que a migração desses íons é menos rápida à temperaturas mais baixas. O fenômeno pode influenciar a distribuição e formação da fase AFt na matriz, bem como a formação da hidrogranada que está relacionada com temperaturas de cura mais elevadas.

Para o cimento que contém adições do tipo escória de alto forno já é amplamente aceito o efeito da temperatura no aumento do grau de hidratação da escória. Vários estudos comprovam que a temperatura é um excelente ativador da escória, entretanto não se tem conseguido relacionar o grau de hidratação da escória com a resistência à compressão (CAMARINI, 1995).

A composição do C-S-H formado na hidratação do cimento com escória é diferente do obtido com o cimento comum, não somente pela menor taxa Ca/Si , mas também pelo elevado teor de álcalis. Então, o teor de C-S-H na hidratação de cimentos com escória não é fator determinante da resistência mecânica (WU et al., 1990), apesar de ele preencher os espaços vazios, aglutinar outras fases cristalinas e

aderir bem à própria partícula de escória e ao agregado presente no concreto (GLASSER, 1991).

Em pastas de cimento Portland com adições de escória, submetidas à temperatura ambiente, o clínquer é o primeiro a hidratar-se e os grãos de escória, cobertos pelo C-S-H (produtos das fases silicatos do clínquer), hidratam-se lentamente e formam uma zona que se torna mais densa com o passar do tempo. A análise elementar por EDS mostra que o novo C-S-H, formado através da hidratação da partícula de escória, é mais rico em "Mg" e "Al" e é menos cálcico, comparado ao formado pelo clínquer (GLASSER, 1991; RICHARDSON & GROVES, 1992). A morfologia do C-S-H da camada interna ("inner") modifica-se com a proporção de escória na mistura. Com o aumento da fração de escória no cimento, a morfologia fibrilar do C-S-H vai sendo gradualmente substituída pela de "folhas finas", que é mais efetiva no preenchimento do espaço vazio, sem deixar grandes poros (RICHARDSON & GROVES, 1992). Outra diferença importante na hidratação dos cimentos Portland com escória é que se formam as fases AFm e C-A-H, com maior frequência (GLASSER, 1991; RICHARDSON & GROVES, 1992).

Conforme já foi discutido, a gehlenita hidratada (C_2ASH_3) não se forma em matrizes de cimento com escória, quando nas condições de cura não se tem elevação de temperatura, pois o CH é consumido para formação de C-S-H³². Em condições de cura térmica, a gehlenita hidratada transforma-se em hidrogranada³³, composto de menor resistência que contribui para a perda potencial de resistência mecânica com a idade, devido à cura térmica^{34, 35}.

A hidratação da escória pode ser ativada pelo hidróxido de sódio, pelo sulfato de cálcio, pelo hidróxido de cálcio ou pelo cimento Portland que reúne todos os compostos anteriores. A fase hidrogranada somente é formada quando a escória é ativada pelo cimento Portland, desde que os íons Fe^{3+} que participam dessa reação sejam originados da fase ferrita (C_4AF) do clínquer do cimento. Tem sido

32 SERSALE, R., et al. Microstructure and properties of hydrated cements with different slag content. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

33 TEOREANU, I. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

34 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier a différentes températures. In: ICCI, 8th, v. 4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

35 TEOREANU, I. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

divulgado³⁶ que as mudanças desfavoráveis na composição das fases dos compostos hidratados em sistemas com cimento Portland compostos com baixo teor de escória (< 40%) são mais perceptíveis, quando o tratamento térmico é em intervalo de 90°C a 95°C. Nestas condições, forma-se a fase hidrogranada, com baixo teor de SiO₂ que ordena a agregação cristalina com um volume de vazios elevado e que contribui para a diminuição da resistência da pasta de cimento endurecido. A quantidade de hidrogranada bem como de CH diminui bastante nas composições contendo mais de 60% de escória³⁷. Nestes casos, a quantidade da fase ferrita no sistema é muito menor, fazendo com que a quantidade de íons Fe³⁺, para formar a hidrogranada, seja também muito menor.

As fases etringita (AFt), monossulfoaluminato (AFm) e aluminato de cálcio hidratado (C-A-H) apresentam uma composição química muito variável e contêm uma quantidade substancial de outros íons incorporados. Tipicamente, os cristais da fase AFt são prismáticos aciculares, e os cristais da fase AFm têm forma de placas hexagonais não empilhadas, mas agrupadas por ligações face-aresta³⁸. As substituições dos íons Al³⁺ por Fe³⁺ nestas fases, favorecidas pela elevação da temperatura de cura, deve ser o mecanismo dominante na formação da hidrogranada, durante a hidratação do cimento Portland comum.

A partir de dados experimentais (CAMARINI, 1995) que avaliam os efeitos da cura térmica com T_{máx} variando de 60°C a 95°C e utiliza cimentos compostos com vários teores de escória (35% a 70%), os seguintes pontos podem ser destacados:

- ✓ resistências iniciais mais elevadas não proporcionam aumento de resistência com a idade. Ao contrário, resistência iniciais mais baixas proporcionam aumento de resistência ao longo do tempo;
- ✓ não há diferenças significativas entre resultados obtidos entre 28 dias e 90 dias, indicando que a resistência máxima é atingida aos 28 dias;
- ✓ a temperatura de cura mais conveniente para os cimentos com teor de escória >35% é 80°C;

36 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier à différentes températures. In: ICCI, 8th, v.4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

37 CELANI, A. et al. The different action mechanism of pozzolanic materials and slags in hydraulic binders. In: ICCI, 5th, v.4, Tokyo, 1968, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

38 MEHTA, P. K. Pozzolanic and cementitious by products as mineral admixtures for concrete - a critical review. In: Fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete. Detroit, ACI SP 9-1, p 1-46, v.1, 1983, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP-PCC, 252p. São Paulo, 1995.

- ✓ a fase hidrogranada está sempre presente, mas são mais frequentes nos cimentos com teor de escória inferior a 40%, submetidos a temperaturas de cura mais elevadas ($\geq 80^{\circ}\text{C}$);
- ✓ a presença das fases hidrogranada e AFtS pode justificar a queda da resistência à compressão nas idades mais avançadas, após a cura térmica;
- ✓ os cimentos com teor de escória inferior a 40% comportam-se de maneira semelhante ao cimento comum;
- ✓ os cimentos com maior teor de escória ($\geq 50\%$) proporcionam melhor comportamento na cura térmica, pois apresentam menos a fase hidrogranada, maior halo amorfo entre 28° e $32^{\circ} 2\theta$ (DRX) e menor probabilidade de picos de etringita.

Na Figura 13, apresenta-se a diferença entre os mecanismos de formação da hidrogranada em função da cura térmica (com $T_{\text{máx}} > 80^{\circ}\text{C}$), numa comparação entre matrizes diferentes (cimento Portland comum versus cimento Portland composto com escória, considerando o teor de escória menor do que 40% em substituição ao cimento). Em ambos sistemas (cimento Portland comum e cimento Portland composto com escória), há substituição de íons Al^{3+} por Fe^{3+} nas fases hidratadas. Contudo, com base em dados da literatura apresentados anteriormente, observa-se que para o cimento Portland comum, o mecanismo dominante é a partir da transformação dos aluminatos hidratados (AFt, AFm e C-A-H - mecanismo 1), ao passo que para cimento Portland com escória, o mecanismo dominante é a transformação da gehlenita hidratada (mecanismo 2), que pode ser considerada uma variação do gel de C-S-H com muitos íons de Al^{3+} incorporados.

Vale lembrar que o fornecimento de íons de Al^{3+} na matriz é aumentada na presença de escória e, talvez, por isso mesmo, é que se favorece a formação da fase alumino-silicatos de cálcio hidratados (gehlenita hidratada - C_2ASH_3). A capacidade de embricamento da gehlenita hidratada (C_2ASH_3), de modo similar ao C-S-H, é característica e supõe-se que ela também tenha alguma contribuição no ganho de resistência mecânica juntamente com o desenvolvimento do C-S-H³⁹. A

39 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

transformação da gehlenita hidratada em hidrogranada, favorecida pela cura térmica, pelo contrário, contribui para reduzir a resistência mecânica.

Deve-se levar em conta que enquanto o C-S-H responde por cerca de 60% do volume sólido total de uma pasta de cimento Portland endurecida bem hidratada, as fases aluminatos (AFt, AFm e C-A-H) correspondem a apenas 15%. Considerando também que a maior contribuição na resistência mecânica é devido às características morfológicas do gel de C-S-H, poder-se-ia deduzir que o maior prejuízo no comportamento de resistência à compressão, associado à formação da hidrogranada, está relacionado ao mecanismo a partir da gehlenita hidratada (mecanismo 2), a qual ocorre quando há presença de escória com teores menores do que 40% na pasta de cimento Portland com aplicação da cura térmica com $T_{\text{máx}} > 80^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 13 - Diferenças entre os mecanismos de formação da hidrogranada em função da cura térmica com $T_{\text{máx}} > 80^{\circ}\text{C}$ e de matrizes compostas com cimento Portland e escória, com teor menor do que 40% em substituição ao cimento.

5.5. *Interação entre cimento e aditivo em temperaturas elevadas*

De acordo com a literatura (ACI COMMITTEE 517 2R-87, 1992), há um aumento da resistência associada com a cura térmica do concreto, que contém uma boa quantidade de aditivo redutor de água e cujos resultados estão associados a uma baixa relação água/cimento. Muitos concretos com e sem redutores de água têm resistência à compressão e têm massa específica comparável para uma mesma relação água/cimento.

Conforme outros estudos experimentais (DE MELO & LIBORIO, 1994a; LIBORIO & DE MELO, 1995b), comparando dosagens com e sem redutor de água (aditivo superplastificante), submetidas às curas normal e térmica (VPA), podem ocorrer comportamentos distintos nas idades mais avançadas, em função do tipo de cimento Portland e da diferença entre o processo de cura, adotado nas idades iniciais (em função da temperatura de cura inicial).

Tem-se divulgado (DE MELO & LIBORIO, 1994a; DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) que, para uma mesma consistência e relação $a/c=0,45$, misturas com redutor de água (aditivo SP=1% em relação a massa de cimento) e menor consumo de cimento ($C=520\text{kg/m}^3$) podem apresentar uma evolução maior na resistência à compressão (até 91 dias) comparado às misturas sem aditivo. O fato curioso é que a mistura sem aditivo tem a mesma relação a/c ($a/c=0,45$) e maior consumo de cimento/ m^3 ($C=580\text{kg/m}^3$). Então, como explicar que a dosagem com maior consumo de cimento não compensou o efeito do SP?

Esse fenômeno é destacado para o cimento de alta resistência inicial (no caso CP V ARI Plus - ABNT), quando submetido apenas à cura normal ($T=23^\circ\text{C}$, câmara úmida UR=93%), conforme pode ser visto na Figura 14. Em amostras submetidas a um processo inicial de cura acelerada - cura térmica (VPA, ciclos curtos com $T_{\text{máx}}=61^\circ\text{C}$), esse comportamento não se repete (Figura 15).

Esta observação, em princípio, indica que as alterações provocadas na microestrutura dessas dosagens pela presença de aditivo superplastificante são bastante diferentes, conforme o processo de cura aplicado nas primeiras idades. Em função da temperatura de cura nas idades iniciais podem haver diferenças significativas na evolução do comportamento mecânico, em idades mais avançadas.

Evolução da resistência à compressão de argamassas com consumos de cimento diferentes e variação na presença de SP, para a mesma consistência e relação a/c - CP V ARI Plus
Cura Normal ($T_{máx}=23^{\circ}\text{C}$)

FIGURA 14 - Resultado para argamassa sob cura normal (DE MELO, 1994)

Evolução da resistência à compressão de argamassas com consumos de cimento diferentes e variação na presença de SP, para a mesma consistência e relação a/c - CP V ARI Plus
Cura Térmica (ciclo curto, $T_{máx}=61^{\circ}\text{C}$)

FIGURA 15 - Resultado para argamassa sob cura térmica (DE MELO, 1994)

A interpretação dessas figuras apontam para a possibilidade de reduzir o consumo de cimento/ m^3 , na proporção de 10,5%, mantendo a mesma trabalhabilidade, a mesma relação a/c, apenas com uso de aditivo superplastificante (ex. 1% SP) e, ainda é possível, aumentar a resistência à compressão final. Essa interpretação não pode ser vista como uma regra, pois fica evidenciado o comportamento particular relacionado a um dado tipo de cimento Portland (CP V

ARI Plus -ABNT), um lote específico de cimento e uma determinada marca de superplastificante.

Outro fato notável é a influência da temperatura, associada à cura térmica (VPA), no comportamento dessas misturas em idades avançadas. Ela altera por completo a interpretação anterior, observada somente quando as misturas são submetidas à cura normal. Cabe ressaltar que essas sugestões estão alicerçadas em avaliações macroscópicas, pois não se sabe o que de fato ocorre na microestrutura dessas dosagens, de maneira que se possa relacionar as modificações na microestrutura com o comportamento mecânico adverso observado (DE MELO & LIBORIO, 1994a; DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b).

É notório que as aplicações de aditivos redutores de água em concretos podem gerar os seguintes benefícios (MEHTA & MONTEIRO, 1994):

- 1) aumentar a fluidez do concreto de referência, sem adição de mais cimento ou água;
- 2) atingir resistências à compressão elevada sem aumentar o teor de cimento ou reduzir a consistência da mistura do concreto de referência;
- 3) reduzir o consumo de cimento (ex. 10%) sem comprometer a consistência ou a resistência à compressão da mistura do concreto de referência.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 14 e 15, poder-se-ia acrescentar um novo benefício aos concretos devido à aplicação de SP, qual seja:

- 4) reduzir o consumo de cimento (ex. 10%), mantendo a consistência e a relação a/c, e ainda aumentar a resistência à compressão do concreto de referência, desde que não ocorram variações apreciáveis de temperatura nas idades iniciais.

6. Investigação Experimental

Com o objetivo de investigar várias questões pertinentes ao tema cura térmica comparativamente à cura normal, segue uma apresentação de todas as etapas que envolveram as determinações experimentais, com dois tipos de cimento Portland, a saber: CP V ARI Plus e CP V ARI RS (cimentos comerciais).

6.1. Dosagens avaliadas

Estudos anteriores (DE MELO & LIBORIO, 1994a; DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) têm avaliado várias dosagens quanto aos aspectos relacionados ao comportamento mecânico e à durabilidade. Quatro dessas dosagens foram em concretos com agregado graúdo com $D_{\max} \leq 9,5\text{mm}$ e as outras quatro em argamassas, conforme Tabela 08, compostas com os mesmos cimentos Portland que foram aqui avaliados (CP V ARI Plus e CP V ARI RS). Vale destacar que os mesmos cimentos significam a mesma marca e fabricante.

TABELA 08- Traços (em massa) avaliados em estudos anteriores (DE MELO, 1996)

traços l:m	argamassa l:a	concreto ($D_{\max} < 9,5\text{mm}$) l:a:p
1:2,0	1:2,0	1:1,2:0,8
1:2,5	1:2,5*	1:1,5:1,0
1:3,0	1:3,0*	1:1,8:1,2
1:3,5	1:3,5	1:2,1:1,4*

Obs.: *dosagens selecionadas para o presente trabalho

Os traços de argamassas são representativos, dentro de uma faixa de dosagens usuais, na prática da produção de pré-moldados leves. A utilização do agregado graúdo ($D_{\max} \leq 9,5\text{mm}$), substituindo parte do agregado miúdo na proporção de 40%, tem em vista a obtenção de um material com melhores características para fazer frente às diversas formas de agressividades. Uma melhor composição granulométrica entre esses materiais (areia X pedrisco) tem em vista também uma maior compacidade com os materiais secos (areia preenchendo os vazios do pedrisco). Dessa forma, o estudo comparativo entre cura térmica (VPA) *versus* cura normal

desenvolve-se paralelamente ao estudo de dosagens com vista à otimização de todo o processo.

É interessante também estabelecer simulações de modo a aproximar o estudo experimental da prática das indústrias (casos reais). Por exemplo, os ciclos térmicos (VPA) de curta duração, ajustados para resistências à compressão imediata (após os ciclos) maior que 10MPa, simulam casos em que há desmoldagens rápidas dos elementos pré-moldados leves (espessura de 40mm) e uma continuidade em processo de cura normal (câmara úmida $T=23^{\circ}\text{C}$, $h \geq 95\%$), até sua idade de aplicação.

A comparação entre os traços mais representativos daquela série apresentada na Tabela 08 já demonstrou claramente (DE MELO & LIBORIO, 1994a; DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) a contribuição do agregado graúdo ($D_{\text{máx}} < 9,5\text{mm}$) na melhoria do desempenho das dosagens em favor do traço 1:2,1:1,4. Essa afirmação tem em vista as seguintes possibilidades, independentemente do tipo de cimento e do tipo de cura:

- 1) redução de consumo de cimento Portland;
- 2) aumento de compacidade;
- 3) maior resistência à compressão, sobretudo nas idades iniciais;
- 4) redução dos ciclos térmicos, para um mesmo consumo de cimento e $f_{\text{cimed}} > 10\text{MPa}$;
- 5) redução do fenômeno da depreciação observada entre as amostras, sob cura normal e cura térmica (VPA), nas idades mais avançadas;
- 6) aumento do módulo de deformação;
- 7) redução na perda de massa dos corpos de prova, quando submetidos a H_2SO_4 .

Desse modo, é de grande interesse aprofundar a investigação em termos de microestrutura, considerando essa dosagem (1:2,1:1,4), já que o conhecimento do seu melhor desempenho macroestrutural em estudos anteriores (DE MELO & LIBORIO, 1994a; DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) permite tal aprofundamento.

Esse comportamento conhecido possibilitou o entendimento mais global sobre as modificações microestruturais observadas, relacionando-os entre si (macro e micro), em função da variação das condições de cura. O procedimento procura evitar

possíveis dúvidas quanto às alterações observadas posteriormente, se elas são devido ao tipo de cura implementado ou a problemas de desempenho da dosagem (ex.: deficiência de composição).

Vale lembrar que, apesar de levar em conta outros fatores, o interesse maior nesta investigação foi avaliar as interferências provocadas pela utilização de cura térmica (VPA) nas dosagens.

A seleção dessa dosagem está dentro da lógica do prosseguimento das pesquisas. Evidentemente, considerando os novos lotes de materiais para reproduzir essa dosagem em nova etapa de estudos, são perfeitamente aceitáveis alterações quanto à composição dos agregados, desde que obedçam ao mesmo método.

Conforme se apresenta no item 9.2 Anexo "B", os ensaios demonstraram que, para os agregados utilizados nesta etapa da pesquisa, a melhor composição entre esses materiais revelou 50% de areia e 50% de pedrisco. Isto significou alterar a dosagem de 1:2,1:1,4 para 1:1,75:1,75.

Baseado em alguns trabalhos publicados (CAMARINI, 1995; DETWILER et al., 1991; DETWILER et al., 1994; PATEL et al., 1995) que aconselham a utilização de composições com material cimentício suplementar (sílica ativa e escória), como uma forma de melhorar o desempenho dos concretos curados a elevadas temperaturas, adotou-se também uma variação para a dosagem 1:1,75:1,75. Essa variação incluiu o uso de sílica ativa, na proporção de 10% em adição (em relação à massa de cimento Portland), e manteve constante relação a/c (água/cimento).

Desse modo, foi importante verificar a efetividade desses materiais (sílica ativa e escória) quando associados aos ciclos térmicos particulares e aos materiais da região em que foram avaliados na presente pesquisa.

As comparações com o cimento CP V ARI Plus com adição de sílica ativa não consideraram a combinação das adições sílica ativa e escória de alto forno, sendo estas realizadas ao utilizar-se sílica ativa em adição ao cimento CP V ARI RS (este já contém escória de alto forno desde a fábrica).

A partir das discussões apresentadas anteriormente sobre a interação entre cimento e aditivo submetidos a temperaturas elevadas, houve interesse em reproduzir aquelas dosagens em argamassa com o cimento CP V ARI Plus (1:2,5 sem SP e 1:3,0 com SP), para avaliar dois pontos:

1. repetir o comportamento observado e;
2. relacioná-lo aos resultados dos ensaios microestruturais, propostos nesta etapa da pesquisa.

Mais uma vez, vale lembrar as possíveis variações nas características físicas e químicas dos novos lotes de materiais analisados nesta etapa, comparado às características anteriores.

Dentre as preocupações em isolar as possíveis variáveis, foi importante também tentar repetir todos os ciclos térmicos correspondentes a cada dosagem, desde que respeitada a resistência à compressão imediata, após os ciclos térmicos, com pelo menos 10MPa.

O quadro de variáveis para esta pesquisa pode ser resumido conforme apresenta-se a seguir.

QUADRO V - Variáveis consideradas para análises dos resultados

	Variáveis
Concretos	<ul style="list-style-type: none"> • presença de sílica ativa = 10% • tipo de cura implementado nas amostras (CN e CT) • presença de superplastificante = 1% • presença da escória de alto forno • duração do ciclo térmico*
Argamassas	<ul style="list-style-type: none"> • presença de superplastificante = 1% • consumo de cimento/m³ = 580 a 520 kg/m³ • tipo de cura implementado nas amostras (CN e CT)

obs.: tipo de cura:

CT - ciclo térmico com subsequente cura normal até idades de controle,

CN - somente cura normal (T=23°C) até idades de controle,

*variável introduzida durante a pesquisa, em função da análise dos primeiros resultados.

Considerando todas as dosagens em conjunto (concretos e argamassas), pode-se ver que os diferentes comportamentos foram avaliados em função dos dois tipos de cimento Portland utilizados (CP V ARI Plus e CP V ARI RS), sendo este último o que representou a variável colocada como presença de escória de alto forno.

Para a caracterização das dosagens, este trabalho, inicialmente, reuniu-as em dois grupos, sendo as avaliações estabelecidas de duas maneiras: 1- comparações entre as argamassas (Tabela 09); 2- comparações entre os concretos (Tabela 10). No caso das argamassas o objetivo foi avaliar a interação entre cimento e aditivo em função da cura térmica.

TABELA 09 - Dosagens em argamassa avaliadas, para consistência de 180mm +/- 10mm (mesa de abatimento)

Misturas	Tipo de cimento Portland	Traço	a/c	Teores	
				cimento	superplastificante
				kg/m ³	kg/m ³
A	CP V ARI Plus	1:2,5	0,45	580	
B	CP V ARI Plus	1:3,0	0,45 ^{SP}	520	5,2 (1%)

obs.: ^{SP} traço com 1% superplastificante

TABELA 10 - Resumo das dosagens em concreto avaliadas (1:3,5) para consistência de 220mm +/- 10mm (mesa de abatimento)

	amostras	Tipo de cimento Portland	água/ cimento	Teores			
				SP	Escória*	Sílica ativa**	Cimento
				kg/kg	kg/m ³	kg/m ³	kg/m ³
Controle		CP V ARI Plus	0,45	0	0	0	480
	C						(100%)
	D	CP V ARI Plus	0,45 ^{SP}	4,8 (1%)	0	0	480 (100%)
Estudo 1	E1	CP V ARI Plus	0,45 ^{SP}	4,8 (1%)	0	48 (10%)	480 (100%)
Estudo 2	E2	CP V ARI RS	0,45 ^{SP}	4,8 (1%)	144 (30%)	48 (10%)	336 (70%)
	F	CP V ARI RS	0,45	0	144 (30%)	0	336 (70%)
	G	CP V ARI RS	0,45 ^{SP}	4,8 (1%)	144 (30%)	0	336 (70%)

obs.:

^{SP} traços com 1% de superplastificante à base de melamina formaldeído;

*teor de escória em massa considerada em substituição ao cimento;

**teor de sílica ativa em massa considerada em adição ao cimento.

Após essa etapa foram selecionadas algumas dosagens em concreto (C, E1 e E2) para representar o desempenho mecânico (parâmetro macroestrutural). Os

ensaios realizados nas correspondentes misturas em pasta de cimento, com a mesma a/c das dosagens em concreto, representaram o parâmetro microestrutural. A partir da depuração dos primeiros resultados, as avaliações foram agrupadas em três partes até o final do trabalho (Controle, Estudo 1 e Estudo 2), que são identificadas do seguinte modo:

6.2. Regimes de Cura avaliados

No processo de cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica (VPA), com base em ensaios acessórios, foram adotadas curvas de ciclos, considerando-se:

1. pré-cura (em função do período de início de pega do cimento);
2. elevação da temperatura: 22,5°C/h (igual para todos os ciclos);
3. regime isotérmico (patamares de 61°C e 70°C), em função do tipo de cimento, da dosagem e da resistência mecânica desejada (>10MPa);
4. redução de temperatura: 45°C/h (igual para todos os ciclos).

Após os ciclos térmicos (VPA) correspondentes a cada uma das misturas selecionadas, os corpos de prova foram submetidos à cura normal (T=23°C em câmara úmida UR>90%), até idades de controle (1 dia, 7 dias, 28 dias e 91 dias). A cura térmica com ciclo curto (Tcc) está ajustada para a hipótese de desmoldagens rápidas, em função da resistência à compressão imediata maior que 10MPa. A cura térmica com ciclo longo (Tcl) simula hipóteses em que os elementos pré-moldados

podem ser utilizados imediatamente após o término do ciclo, em virtude da altas resistências à compressão alcançadas.

O ciclo de cura normal deu seqüência à cura inicial realizada nas primeiras 24 horas, tempo necessário para permitir a desforma sem causar danos. Após a desforma os corpos-de-prova foram colocados em prateleiras em câmara úmida, controlada para apresentar umidade relativa maior que 95% e temperatura de cerca de 23°C. Estes permaneceram na câmara úmida até as idades de controle (1 dia, 7 dias, 28 dias e 91 dias), de onde foram retirados e procedidos os vários ensaios propostos para concreto, argamassa e pasta de cimento.

Apresentam-se na Figura 16 os diversos ciclos adotados nesta pesquisa.

FIGURA 16 - Regimes de cura utilizados na investigação experimental

6.3. Procedimento para moldagem de corpos de prova

Os corpos de prova em argamassa e concreto ($D_{\max}=9,5\text{mm}$) foram moldados conforme o procedimento de norma correspondente. Os resultados dos ensaios de resistência mecânica (f_c) foram baseados na média de seis corpos de prova. Foram utilizadas fôrmas de metal não corrosivo (50mmX100mm) e um misturador mecânico. Os materiais foram colocados na seguinte ordem: água, parte do(s) agregado(s), cimento, restante do(s) agregado(s) e, por fim, o aditivo (quando

utilizado). No caso das dosagens com adição sílica ativa, esta foi adicionada por via úmida na última etapa.

A colocação do material foi feita já vibrando as fôrmas. No topo dos corpos-de-prova, fez-se o acabamento e imediatamente colocou-se um filme plástico, para evitar qualquer evaporação da água de mistura. A partir desse momento, os corpos de prova seguiram para os correspondentes ciclos de cura.

No caso da moldagem dos corpos de prova em pasta ($d=25\text{mm}$, $h=15\text{mm}$, cilíndrico), os procedimentos são semelhantes aos descritos com argamassa e concreto. Utilizou-se um misturador mecânico com velocidade variável. Duas velocidades do misturador foram utilizadas durante o período total de mistura (3 minutos), sendo a primeira parte em baixa rotação (etapa de colocação dos materiais na cuba do misturador). O uso de filme plástico foi também adotado para cobrir as amostras em pasta, evitando a evaporação da água de mistura nas idades iniciais. Após os respectivos ciclos iniciais de cura, as amostras em pasta também foram colocadas em câmara úmida e, da mesma forma como foi determinada para os corpos-de-prova em argamassa e concreto, aguardaram as correspondentes idades de controle, conforme os ensaios específicos.

6.4. Plano para ensaios

Para proceder a investigação das misturas selecionadas, foi delineado o seguinte plano de ensaios, tendo em vista o objetivo geral da pesquisa que é o relacionamento entre propriedades macro e microestruturais.

Para os materiais que foram utilizados houve os seguintes cuidados, no propósito de não ampliar as variáveis envolvidas durante as análises:

- 1) buscou-se na caracterização dos materiais, dentro das possibilidades, utilizar os mesmos cimentos, agregados, aditivos etc, que foram avaliados nos estudos anteriores (DE MELO & LIBORIO, 1994a; DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b);
- 2) repetiu-se o mesmo procedimento para composição das dosagens de concreto, buscando o menor índice de vazios entre os agregados miúdo e graúdo;

- 3) repetiu-se os ciclos térmicos já estudados, correspondentes à hipótese de desmoldagens rápidas;
- 4) realizou-se ensaios com ciclos térmicos longos (longa duração na isoterma), para realçar as diferenças entre os ciclos avaliados.

Levando em conta que a pasta é determinante nas propriedades do concreto endurecido, é natural privilegiá-la nas avaliações. Sabe-se que, sob condições adequadas de cura, a hidratação do meio ligante é responsável pela mudança da característica do concreto no estado fresco, que permite ao material fluir nas fôrmas pré-fabricadas, até tornar-se uma massa resistente no estado endurecido, o que por sua vez, possibilita a remoção das fôrmas para reutilização em outra moldagem.

A avaliação inicial do desempenho mecânico das dosagens de concreto permitiu a programação dos vários ensaios microestruturais realizados em amostras correspondentes às dosagens selecionadas (C, E1 e E2). Assim, procurou-se estabelecer relacionamentos entre pasta *versus* concreto.

6.4.1. Ensaios em Pastas

Uma vez que há interesse em verificar os efeitos da temperatura (ciclos de cura térmica) na mudança e no desenvolvimento da microestrutura das composições selecionadas para esta pesquisa, é de suma importância investigar as influências destes mesmos ciclos térmicos no processo de hidratação do meio ligante corresponde a cada mistura. Por isso, nesta etapa, foram feitas análises a partir de ensaios específicos em pasta, para não haver interferência dos agregados nos resultados. Os ensaios implementados em pasta para caracterização e verificação dos produtos hidratados foram:

Ensaios em
pasta

- Difração de raio X (DRX)
- Termogravimetria (TG)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)
- Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

6.4.2. Ensaios em argamassa

Os ensaios com argamassa tiveram o objetivo específico de verificar a evolução da resistência mecânica após os ciclos térmicos e serviram para avaliar aquele comportamento atípico apresentado no item “interação entre cimento e aditivo em temperatura elevadas”.

6.4.3. Ensaios em concreto

Os ensaios para as composições de concreto também no estado endurecido serviram para representar a evolução da resistência mecânica, quando foram submetidos à cura térmica e à cura normal. Também foram realizados ensaios de MEV em algumas amostras de concreto fraturadas.

Assim, os principais ensaios implementados durante a pesquisa são resumidos no Quadro VI.

QUADRO VI - Resumo dos ensaios implementados no estudo experimental

Condição	Material	Ensaios	Avaliações
anidro	cimentos	• DRX	Microestruturais
hidratado	pasta	• DRX	Microestruturais
		• TG	
		• MEV/EDS	
		• PIM	
	argamassa	• f_c	Macroestruturais
	concreto	• f_c	Macroestruturais
	C, E1 e E2	• MEV/EDS	Microestruturais

obs:

DRX - Difração de raio X;

TG - Termogravimetria;

MEV/EDS - Microscopia Eletrônica de Varredura com microanálise (EDS)

PIM - Porosimetria por intrusão de mercúrio

f_c - Resistência à compressão

Os ensaios na condição hidratado foram realizados para situações tanto em cura térmica (ciclo curto e ciclo longo) quanto em cura normal. No caso das pastas

de cimento, utilizaram-se os mesmos ciclos térmicos correspondentes aos das argamassas e dos concretos. No Quadro VII apresenta-se a identificação das amostras submetidas aos ensaios de resistência à compressão e microestruturais (DRX, TG, PIM e MEV) com as respectivas idades de controle.

QUADRO VII - Identificação de amostras de Controle, Estudo 1 e Estudo 2, com as respectivas idades em que os ensaios foram realizados

		Identificação		Ensaio realizado				
				f_c	DRX	TG	PIM	MEV
		amostra	idades					
CONTROLE	Cura Normal $T_{max}=23^{\circ}\text{C}$	C-N1	1 dia	X	X	X		X
		C-N7	7 dias	X				
		C-N28	28 dias	X	X	X	X	X
		C-N91	91 dias	X				
Clinker + gipsita + filer calcário	Cura Térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$	C-Tec1	6 horas	X	X	X		X
		C-Tec1	1 dia	X	X	X		X
		C-Tec7	7 dias	X				
		C-Tec28	28 dias	X	X	X	X	X
Cimento de alta resistência inicial	Cura Térmica ciclo longo $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$	C-Tec91	91 dias	X				
		C-Tel1	15 horas	X	X			X
		C-Tel7	7 dias	X				
		C-Tel28	28 dias	X	X	X	X	X
CP V ARI Plus		C-Tel91	91 dias	X				
ESTUDO 1	Cura Normal $T_{max}=23^{\circ}\text{C}$	E1-N1	1 dia	X	X	X		X
		E1-N7	7 dias	X				
		E1-N28	28 dias	X	X	X	X	X
		E1-N91	91 dias	X				
Clinker + gipsita + filer calcário + superplastificante (1%) + sílica ativa (10%)	Cura Térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$	E1-Tec1	6 horas	X	X	X		X
		E1-Tec1	1 dia	X	X	X		X
		E1-Tec7	7 dias	X				
		E1-Tec28	28 dias	X	X	X	X	X
Cimento de alta resistência inicial	Cura Térmica ciclo longo $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$	E1-Tec91	91 dias	X				
		E1-Tel1	15 horas	X	X			X
		E1-Tel7	7 dias	X				
		E1-Tel28	28 dias	X	X	X	X	X
CP V ARI Plus		E1-Tel91	91 dias	X				
ESTUDO 2	Cura Normal $T_{max}=23^{\circ}\text{C}$	E2-N1	1 dia	X	X	X		X
		E2-N7	7 dias	X				
		E2-N28	28 dias	X	X	X	X	X
		E2-N91	91 dias	X				
Clinker + gipsita + filer calcário + superplastificante (1%) + sílica ativa (10%) + escoria (30%)	Cura Térmica ciclo curto $T_{max}=70^{\circ}\text{C}$	E2-Tec1	6 horas	X	X	X		X
		E2-Tec1	1 dia	X	X	X		X
		E2-Tec7	7 dias	X				
		E2-Tec28	28 dias	X	X	X	X	X
Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos	Cura Térmica ciclo longo $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$	E2-Tec91	91 dias	X				
		E2-Tel1	15 horas	X	X			X
		E2-Tel7	7 dias	X				
		E2-Tel28	28 dias	X	X	X	X	X
CP V ARI RS		E2-Tel91	91 dias	X				

6.4.4. Métodos para ensaios específicos

Apresentam-se a seguir os métodos dos ensaios específicos (microestruturais), realizados neste trabalho (DRX, TG, MEV e PIM). Os detalhes de preparação de amostras também são apresentados, levando em conta as particularidades de cada tipo de ensaio. Para realizar os ensaios em pasta, procurou-se reproduzir aquelas presentes nas dosagens de concreto (C, E1 e E2).

DRX - Difração de raio X

A análise por Difração de Raio X (DRX) tem caráter qualitativo, pois está baseado na identificação das substâncias (fases cristalinas) presentes em cada amostra. Esta análise qualitativa foi realizada com indicação dos compostos mais prováveis, presentes nos cimentos anidros e hidratados (pastas endurecidas). Os picos que aparecem nos difratogramas são característicos para cada tipo de substância, sendo possível identificá-las.

Foi de muito interesse a identificação das substâncias na condição de cimento anidro e hidratado. A identificação na condição hidratada é importante, na medida em que podem ser observadas alterações nos produtos de hidratação das pastas de cimento, correspondentes aos grupos de dosagens avaliadas, principalmente quando associadas a cada situação de cura (cura normal e cura térmica). Esta identificação foi bastante útil, por exemplo, para acompanhar o comportamento, ao longo do tempo, da portlandita (hidróxido de cálcio - CH), a qual corresponde a 20% ou 25% do volume de sólidos, na pasta de cimento Portland, e tem tendência à formação cristalina.

As interpretações dos difratogramas levaram em conta a presença de fases cristalinas (representadas por picos de variadas intensidades) e de fases amorfas, características do silicato de cálcio hidratado (C-S-H = constitui-se de 50% a 60% do volume de sólidos e varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino), das escórias vítreas e das pozolanas (representadas por um "halo" amorfo).

O equipamento de difração trabalhou acoplado a um computador que processa os resultados, produzindo um difratograma. As condições para realização desses ensaios foram as seguintes:

- radiação $\text{CuK}\alpha$, com filtro de Ni, sem fenda de recepção;
- tensão 50kv (40kv);
- corrente 30mA (40mA);
- varredura com passo $0,033^\circ 2\theta$ ($0,05^\circ 2\theta$);
- tempo de coleta 1 seg/passos (2 seg/passos);

Várias listagens contendo o ângulo, a distância interplanar com a respectiva intensidade dos picos e ainda as intensidades relativas para várias substâncias, baseadas nas divulgações do “International Centre For Diffraction Data” (ICDD), foram utilizadas para auxiliar a identificação das fases presentes em cada amostra.

A primeira etapa de preparação da amostra, no caso do cimento hidratado (pastas), foi interromper a hidratação a cada idade de controle, através de secagem em estufa ($T=105^\circ\text{C}$) durante pelo menos 10 horas. Em seguida, fragmentos da amostra foram moídos (tritutados) até proporcionar uma finura adequada (passante pelo menos na peneira N°270). Após a moagem, o pó foi colocado em porta-amostra apropriado para o equipamento de raio-X e, finalmente, realizado o ensaio de DRX.

TG - Termogravimetria

Dentre as técnicas termoanalíticas, utilizou-se a Termogravimetria (TG) e a Termogravimetria Derivada (DTG), para a apresentação dos dados.

Adotou-se ensaios de Termogravimetria Dinâmica (mais usualmente empregada) no caso em que a amostra é aquecida em ambiente com temperatura variável de uma maneira pré-determinada, preferencialmente a uma razão linear. As curvas TG e DTG forneceram informações sobre a estabilidade térmica e a composição da amostra inicial e de qualquer produto intermediário que se formou, bem como sobre a composição do resíduo. Estes ensaios foram realizados em equipamento (marca Du Pont 2000 V5.1A) com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, em atmosfera de nitrogênio (fluxo= $20\text{ml}/\text{min}$).

O interesse no estudo das pastas endurecidas de cimento está na variação de massa dos materiais voláteis que são perdidos no processo de aquecimento. Para os cálculos de perda de massa, a partir dos resultados da TG (DTG), consideraram-se algumas faixas de temperatura, correspondentes principalmente à perda de massa

devido à evaporação de água livre e água combinada (água de cristalização entendida como água não evaporável), conforme apresentado anteriormente.

Os resultados dos ensaios de DRX e de TG foram importantes para a identificação e a quantificação dos produtos hidratados nas amostras avaliadas, permitindo comparações e acompanhamento das transformações dos compostos formados, quando submetidos às curas normal e térmica, com ciclos curtos e longos. Os diferentes comportamentos foram também analisados em função de diferentes dosagens estudadas.

A preparação das amostras para o ensaio de TG seguiu o mesmo procedimento descrito para o ensaio de DRX, sendo utilizado apenas o material (pó) passante na peneira de abertura Nº 200, após a moagem.

PIM – Porosimetria por intrusão de mercúrio

Este ensaio refere-se à determinação de volume e distribuição dos poros pelo método de porosimetria por intrusão de mercúrio. Vale lembrar que este método é útil apenas para medida de poros abertos. Ele é baseado no fato de que um líquido que não molha um sólido poroso penetrará em seu poro apenas sob pressão, sem ação de capilaridade. Tal líquido no caso desse método é o mercúrio.

O tamanho dos poros que são introduzidos é inversamente proporcional à pressão aplicada. Se os poros são admitidos como cilíndricos, a pressão (p) necessária para forçar a penetração do líquido é dada pela equação de Washburn.

$$d = - 4 \gamma (\cos \theta) / p$$

onde:

γ - energia superficial do líquido (adotado como $0,483 \text{ N.m}^{-1}$);

θ - ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro (adotado = 130°);

d - diâmetro do poro.

A pressão máxima empregada nesta pesquisa foi aproximadamente de 200 MPa. Isso permitiu medir o diâmetro nominal de poros até $0,006 \mu\text{m}$, de modo a atender a faixa de maior interesse nesta avaliação. A aplicação de altas pressões pode

resultar temporária e/ou permanente alteração na geometria do poro, o que implica em variações na distribuição do volume real dos poros medidos.

Foi utilizado porta-amostra (penetrômetro) compatível com as dimensões das amostras.

Para a secagem completa da amostra, foi adotado o método de estufa à 105°C durante 12 horas. Antes dessa secagem, a amostra foi cortada nas dimensões 11,5mm x 11,5mm x 11,5mm, com auxílio de serra diamantada, à baixa velocidade. Todas as amostras (duplicata para cada situação) foram pesadas antes do início do ensaio. O vácuo utilizado para este ensaio foi da ordem de 14µmHg a 20µmHg.

O preenchimento do penetrômetro com mercúrio foi realizado a uma baixa pressão da ordem de 25psi. A pressão requerida para preencher o penetrômetro com mercúrio é também capaz de introduzir os poros grandes da amostra, o que inviabiliza o processo PIM para a determinação da distribuição do volume destes poros. Este fato foi reconhecido e a pressão utilizada não introduziu a faixa de poros de interesse para esta pesquisa.

A partir da contínua elevação da pressão por incrementos, foram registrados os valores de pressão absoluta e de volume do mercúrio introduzido, até atingir a máxima pressão. O tempo requerido, entre cada incremento para alcançar a intrusão de equilíbrio, foi adotado como 10 segundos.

A pressão absoluta foi convertida, pelo uso da equação apresentada, para diâmetro de poro aparente introduzido, sendo necessário adotar-se a energia superficial do líquido (γ) e o ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro (θ), conforme definido anteriormente.

Os valores típicos da porosidade em pastas bem hidratadas pelo método PIM são mais baixos do que os valores calculados para porosidade, em função da água total. Acredita-se que isto está relacionado a falhas do método PIM, devido à dificuldade de o mercúrio penetrar nos vazios interlamelares, em vista do encapsulamento do gel pelo CH.

Outra questão importante é que, nas pastas puras de cimento Portland, a distribuição do tamanho do poro, usando PIM, reflete uma característica mais graúda para amostras secas em forno, em relação àquelas secas com uso de solvente. Este último não é recomendado.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV com EDS)

Essa técnica está baseada em imagens da estrutura do material, sob investigação que é formada usando feixes de elétrons em vez de radiação de luz (sistema óptico). De acordo com a mecânica quântica, os elétrons a alta velocidade tornam-se como uma onda, tendo um comprimento inversamente proporcional à sua velocidade. Quando acelerados através de grandes voltagens, os elétrons podem ter comprimentos de onda da ordem de 0,003nm (3pm). As grandes ampliações e o poder de resolução desses microscópios são consequência de pequenos comprimentos de onda dos feixes de elétrons.

O interesse neste trabalho é pelas imagens por reflexão de elétrons que, em geral, utilizam tensão de 30kv. A partir da reflexão dos elétrons na interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, é possível produzir imagens. Assim, a superfície da amostra examinada é varrida por um feixe de elétrons (explica o nome microscópio eletrônico de varredura - MEV), enquanto o feixe refletido ou retroespalhado é coletado pelos detetores. A imagem é reproduzida em um tubo de raio catódico (similar a tela de uma TV), numa mesma taxa de varredura, representando a superfície característica da amostra. Essa imagem que aparece na tela pode ser fotografada, de acordo com o interesse da investigação. Para aproveitar melhor o feixe retroespalhado, produzindo imagens da amostra examinada, é importante que a superfície seja muito bem polida. Em materiais não condutores (caso das cerâmicas como a pasta de cimento), deve ser aplicada uma cobertura metálica muito fina, garantindo contato elétrico entre a superfície da amostra e a base do carro de amostras. Equipamentos acessórios (EDS ou WDS) permitem análises qualitativa e semiquantitativa da composição da amostra (relação entre os elementos) em áreas superficiais muito localizadas.

Em MEV, os sinais de maior interesse referem-se usualmente às imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE), ao passo que na microsonda eletrônica, o sinal de maior interesse corresponde aos raios-X característicos, resultante do bombardeamento do feixe de elétrons sobre a amostra. Permitem então as definições qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos presentes em um microvolume.

Para detecção dos raios-X característicos, são empregados dois tipos diferentes de espectrômetros, que permitem a realização de microanálises qualitativas e quantitativas:

- espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS): é aquele no qual cristais analisadores e difração são empregados para a discriminação dos raios-X, segundo o comprimento de onda da radiação (monocromador);
- espectrômetro de dispersão de energia (EDS): é aquele com discriminação de todo o espectro de energia, através de um detetor de estado sólido de Si(Li) ou Ge.

Além de informações sobre a composição química pontual, estas técnicas permitem as análises segundo uma dada direção da amostra ou a geração de imagens de raios-X de múltiplos elementos ("dot mapping" - imagens de ponto), bem como o mapeamento quantitativo.

A versatilidade do MEV deve-se à variedade de interações que ocorrem, quando o feixe de elétrons atinge a amostra. Estas interações, avaliadas por diferentes detetores, fornecem informações sobre a composição, topografia, potencial elétrico, campos magnéticos locais etc.

Para este trabalho, há maior interesse em utilizar imagens a partir dos elétrons retroespalhados (BSE) que respondem bem ao contraste composicional ou por número atômico, quando há interações amostra-feixe de elétrons.

Diz-se que a quantidade de elétrons retroespalhados cresce com o aumento do número atômico (Z) e existe a relação de quanto maior o brilho na reflexão, maior é o número atômico. Desse modo, é possível a individualização de fases através de contraste de tons de cinza, em função do número atômico médio (GOLDSTEIN et al., 1992).

Os elétrons secundários (SE) possibilitam a visualização da topografia da amostra e são menos sensíveis ao número atômico comparado aos BSE. Portanto, os SE são mais apropriados para exame de amostras fraturadas.

Com base no entendimento do processo de formação de imagem desta ferramenta (MEV), para observação de microestrutura dos materiais, o interesse neste trabalho é aproveitar seu potencial ao máximo, de forma que possam ser

acompanhadas as transformações na microestrutura das pastas de cimento Portland, submetidas a diferentes tipos de cura.

Para isto, utilizou-se amostras a partir de seções polidas retiradas da parte mais central dos corpos-de-prova em pasta de cimento hidratada (vide preparação de amostras mais adiante). As características do equipamento (MEV) utilizado são:

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)
 - marca: LEICA/CAMBRIDGE;
 - modelo: Stereoscan 440;
 - resolução: 6nm (300.000 vezes);
- Associado ao sistema com possibilidade de realização de mapeamento de raios-X ("dot mapping"):
 - EDS - marca Oxford/Lynk - modelo eXL II - resolução $\approx$ 100ppm;
 - WDS - marca Microspec- resolução 10-100ppm

Para interpretação dos resultados (MEV), foram aproveitados alguns dados da literatura sobre observações de microestruturas de pastas hidratadas, sob diversas condições. Estes dados permitiram diversas comparações com as imagens obtidas nesta pesquisa.

Antecipadamente, sabe-se que nas pastas de cimento Portland, hidratadas em condições normais, é mais fácil identificar as fases C-S-H, CH, Aft e Afm, diferenciadas morfologicamente. São também vistos como elementos microestruturais destas pastas, algum resíduo de clínquer anidro e uns poros entre as partículas sólidas, variáveis conforme a idade do exame em MEV.

A princípio, utilizaram-se apenas imagens obtidas a partir de elétrons retroespalhados, para a melhor identificação das fases presentes nas amostras polidas.

Um dado relevante da técnica de microanálise por Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) é o cálculo das relações Ca/Si, Al/Ca, Ca/(Al+Si). Em alguns casos, foram feitos mapeamentos de raio-X ("dot mapping") de algumas imagens de interesse, sobretudo para destacar a fase intersticial de um exemplo típico de grão anidro de cimento presente, na pasta endurecida.

Dependendo das condições de hidratação, a composição do C-S-H muda para cada tipo de cimento, de cura, de dosagem etc. A relação Ca/Si desta fase varia dentro de uma faixa especial, o que foi possível determinar por EDS. Aproveitando as informações de que esta fase (C-S-H) constitui a maior parcela do sistema hidratado e que os produtos hidratados tendem a concentrar-se nas bordas dos grãos anidros, achou-se por bem comparar resultados de EDS, realizados nesta região, considerando todas as amostras das pastas (Controle, Estudo 1 e Estudo 2) e todas as situações colocadas como variáveis nesta pesquisa.

Com relação ao acompanhamento das características do CH (variação no tamanho dos cristais em forma de placas), na evolução da hidratação das pastas, foi verificada a interferência da temperatura de cura e da própria reação com escória e sílica ativa, conforme as composições estudadas. Essas questões são também muito discutidas entre os estudiosos.

A análise global dos resultados obtidos em MEV foi realizada aproveitando os resultados obtidos nos outros ensaios (DRX, TG e PIM), com objetivo de, ao mesmo tempo, combinar interpretações e comprovar as transformações que tenham ocorrido na microestrutura. Vale lembrar que essas transformações, observadas na microestrutura de pastas hidratadas, foram confrontadas com o comportamento mecânico das dosagens correspondentes, de modo a serem estabelecidos os relacionamentos.

Em geral, a qualidade das imagens obtidas está associada à competência do operador do equipamento e ao sucesso na preparação da amostra. Dentro da preparação de amostras, tratando com seções polidas (maioria no estudo), foram muito importantes as etapas de secagem e de impregnação com resina, esta última para evitar danos na estrutura do material, no momento do polimento. Essa questão foi avaliada em ensaios acessórios implementados na primeira etapa do estudo experimental. Segue uma apresentação das características da amostra e da preparação mais adequada para amostras polidas, verificadas durante os ensaios acessórios.

- Tipo de amostra:
 - pasta de cimento Portland endurecida (amostra polida).
- Corpos-de-prova:
 - dimensões = 10mm X 25mm (diâmetro X altura).

- Amostras:

- corte ao meio do corpo-de-prova, produzindo duas amostras com 2mm de espessura. A face do corte de cada parte (região mais central dos corpos-de-prova) corresponde à superfície de interesse para MEV. Para fazer o corte, utilizou-se de serra diamantada de baixa rotação, lubrificada com água. Desse modo, evitou-se produzir defeitos que não representassem a realidade da amostra.

As etapas seguintes para o tratamento da superfície das amostras foram:

- a) imersão das amostras em álcool isopropílico, para induzir a remoção da água livre dos capilares, com objetivo de parar o processo de hidratação. Utilizou-se a agitação magnética por 30 minutos e em seguida a filtragem e a indução de secagem à vácuo (operação repetida 4 vezes);
- b) continuação do processo de secagem, com a colocação das amostras em dissecador (com sílica gel e hidróxido de potássio) e aplicação de vácuo, deixando nessa condição durante cerca de 15 horas em temperatura ambiente (23°C). Este procedimento adotado para secagem das amostras é o mais recomendado por não produzir defeitos na microestrutura;
- c) impregnação sob vácuo e embutimento a frio com resina, para preencher a estrutura dos poros e preservá-los durante o polimento. Utilizou-se de resina Epofix e equipamento Epovac, ambos de fabricação da Struers. As características dessa resina (Epofix) são: baixa pressão de vapor, transparência, boa adesão, baixa viscosidade e falta de retração.
- d) polimento pela prática metalográfica padrão, utilizando compostos apropriados, segundo a sequência:
 - desbaste inicial da superfície, com a lixa N° 60, para remover a resina e expor a superfície da amostra;
 - lixamento numa sequência típica, com lixas de carbetto de silício N°400 e N°600. Utilizaram-se politrizes de disco rotativo por via úmida (óleo mineral), limpando cuidadosamente a amostra com Ultra-som resfriado em álcool isopropílico, antes de passar para o próximo componente mais fino. A aplicação de Ultra-som foi durante 12 minutos, com agitação das amostras a cada 3 minutos.

- polimento final por meio de suspensão de diamante em óleo mineral (granulometria decrescente até $= 1/4\mu\text{m}$). Repetição do procedimento de aplicação de Ultra-som, ao final do polimento.
- e) colagem da amostra no porta-amostra do MEV, mecanicamente ou com um adesivo, ou com tinta condutora;
- f) passagem de um traço de tinta condutora (ex.: tinta prata), fazendo um bom contato elétrico entre a amostra e a base do porta-amostra, para assegurar o aterramento;
- g) recobrimento com uma fina camada condutora de ouro, espessura da ordem de 200 Å;
- h) manutenção das amostras em dissecador com vácuo (sílica gel e hidróxido de potássio), até o uso no MEV.

Amostras fraturadas (pastas e concretos) também foram usadas para produzir algumas imagens com elétrons secundários. A preparação dessas amostras foi mais simples, uma vez que se dispensou todos os trabalhos de impregnação e polimento (itens c e d), além do corte na serra diamantada.

AFtS tenha produzido a fissura. Sua ocorrência nesses espaços é provavelmente um efeito ou um sintoma, não a causa (TAYLOR, 1993).

Afirma-se ainda que, sob circunstâncias em que ocorrem a RAA, parece que a maior parte da expansão e dos danos são diretamente de sua responsabilidade, com a formação AFtS, contribuindo para o aumento na deterioração, após o primeiro dano ter ocorrido (DIAMOND & ONG, 1993). Portanto, considerando que a importância dos dois processos, RAA e AFtS, é dependente da quantidade e do grau de reatividade do agregado e das características químicas do cimento, principalmente com respeito ao teor de álcalis e potencial para produzir AFt, confirma-se a pequena expectativa para os dois fenômenos nesta pesquisa. Os resultados de DRX comprovam a pequena formação da etringita.

A literatura apresenta também comparações entre concretos com e sem sílica ativa para a situação em que o cimento tem baixa quantidade de álcalis e baixo potencial para formação da AFt. Estes concretos, compostos tanto com agregados reativos RAA (granito) quanto com agregados não reativos (basalto), quando submetidos à cura vapor (ciclos longos), apresentam praticamente o mesmo comportamento em relação à expansão, pois, nos dois casos, não há expansão imediatamente após o ciclo térmico, nem ao longo de 96 semanas de exposição a 40°C com alta UR (SHAYAN et al., 1993). Mais uma vez, os dados corroboram as expectativas em relação à AFtS e RAA.

Outra questão interessante, é a comparação entre as características do mesmo tipo de cimento (mesmo fabricante e mesma marca) em períodos diferentes de avaliação (1994 e 1997). Vê-se que há algumas alterações, que podem ser significativas (Tabelas 11 e 12).

De fato, de acordo com a Tabela 11, comparando os valores obtidos para o período de 1997 em relação aos obtidos em 1994, pode-se ver alterações nos teores de sulfatos de cálcio e filer calcário. Os teores de sulfato de cálcio têm uma redução de aproximadamente 23% (CP V ARI Plus), ao passo que os teores de filer calcário têm um aumento de cerca 58% (CP V ARI Plus).

alto teor de cimento possibilitam a RAA mesmo que o valor limite de 11,0% de Na₂O equiv. não tenha sido atingido quando o conteúdo total de álcalis de todas as fontes for inferior a 362 mg/L, a reação não deveria ocorrer.

TABELA 11 - Composição do cimento CP V ARI Plus para períodos diferentes.

Fonte: HOLDERCIM

	Proporções em %		variação
	1994	1997	
Clinker	90,9	90,33	
Escória	-	-	
Sulfato de Cálcio	5,8	4,45	-23%
Filer Calcário	3,3	5,22	+58%

TABELA 12 – Relação entre C_3A e sulfato de cálcio para o cimento CP V ARI Plus considerando períodos diferentes

	Teores em %		variação
	1994	1997	
C_3A	7,27	7,36	
sulfato de Cálcio	5,8	4,45	
Relação C_3A / sulfato de Cálcio	1,25	1,65	+32%

Na Tabela 12, pode-se ver que a relação C_3A /sulfato de cálcio do cimento Portland CP V ARI Plus em 1994 é igual a 1,25, enquanto que em 1997 é igual a 1,65, representando um aumento de 32%.

Esta comparação tem importância já que se esperava reproduzir, no período de 1997, comportamentos atípicos observados no desempenho mecânico de argamassas realizadas em 1994 (estudos anteriores - DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b), quando se avaliava a interação entre o cimento e o aditivo, submetidos à temperatura elevadas.

7.1. Resistência à compressão axial simples

Na depuração dos resultados de resistência à compressão axial simples (f_c) das dosagens avaliadas, aplicou-se o critério de "Chauvenet". Isto significa que, em uma série de medidas, a probabilidade de ocorrência de um desvio de valor "x" é menor que $1/2n$, conforme a fórmula seguinte.

$$P_x < 1/2n$$

sendo:

P_x - probabilidade do desvio ser "x"

n - Nº de medidas

O resultado que apresentou desvio acima do estabelecido, por esse critério, foi rejeitado.

Para avaliar a evolução da resistência mecânica das dosagens, utilizaram-se 6 medidas ou 6 corpos-de-prova/idade, ou seja, " n " = 6 (seis) e, portanto, $P_x = 0,08$ (desvio máximo de 8%). Foram rejeitados aqueles valores que tiveram desvio máximo de $\pm 8\%$ em relação à média (entre os seis resultados por idade). A nova média passou a ser calculada com cinco resultados e, portanto, alterou o valor de $P_x = 0,1$ (desvio máximo de $\pm 10\%$). A maioria dos resultados apresentados a seguir são decorrentes de uma média de 6 (seis) corpos-de-prova por idade e, em alguns casos, a média foi entre 5 (cinco) corpos-de-prova por idade.

7.2. Interações entre o cimento, o superplastificante e a temperatura

A elevação de temperatura nas idades iniciais, aqui simulada através da cura térmica, é perfeitamente possível ocorrer em uma concretagem num dia típico de verão, em que a temperatura na superfície de um elemento estrutural de concreto pode atingir 60°C.

As discussões sobre as interações entre o cimento, o SP e a elevação de temperatura nas idades iniciais estão baseadas no confronto de resultados experimentais realizados em dois períodos diferentes (1994 e 1997). Trata-se de uma análise com dois lotes distintos de materiais, embora seja da mesma marca e fabricante. Inicialmente, apresentam-se os resultados de ensaios realizados neste trabalho (período 1997) com as argamassas A e B, comparando-se a evolução da resistência à compressão até 91 dias, em função do tipo de cura (Figuras 17 e 18). Os resultados são referentes ao cimento Portland CP V ARI Plus e aos ciclos térmicos

($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), com curta duração (cerca de 3 horas), repetindo-se as mesmas condições dos ensaios realizados em período 1994 (estudos anteriores - DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b).

A análise das amostras do SP nos dois períodos (1994 e 1997) comprova que não ocorreu variações no material (vide Anexo "C" - item 9.3).

FIGURA 17 - Comparação entre curas normal X térmica para argamassa A

FIGURA 18 - Comparação entre curas normal X térmica para argamassa B

Nas Figuras 17 e 18, vê-se que o fenômeno da perda de resistência mecânica nas idades mais avançadas, devido à cura térmica, é confirmado para ambas as

dosagens “A” e “B”. Nesta última (B), a dosagem que contém superplastificante (SP), o fenômeno da perda de resistência mecânica aparece já com 1 dia.

Para avaliar aquele fenômeno da interação entre o cimento e o aditivo em função da elevação da temperatura nas idades iniciais, observado em estudos anteriores (DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) - período de 1994, apresenta-se nas Figuras 19 e 20 a evolução da resistência à compressão, combinando as argamassas “A” e “B”.

Evolução da resistência à compressão de argamassas com consumos de cimento diferentes e variação na presença de SP, para a mesma consistência e relação a/c - CP V ARI Plus
Cura Normal ($T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$)

FIGURA 19 - Comparação entre argamassas “A” e “B” em cura normal

Evolução da resistência à compressão de argamassas com consumos de cimento diferentes e variação na presença de SP, para a mesma consistência e relação a/c - CP V ARI Plus
Cura Térmica (ciclo curto, $T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$)

FIGURA 20 - Comparação entre argamassas “A” e “B” em cura térmica

Estes resultados não confirmam o comportamento atípico do SP quando em cura normal observado em estudos anteriores (DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b) - período 1994 - apresentado no item 5.5. Naquele estudo, dizia-se que, para uma mesma consistência e relação a/c (0,45), as argamassas com SP e com menor consumo de cimento (cerca de 60kg/m^3 a menos) apresentavam uma evolução maior na resistência à compressão (até 91 dias) comparado às misturas sem aditivo. A sugestão era de que, devido ao uso de aditivo SP, poder-se-ia, ao mesmo tempo, aumentar a resistência à compressão final do concreto de referência, reduzir o consumo de cimento e manter a consistência e a relação a/c constantes, desde que não ocorressem variações apreciáveis de temperatura nas idades iniciais. As comparações entre os resultados dos dois estudos (anterior=1994 e atual=1997) podem ser vistas na Figura 21, sendo notável a diferença, pois agora, o aditivo SP não parece ser incompatível com a elevação de temperatura nas idades iniciais.

FIGURA 21 - Comparações entre estudos para dois períodos (1994 e 1997) sob cura normal e cura térmica

Deve-se levar em conta que as argamassas “A” e “B” nos dois períodos de avaliação (1994 e 1997) têm a mesma consistência e mesma relação a/c. Pela análise da Figura 21, pode-se ver que em 1994 (DE MELO, 1996; LIBORIO & DE MELO, 1995b - dados apresentados no item 5.5) a dosagem com SP tem maior resistência à compressão final (“B” é maior do que “A”), somente quando não existe elevação de temperatura nas idades iniciais, isto é, quando é submetida à cura normal. A

cura térmica com ciclo curto, aumenta para o dobro o ganho de resistência nas idades mais avançadas comparado à cura normal.

FIGURA 24 - Comparação entre as dosagens C e E1, avaliando o ganho de resistência devido à sílica ativa para os dois regimes de cura

Com a elevação da temperatura nas idades iniciais ($T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$; ciclo curto), a eficiência da sílica ativa é melhorada, o que é lógico, se for considerado o favorecimento da reação pozolânica pelo aumento da temperatura. Então, poder-se-ia pensar em adotar o uso desta sílica ativa em substituição ao cimento Portland em caso de cura térmica ($T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$) com ciclos rápidos.

A Figura 25 mostra o fenômeno da perda da resistência mecânica nas idades mais avançadas, devido à cura térmica. Destaca-se que esse fenômeno é observado somente após 1 dia, quando os corpos-de-prova já estão no regime subsequente de cura úmida.

Há evidências de que o fenômeno é bastante reduzido para a dosagem com SP e SA (E1) e demonstra que tanto o SP quanto o SA contribuem para os resultados obtidos (destaque para as idades de 7 dias e de 28 dias). A interpretação deste fato leva a crer que a responsabilidade pela redução do fenômeno (perda da resistência mecânica devida à cura térmica) não é apenas em função da reação pozolânica, favorecida pela elevação da temperatura, mas também pode ser em função de uma melhor interação entre o cimento e o aditivo aqui utilizados.

curiosidade neste resultado (1994) é que a argamassa “B” ($T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$) supera em 21% (10MPa) o valor obtido pela argamassa com maior consumo de cimento (“A” $T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$). A argamassa “A”, sem a presença de SP, tem 60kg/m^3 a mais no consumo de cimento, comparando com a argamassa “B” com a presença de SP. Mesmo assim, a argamassa “A” tem menor resistência à compressão. Com base nesse resultado, quando a temperatura máxima é 23°C , vê-se que o efeito do SP supera o maior consumo de cimento na dosagem. Nos ensaios realizados em 1994, naquela combinação entre o cimento e o SP, a cura normal respondeu surpreendentemente.

No período de 1997, o mesmo desempenho não se observa, tendo em vista que todos os resultados estão muito próximos e que o maior valor na resistência à compressão final está coerente com o maior consumo de cimento, o que é normalmente esperado, considerando-se constantes a relação a/c e a consistência.

Vale lembrar que foram mantidas as mesmas condições e materiais (mesma areia, mesmo aditivo SP e teor utilizado, mesma a/c, mesmo tipo e fabricante do cimento, mesmos regimes de cura) nos dois estudos (1994 e 1997), com apenas a ressalva de que todos os materiais fazem parte de um novo lote e, provavelmente, com algumas alterações químicas. Tais alterações foram comprovadas apenas para o cimento avaliado.

Os resultados parecem confirmar a tese (MEHTA & MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1982) de que as interações entre o cimento e o aditivo são dependentes da temperatura ambiente, da finura e da composição do cimento, especialmente em relação aos teores de C_3A , SO_3 e álcalis, que controlam a evolução da formação da etringita. De acordo com a literatura (RAMACHANDRAN, 1985), nessa interação há uma forte adsorção das moléculas de SP em todas as partículas de cimento, mas preferencialmente nas fases mais reativas de C_3A . A reação entre o sulfato de cálcio e a fase C_3A do clínquer do cimento Portland, que conduz a produtos em forma de agulhas (AFt), é retardada e os produtos da reação são menores, com partículas em forma cúbica. Geralmente, observa-se também que o SP retarda a conversão da etringita (AFt) em monossulfato (AFm).

Outro dado importante é que o SP pode retardar a hidratação das fases C_2S e C_3S . O efeito observado é mais fraco do que com a fase C_3A , mas provavelmente resulta de similar efeito do SP na nucleação e no comportamento de crescimento dos

produtos hidratados (GU et al., 1994). Diz-se que dependendo dos teores de SP e da fase C_3A dos cimentos, a interação entre eles pode resultar em excesso de SP no sistema em processo de hidratação. Isso, por sua vez, pode ser relacionado com resistência à compressão mais baixa, visto que a excessiva adsorção de SP retarda a hidratação dos grãos de alita e belita (RAMACHANDRAN, 1985). O cimento Tipo V (ASTM) com baixo teor de C_3A pode ter uma excessiva adsorção de SP.

Dados experimentais (RAMACHANDRAN, 1985) indicam que os efeitos dos SP na hidratação em sistemas C_3A + gipsita + H_2O são contraditórios, porque a influência do SP depende da relação sólido/água, da quantidade de SP, da massa molecular do SP, da proporção de C_3A /sulfato de cálcio e também da temperatura de cura. O SP utilizado nas avaliações é à base sulfonado-melamina-formaldeído (SMF) e existe evidência de que ele retarda a hidratação de C_3A . De fato, os ensaios de pega do cimento com a presença de SP, realizados nesta pesquisa, confirmaram um pequeno retardo na hidratação.

Estes fatos podem explicar os comportamentos diferentes nos dois períodos (1994 e 1997), em função de interações entre o SP e o cimento Portland, ou melhor entre um mesmo SP e um mesmo cimento, mas com alterações na composição química do cimento entre os períodos. As evidências dessas alterações são significativas, uma vez que a relação C_3A /sulfato de cálcio no cimento Portland CP V ARI Plus em 1994 é igual a 1,25, enquanto que em 1997 é igual a 1,65, representando um aumento de 32% (Tabela 12). É possível que esta variação contribua de algum modo para justificar as mudanças observadas nos resultados obtidos em 1997, o que significa corrigir aquela afirmação anterior feita em função dos resultados obtidos em 1994:

"... um novo benefício aos concretos, devido à aplicação de aditivo SP, é reduzir o consumo de cimento (ex. 10%), manter a consistência e a relação a/c e ainda aumentar a resistência à compressão final do concreto de referência, para uma dada combinação entre cimento e aditivo. Dependendo desta combinação (cimento e aditivo), as variações na temperatura nas idades iniciais podem alterar bastante a evolução da resistência mecânica nas idades mais avançadas".

Portanto, levando em conta que não foi possível reproduzir com os novos lotes de cimento Portland os resultados anteriores (1994), as avaliações microscópicas com essas dosagens (“A” e “B”) tornam-se desnecessárias e impraticáveis. De qualquer forma, acredita-se que os fenômenos estão bem justificados e alicerçados em dados da literatura.

7.3. Caracterização do desempenho mecânico dos concretos

O estudo com as dosagens em concreto (C, D e E1), utilizando cimento Portland CP V ARI Plus, procura estabelecer as contribuições, separadamente, entre o aditivo (SP) e a sílica ativa (SA). A diferença entre as amostras “C” e “D” é a presença de SP no último. No caso da amostra “E1” além da presença de SP tem-se a SA. Adotou-se o uso da SA com teor de 10% em adição à massa de cimento, tendo em vista a sua pequena eficiência em termos de comportamento mecânico. Esta interpretação pode ser confirmada na Figura 22, em que é comparada a evolução da resistência mecânica, sob cura normal, considerando os resultados das três dosagens avaliadas (C, D e E1). Vê-se que há um pequeno ganho de resistência à compressão, em todas as idades, em favor da dosagem com SP e SA (E1), em confronto com a dosagem controle (C). Com base nisto, na hipótese de uso de SA em substituição, mantendo constante o consumo de aglomerante/m³, provavelmente não haverá nenhum ganho de resistência mecânica.

FIGURA 22 - Comparação entre as dosagens C, D e E1 sob cura normal

Ainda na Figura 22, o efeito do aditivo (comparando amostras C e D sob cura normal) não produziu aumento de resistência à compressão, lembrando que não houve interferência da variação de temperatura nas idades iniciais.

Quando estas dosagens são submetidas a ciclos curtos de cura térmica ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), há pequenas mudanças nos resultados (Figura 23). Neste caso, há uma diferença maior no ganho de resistência, a partir dos 7 dias, em favor da dosagem E1 que utiliza o SP e a SA.

Os resultados das amostras submetidas aos ciclos térmicos, destacados nas figuras, tiveram por objetivo avaliar os efeitos à longo prazo. Para este trabalho, os ganhos de resistência mecânica nas idades iniciais são consequência direta da duração dos ciclos térmicos implementados ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), os quais foram ajustados, nesta etapa, considerando os ciclos curtos, apenas para que a resistência à compressão superasse 10MPa. Os resultados de resistência à compressão obtidos (nesta pesquisa) com todas as amostras em concreto estão apresentados no Anexo "F" (Tabelas A6 e A7).

FIGURA 23 - Comparação entre as dosagens C, D e E1 sob cura térmica

A Figura 24 demonstra claramente o ganho de resistência mecânica quando se comparam as duas dosagens C (controle) e E1 (com 1% SP e 10% SA), conforme o tipo de cura implementada. Pode-se ver que a presença da sílica ativa, quando em

FIGURA 25 - Perda de resistência mecânica em idades avançadas, devido à cura térmica para as dosagens C, D e E1

As mesmas observações feitas para as dosagens C, D e E1, que utilizam o cimento CP V ARI Plus valem para as dosagens E2, F e G que utilizam o cimento CP V ARI RS (Figuras 26 e 27), o qual tem em sua composição 30% de escória de alto forno (EAF) em substituição ao cimento. Observa-se que há também o fenômeno da perda da resistência à compressão nas longas idades em função da cura acelerada. Mais uma vez, o pequeno ganho na resistência mecânica da amostra E2 (c/ SP e SA) confirma a baixa eficiência da sílica ativa nesta propriedade, considerando-se a sinergia das duas adições (escória e sílica ativa) presentes na matriz.

FIGURA 26 Comparação entre as dosagens E2, F e G sob cura normal

CP V A R I R S
Concretos 1:3,5:0,45 - Cura Térmica

FIGURA 27 - Comparação entre as dosagens E2, F e G sob cura térmica

Do ponto de vista do desempenho mecânico, avalia-se que não é viável a incorporação da sílica ativa e do aditivo SP em todas as dosagens estudadas, levando em conta a relação custo/benefício. Essa questão demonstra o quanto é importante o aspecto da eficiência da sílica ativa. A considerar que ela custa quatro vezes mais do que o cimento, o ideal para a sua incorporação nas dosagens de concreto de alto desempenho seria utilizá-la na proporção de 1 parte de sílica ativa para cada 3 partes de cimento, desde que se mantenha constante o desempenho mecânico. Pode-se até admitir a situação em que se mantém a mesma a quantidade de material aglomerante.

Considerando o aspecto de durabilidade, deve-se levar em conta os efeitos da reação pozolânica em qualquer das formas de incorporação da sílica ativa no concreto (em adição ou em substituição ao cimento Portland). A redução da quantidade de CH na matriz de cimento Portland é muito desejável para as situações de exposição do concreto a soluções sulfatadas.

A combinação de resultados entre algumas dosagens avaliadas (amostras "C", "E1", "E2" e "F") mostra que é possível compensar totalmente a perda de resistência mecânica nas idades avançadas, devido ao efeito da cura acelerada, pelo uso da adição de SA (amostras E1 e E2). Nota-se que nesta comparação as amostras são diferentes, ou seja, quando há o tratamento térmico (cura térmica com ciclo curto) a presença da adição de sílica ativa é a variável. A Figura 28 destaca essa sugestão, avaliando-se para a idade de 91 dias.

Presença da SA compensando a perda de resistência
devido à cura térmica, relativo à idade de 91 dias

FIGURA 28 - Efeito da adição sílica ativa (SA) compensando a perda de resistência mecânica devido à cura térmica sob ciclos curtos

Levando em conta que o cimento CP V ARI RS já contém 30% de escória de alto forno na sua composição desde a fábrica, a comparação entre as dosagens “F” (sem SA – cura normal) e E2 (com SA – cura térmica) também faz sobressair o efeito da sílica ativa, deixando as resistências iguais. Da mesma forma, sem a presença de escória, (CP V ARI Plus) a comparação entre as amostras “C” (sem SA – cura normal) e “E1” (com SA – cura térmica) mostra que as resistências são iguais, o que significa compensar a perda de resistência que ocorreria em relação à amostra “C” (sem SA – cura térmica). Então, para os dois cimentos avaliados (CP V ARI Plus e CP V ARI RS) a SA pode compensar os prejuízos (f_c) a longo prazo, devido à cura acelerada (cura térmica com ciclo curto).

7.4. Concretos selecionados para representar desempenho mecânico nas avaliações microestruturais

Para facilitar as comparações entre o desempenho mecânico das dosagens e os parâmetros microestruturais avaliados na sequência deste trabalho, é interessante apresentar, de forma resumida, os resultados apenas das dosagens selecionadas Controle (C), Estudo 1 (E1) e Estudo 2 (E2), dentro da lógica estabelecida

anteriormente. Os três concretos são diferenciados conforme vão sendo acrescentadas adições e aditivos às misturas de controle.

Apresentam-se nas Figuras 29, 30 e 31 os resultados para a evolução da resistência mecânica, ao longo do tempo, incluindo aqueles ensaios realizados com uma maior duração dos ciclos térmicos (Tcl). Os ciclos térmicos ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$) de longa duração correspondem a cerca de 12 horas, sem incluir o período de pré-cura, realizada à temperatura ambiente.

FIGURA 29 - Resultados de resistência mecânica na dosagem de Controle (C) utilizando o CP V ARI Plus; $a/c=0,45$

FIGURA 30 - Resultados de resistência mecânica na dosagem do Estudo 1 (E1) utilizando o CP V ARI Plus; $a/c=0,45$; 1% SP; 10% SA

Evolução da resistência à compressão axial do concreto
- amostra do Estudo 2 (escória + sílica ativa + SP)

FIGURA 31 - Resultados de resistência mecânica na dosagem do Estudo 2 (E2) utilizando o CP V ARI RS; $a/c=0,45$; 1% SP; 30% escória, 10% SA)

Nota-se que a maior duração dos ciclos térmicos só não ampliou o fenômeno da perda da resistência mecânica nas amostras de controle “C” (Figura 29), ou seja, naqueles concretos sem adições e aditivo (C-Tcc *versus* C-Tcl).

Com base nesses resultados, confirma-se que quanto maior for a duração dos ciclos térmicos maior é a resistência à compressão imediata. Por outro lado, menor é o ganho dessa resistência em idades posteriores, sendo mais destacado nas amostras com adições (E1 e E2). A menor resistência à compressão final entre todos os resultados é a obtida com a amostra E2-Tcl, quando a cura térmica foi realizada com ciclo longo.

A Figura 32 apresentam de forma mais clara esses resultados nas idades de 7 dias e de 28 dias. Observa-se que o fenômeno da perda de resistência em todas as amostras tende a ser menor na idade maior, quando a cura térmica tem ciclo curto. Pode-se também notar que as amostras do Estudo 1 (E1-Tcc), quando em ciclo curto, têm o melhor desempenho, reduzindo o fenômeno para cerca de 2,5% aos 28 dias. Constata-se o efeito benéfico da SA presente nesta amostra. De acordo com a literatura (SARKAR & AITCIN, 1987), dentro de 28 dias, muitas partículas de sílica ativa são consumidas pela reação pozolânica e, provavelmente, o efeito da pequena duração do ciclo térmico deve ter favorecido na característica do produto hidratado gerado. Geralmente, o produto dessa reação é um tipo de C-S-H (gel rico em sílica) morfologicamente diferente, sendo mais compacto. Certamente, este é o fator que mais contribui para melhorar o desempenho da amostra E1 ao longo do tempo, após a cura térmica com ciclo curto.

A transformação de partículas de sílica dissolvidas em gel rico em sílica, seguido pela formação de C-S-H mais compacto, além de consumir CH também não permite o crescimento livre de grandes cristais de CH em qualquer estágio da hidratação (SARKAR et al., 1990). Esse também é outro fator importante que deve colaborar na melhoria da propriedade de resistência mecânica. As partículas de CH bem cristalizadas, geralmente, visíveis na interface pasta-agregado dos concretos com resistência mais baixas, são conhecidas por afetar negativamente as resistências mecânicas, devido à fratura ao longo dos seus planos de clivagem durante os ensaios à compressão (SARKAR et al., 1990; STRUBLE et al., 1989).

FIGURA 32 - Efeito das adições na perda de resistência à compressão em função da duração dos ciclos térmicos.

Vale lembrar que, os produtos formados na hidratação inicial acelerada (mais rapidamente) dificultam a difusão posterior de íons e a microestrutura resultante é caracterizada por elevada concentração de compostos hidratados ao redor dos grãos de cimento, ou seja, há uma distribuição não uniforme dos produtos de hidratação e conseqüente formação de grandes poros na região "outer", espaços iniciais existentes entre os grãos de cimento (KJELSEN et al., 1990; PATEL et al., 1996; PATEL et al., 1995; SCRIVENER, 1992; SCRIVENER & WIEKER, 1992). Isto afeta a resistência mecânica, porque a relação gel/espaço nos interstícios é menor do que seria no caso de uma hidratação lenta (distribuição uniforme). As áreas menos

resistentes localizadas acabam reduzindo a resistência da pasta e do concreto como um todo.

Essas alterações na microestrutura são consagradas na literatura como as principais justificativas para o fenômeno da perda de resistência devido à cura térmica, comparada à cura normal. Elas são pertinentes como explicação para os resultados obtidos com todas as amostras (C, E1 e E2).

No caso da amostra E1-Tcc, considerando a presença da sílica ativa nas matrizes de cimento Portland, tem-se também mais dois efeitos positivos na microestrutura, quais sejam: pronunciado refinamento da estrutura dos poros e maior homogeneização na distribuição dos hidratos (CAO & DETWILER, 1995). É razoável supor que o efeito da S.A., realmente, compensou em alguma medida o efeito da cura acelerada.

O mesmo não ocorre para a amostra E1, quando o ciclo térmico é longo, em que a perda de resistência à compressão aos 28 dias atinge 14% (E1-Tcl), o que pode significar alguma perturbação maior na microestrutura. A maior duração dos ciclos térmicos neste caso é determinante para o aumento da perda de resistência à compressão.

A justificativa pode até parecer contraditória mas pode estar relacionada a uma específica porosidade (carapaças vazias semelhantes aos grãos de Hadley) presente em matrizes de cimento Portland. Tais carapaças são verdadeiramente um importante modelo para a hidratação do cimento ao longo do tempo. Elas são vistas também em idades mais avançadas e, geralmente, são regulares e fechadas e têm uma forma típica da partícula de cimento original. Considera-se tratar-se de mais um tipo de poro intrínseco à hidratação do cimento, dentre os poros de gel e o capilar (KJELLEN et al., 1996; KJELLEN et al., 1997).

Pesquisas recentes (BENTS & STUTZMAN, 1994; KJELLEN et al., 1997; LI et al., 1996; KJELLEN, 1996) revelam que as misturas que contêm sílica ativa apresentam em idades avançadas maiores percentagens de poros do tipo carapaça vazia. As implicações na propriedade de resistência mecânica por causa da maior ocorrência desse tipo de poro (carapaça vazia) podem basear-se no exame de amostras fraturadas de pasta endurecida de cimento Portland que revela as fissuras passando também ao redor dos grãos de cimento anidro (STRUBLE et al., 1989). A maior presença de carapaças vazias ao redor dos grãos anidros de cimento podem

constituir áreas menos resistentes localizadas que acabam reduzindo a resistência da pasta e do concreto como um todo.

As imagens de MEV revelam que muitos cristais de CH parecem formar-se dentro dessas carapaças vazias já presentes no sistema, confirmando a preferência de formação dessa fase nos vazios (KJELSEN et al., 1997). A maior porosidade do tipo carapaça nas amostras com SA tem sido justificada como resultado da dissolução do CH pela reação pozolânica com a sílica ativa, que deixa aparente as carapaças vazias, e/ou devido à reduzida formação de novos produtos hidratados dentro da periferia do grão de cimento original (BENTS & STUTZMAN, 1994; KJELSEN et al., 1997; KJELSEN, 1996; LI et al., 1996).

De modo similar, a dissolução do CH, via reação pozolânica com a sílica ativa, pode contribuir para formar um caminho conectado na porosidade inerente à zona de interface pasta-agregado, que é reconhecidamente a parte mais fraca no concreto, devido a exsudação interna e a maior concentração de CH nesta região (BENTS & STUTZMAN, 1994).

Com base em dados experimentais (KJELSEN, 1996), confirma-se que as matrizes de cimento Portland com sílica ativa, submetidas à cura térmica, apresentam uma maior porosidade nas carapaças vazias nas idades avançadas, comparando-se à cura normal. A influência da temperatura de cura na distribuição do C-S-H é maior para relações a/c maiores, especialmente na presença de sílica ativa, pois os produtos “outer” podem tornar-se menos permeáveis - baixa porosidade (KJELSEN et al., 1996) e a formação de produtos “inner” parece ser menos favorecida (KJELSEN et al., 1997). A menor formação de produtos “inner” também pode contribuir para a aparência das carapaças vazias nas idades mais avançadas.

A baixa quantidade de CH numa pasta com sílica ativa pode também causar a decomposição do gel de C-S-H. A característica do gel de C-S-H, produzido pela hidratação do cimento, é a alta relação Ca/Si e esse C-S-H é quimicamente estável apenas em solução supersaturada de CH (LI et al., 1996). Na medida em que a sílica ativa reage com CH formando um novo C-S-H com baixa relação Ca/Si, a concentração de CH é gradualmente reduzida e aquele C-S-H, ainda presente com alta relação Ca/Si, torna-se instável e decompõe-se (LI et al., 1996). Desde que essa decomposição aumente a concentração de CH, um novo equilíbrio é alcançado na solução. Quando o C-S-H original decompõe a estrutura da pasta com sílica ativa

pode tornar-se mais porosa (LI et al., 1996). Provavelmente, o local onde esta decomposição ocorre com mais frequência é à borda dos grãos de cimento em hidratação, caracterizando a carapaça vazia e a menor formação de produtos "inner".

Obviamente estes fenômenos são dependentes da relação água/sólidos no concreto, bem como de sua história de cura. É bem conhecido que tanto a reatividade pozolânica da sílica ativa quanto a morfologia dos cristais de CH são funções da temperatura de cura. Levando em conta as amostras E1 (matriz de cimento Portland com presença de SA), pode-se questionar por que a maior perda de resistência ocorre apenas quando o ciclo térmico é mais longo. Poder-se-ia supor que todos os fenômenos, relacionados às carapaças vazias, são mais favorecidos quando a amostra E1 é submetida a uma maior duração dos ciclos térmicos.

No Estudo 2 (Figura 32), com a presença das duas adições, escória de alto forno (30%) e sílica ativa (10%), também há evidências de perturbações até maiores na microestrutura, chegando a perda de resistência à compressão a cerca de 24% (28 dias), no caso de ciclo térmico longo. A repetição desse ensaio, usando essa amostra (E2) com outro lote de cimento, confirmou a perda de resistência à compressão em aproximadamente 22% (28 dias). Neste caso, provavelmente, além das questões relacionadas às carapaças vazias, deve ocorrer a formação de algum produto hidratado, que teoricamente poder ser a hidrogranada, a qual é reconhecidamente na literatura^{2, 3, 4, 5} como responsável por um menor desempenho mecânico.

Conforme já foi discutido, a fase gehlenita hidratada (C_2ASH_3) não se forma em matrizes de cimento com escória quando em cura normal⁶, mas em condições de cura térmica ela transforma-se em hidrogranada⁷, composto de menor resistência que

2 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier a différentes temperatures. In: ICCI, 8th, v. 4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPU SP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

3 SERSALE, R. et al. Microstructure and properties of hydrated cement with different slag content. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPU SP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

4 TEOREANU, I. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPU SP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

5 CELANT, A. et al. The different action mechanism of pozzolanic materials and slags in hydraulic binders. In: ICCI, 5th, v. 4, Tokyo, 1968, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPU SP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

6 SERSALE, R. et al. Microstructure and properties of hydrated cements with different slag content. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPU SP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

7 TEOREANU, I. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPU SP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

contribui para a perda potencial de resistência mecânica com a idade, devido à cura térmica^{8,9}.

A análise de um diagrama de equilíbrio para o sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, sob condições normais de pressão e temperatura, indica que a gehlenita hidratada (alumino-silicatos de cálcio hidratados - C_2ASH_3) e o hidróxido de cálcio (CH) são fases que não devem ocorrer juntas. Em condições de excesso de CH, a gehlenita hidratada (C_2ASH_3) se decompõe em C_4AH_{13} e C-S-H ¹⁰. Na hidratação da escória, se o ativador for uma solução não saturada de CH ou uma solução contendo hidróxido de sódio, há possibilidade de formação da gehlenita hidratada (C_2ASH_3)¹¹.

Na medida em que há a fixação do CH pela reação pozolânica inicial, a própria composição da solução, que numa etapa posterior tenderia a tornar-se não saturada de CH, pode favorecer a formação dos cristais de gehlenita hidratada (C_2ASH_3) juntamente com um C-S-H relativamente menos cálcico¹². Esta situação, certamente, deve ser favorecida quando há sistemas compostos, por exemplo, com cimento Portland + sílica ativa + escória (caso da amostra E2), tendo em vista que a maior parte do CH liberado inicialmente pela hidratação do cimento é imediatamente consumido pela reação pozolânica com a sílica ativa (SARKAR et al., 1990). O alto consumo de CH na reação pozolânica com a sílica ativa traz dificuldades para a escória obter um dos ativadores primários, qual seja a cal, necessária para sua hidratação (SARKAR et al., 1990). É razoável supor que a fase gehlenita hidratada teve condições favoráveis para ocorrer nas amostras E2 (compostas com cimento, escória e sílica ativa) quando em cura normal.

A capacidade de embricamento da gehlenita hidratada (C_2ASH_3), de modo similar ao C-S-H, é característica e supõe-se que ela também tenha alguma

8 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier à différentes températures. In: ICCI, 8th, v. 4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

9 TEOREANU, L. et al. Hydrated phases in slag-water-activator systems. In: ICCI, 7th, v. 2, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995.

10 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

11 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

12 DRON, R. Experimental and theoretical study of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system. In: ICCI, 6th, Moscow, v. 5, 1974, apud ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989.

contribuição no ganho de resistência mecânica juntamente com o desenvolvimento do C-S-H¹³, produzido na hidratação dos cimentos com escória.

Considerando que, sob dadas condições de temperatura, a gehlenita hidratada transforma-se em hidrogranada, essa última somente é formada quando a escória é ativada pelo cimento Portland, desde que os íons Fe³⁺ que participam dessa reação sejam originados da fase ferrita (C₄AF) do clínquer do cimento. As mudanças desfavoráveis na composição das fases hidratadas em sistemas com cimento Portland compostos com teor de escória menor do que 40% (as amostras E2 são compostas com o CP VARI RS que tem apenas 30% de escória em substituição ao cimento) são mais perceptíveis quando o tratamento térmico é em intervalo de 90°C a 95°C¹⁴. Nestas condições forma-se a fase hidrogranada, com baixo teor de SiO₂, que ordena a agregação cristalina com um volume elevado de vazios e contribui para a diminuição da resistência da pasta de cimento endurecido¹⁵. A quantidade de hidrogranada bem como a de CH diminui bastante nas composições contendo mais de 60% de escória¹⁶, pois a quantidade de clínquer é muito menor e, portanto, a da fase ferrita presente também, fazendo com que a quantidade de íons Fe³⁺ para formar a hidrogranada seja também muito menor.

A avaliação da amostra E2 deve considerar que a cura térmica foi realizada com T_{máx}=61°C e, neste caso, poder-se-ia justificar a dificuldade na identificação da fase hidrogranada nos resultados de DRX, TG e MEV (são mais perceptíveis quando o tratamento térmico é em intervalo de 90°C a 95°C¹⁷). Por outro lado, a maior duração dos ciclos térmicos implementados nessa amostra (cerca de 12 horas) poderia sugerir o favorecimento para a formação da hidrogranada, apesar da temperatura mais baixa durante o regime de cura. De fato, nenhum dos ensaios microestruturais confirmam a presença dessa fase nas amostras avaliadas.

13 DRON, R. Experimental and theoretical study of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. In: ICCI, 6th, Moscow, v.5, 1974, apud ZAMPERI, V. A.

Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado - São Paulo, Instituto de Geociências, 1989

14 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier a différentes temperatures. In: ICCI, 8th, v.4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

15 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier a différentes temperatures. In: ICCI, 8th, v.4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

16 CELANI, A. et al. The different action mechanism of pozzolanic materials and slags in hydraulic binders. In: ICCI, 5th, v.4, Tokyo, 1968, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

17 MIRONOV, S. A. et al. Hydration des ciments de laitier a différentes temperatures. In: ICCI, 8th, v.4, Paris, 1980, apud CAMARINI, G. Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas a cura térmica. Tese de Doutorado - EPUSP - PCC, 252p. São Paulo, 1995

As amostras de Controle "C" (Figura 32) não apresentam praticamente nenhuma variação na perda de resistência associada aos dois ciclos térmicos (curto e longo), na idade de 28 dias. A mesma perda (cerca de 10%) em relação à cura normal ocorre independente da duração dos ciclos térmicos.

Com base nos resultados, pode-se concluir que a maior perda de resistência está relacionada com a presença de ambas as adições (escória e SA), o que infunde uma preocupação ao utilizá-las, quando tratar-se de elevações de temperatura ($T_{\text{máx}}=60^{\circ}\text{C}$) nas idades iniciais, por longos períodos, sobretudo para composições com baixo teor de escória (30%).

A interpretação desses dados leva a crer que as menores interferências no processo de cura, associados a ciclos térmicos mais curtos e com temperaturas mais baixas, são interessantes ao objetivo de minimizar as modificações no desempenho mecânico a longo prazo.

Na sequência, apresentam-se todos os resultados dos ensaios, realizados nas pastas correspondentes a esses concretos, que investigam os parâmetros microestruturais. O objetivo é correlacioná-los com os fenômenos aqui destacados (desempenho mecânico), sempre fazendo a comparação entre as amostras de Controle (C), Estudo 1 (E1) e Estudo 2 (E2). No caso dos ensaios de MEV são apresentados também alguns resultados, utilizando amostras fraturadas em concreto.

7.5. Difração de raio - X

A identificação das fases presentes no cimento anidro, permitida pelo uso da técnica DRX, pode ser vista no exemplo apresentado na Figura 33. Para o melhor entendimento, apresenta-se no Quadro VIII a legenda das fases identificadas nos difratogramas, de acordo com a condição anidra e hidratada.

QUADRO VIII - Legenda adotada para as fases identificadas nos difratogramas em pastas de cimento Portland

Condição anidra		Condição hidratada	
Ali	Alita	P	Portlandita
Bel	Belita	A _{1,3}	Aluminato de cálcio C ₃ AH _{1,3}
Fer	Ferrita	F	Ferrita anidra
Alu	Aluminato	A	Aluminato anidro
Gip	Gipsita	S	Silicato anidro
CC	Calcita	C	Calcita
Q	Quartzo	H	Hidrogranada (difícil identificação)
D	Dolomita	E	Etringita
		GH	Gehlenita hidratada
		M _{1,2}	Monossulfato (12H ₂ O)
		CA	Carboaluminato (na presença de carbonato)
		obs:	o Gel de C-S-H é representado pelo "halo" amorfo 28° e 34° 2θ)

FIGURA 33- Difratograma para o CP V ARI Plus na condição anidra

A identificação das fases está perfeitamente de acordo com os dados da literatura e com a composição do cimento, previamente conhecida a partir da análise química. Nota-se a presença da calcita e gipsita, resultantes das adições (filer calcário e gipsita), durante a fabricação deste cimento.

Os ensaios de DRX realizados com as pastas correspondentes a cada dosagem de concreto são apresentados conforme os três grupos: Controle (C). Estudo I(E1) e

Estudo 2 (E2), sempre levando em conta os três ciclos de cura implementados neste trabalho – cura normal (N), cura térmica com ciclo curto (Tcc) e cura térmica com ciclo longo (Tcl).

Observa-se em todos os difratogramas que, enquanto as raia correspondentes às fases anidras tendem a reduzir, há o surgimento e crescimento das raia referentes aos compostos hidratados, sendo que este balanço evolui com o passar do tempo. Leva-se em consideração a velocidade de hidratação das fases presentes no cimento Portland que são variáveis, sendo reconhecidamente mais rápidas a Alita e o Aluminato.

7.5.1. Análise DRX nas amostras de Controle

Os difratogramas apresentados nas Figuras 34, 35 e 36 são referentes à pasta de Controle sob cura normal (C-N), sob cura térmica ciclo curto (C-Tcc) e sob cura térmica ciclo longo (C-Tcl), respectivamente. Na cura normal (Figura 34), percebe-se claramente a evolução da hidratação com o tempo, sendo evidentes velocidades diferentes para as várias fases. O difratograma é dominado pelos picos de CH (P) que aumentam com a idade, sendo este o mais fácil em identificar. Pode-se ver que alguns picos da fase silicato (S=Alita) desaparecem completamente aos 28 dias. O halo amorfo correspondente ao C-S-H (entre 28° e $34^\circ 2\theta$) também aumenta um pouco entre 1 dia e 28 dias, confirmando o progresso da hidratação.

Com respeito à AFm (M_{16}), vê-se o pico característico ($17,3^\circ 2\theta$) muito discretamente, quase inalterado entre 1 dia e 28 dias. Este mesmo comportamento é observado para AFt e a identificação do AFm (M_{12}) é bastante difícil. Pode-se ainda perceber a presença do carboaluminato (CA = $11,6^\circ 2\theta$) na idade de 28 dias em função da presença de calcita no cimento anidro (fenômeno fundamentado na literatura), ao mesmo tempo em que desaparece o pico característico da A_{13} ($10,98^\circ 2\theta$). Acredita-se que o aparecimento de CA, seja devido à carbonatação de A_{13} , em função da presença de calcita no cimento. Os picos referentes à calcita permanecem constantes em todas as idades, o que é lógico e esperado devido à presença de “filer” calcário no cimento anidro. Com base no fato de que os picos de calcita permanecem constantes e semelhantes aos encontrados no cimento anidro, acredita-se que os

cuidados na preparação das amostras durante os ensaios foram eficientes para minimizar os efeitos da carbonatação da portlandita.

Quanto a evolução da hidratação com o tempo, o domínio pelos picos de CH, a velocidade de hidratação das diferentes fases, o desaparecimento de alguns picos da fase silicato e aluminato (A_{13}) e a presença do carboaluminato (CA) na idade de 28 dias, valem os mesmos comentários ao tratar-se da cura normal e da cura térmica (Figuras 34 e 35). Notam-se diferenças significativas na intensidade dos picos correspondentes aos hidratados e anidros, quando se comparam os resultados dos ensaios realizados imediatamente, após os dois ciclos térmicos (Tcch e Tclh). De fato, isto é esperado pois o ciclo térmico longo acelerou bastante a hidratação, alterando a intensidade dos picos, tanto para fases anidras quanto para fases hidratadas (Figura 36). Nos 28 dias, não existem grandes diferenças nas proporções entre os picos para os três ciclos de cura.

A taxa de hidratação entre as idades iniciais e 28 dias pode ser avaliada, comparando o aumento dos picos hidratados ou a redução dos picos anidros nas diversas condições de ensaios. A cura térmica com ciclo longo (Tcl) reduz bastante essa taxa de hidratação, pois há pequena diferença entre os difratogramas nas idades inicial e 28 dias (Figura 36).

As fases AFm e AFt são muito difíceis de identificar, dada a pequena quantidade nas amostras. A análise química dos cimentos já indicou o baixo potencial para a formação da etringita (primária). Vê-se também que não há aumento dos picos que correspondem a essas fases, entre 1 dia e 28 dias, em nenhum dos casos avaliados. Este fato confirma os dados da literatura, visto que para ciclo térmico com $T_{\min}=61^{\circ}\text{C}$ não é comum ocorrer mudanças na formação e no desaparecimento das fases aluminatos hidratados (AFt e AFm). Portanto, não há também evidência para a formação da AFt secundária.

A identificação por DRX das fases (AFt e AFm) pode ser dificultada também devido às modificações na estrutura dos cristais durante a preparação da amostra. A secagem e a moagem da amostra podem modificar a estrutura do cristal e alterar os valores de 2θ no DRX. Tais modificações podem também ser introduzidas, tendo em vista o tipo de cimento usado (em função do teor de C_3A), a dosagem estudada e as condições de cura. Por exemplo, a secagem com temperaturas entre 90°C e 100°C ou a excessiva trituração (moagem) da amostra podem indicar picos de intensidades

altas na fase AFm entre 11° e 12° 2θ . A temperatura elevada de cura é suficiente para alterar mais ainda a estrutura desses hidratos (PATEL et al., 1996).

Outra questão importante é que a formação de AFt dentro do gel de C-S-H provavelmente é bem microcristalina, talvez pobremente ordenada e com baixa ou variável quantidade de água. Em tais circunstâncias esta AFt pode não ser detectável através do DRX (SCRIVENER & LEWIS, 1997).

2θ Cu K α

FIGURA34 - Difratoograma para amostra de Controle em cura normal

FIGURA 36 - Difratoograma para amostra de Controle após cura térmica com ciclo longo

7.5.2. Análise DRX nas amostras do Estudo 1

A análise das amostras do Estudo 1 (E1) pode ser vista a partir das Figuras 37, 38 e 39, onde são identificadas as mesmas fases presentes nas amostras de controle (C).

Sabe-se que a sílica ativa pode contribuir para uma formação maior de AFt primária (SHAYAN et al., 1993). Este fenômeno, de certa forma, torna a sílica ativa eficiente no controle da formação da AFt secundária. A maior formação de AFt primária nas idades iniciais previne os efeitos da temperatura na dissolução desse produto da hidratação, uma vez que é a partir da destruição da AFt primária a temperaturas elevadas nas idades iniciais que a AFt secundária poderá ocorrer nas idades mais avançadas. Mesmo levando em conta esse aspecto nas amostras do Estudo 1 (E1), percebe-se que não há evidência da maior formação da AFt primária, nem tão pouco da AFt secundária, pois os picos característicos praticamente não aparecem e têm pouca variação até 28 dias.

Com relação à taxa de hidratação, valem os mesmos comentários feitos para as amostras de Controle (C), ressaltando que no Estudo 1 (E1) essa taxa parece ser bem menor, o que é coerente com a menor velocidade da reação pozolânica ($SA+CH=CSH$). De qualquer forma, percebe-se a menor intensidade dos picos de CH (P) quando se compara com a amostra de Controle (C), o que confirma o efeito da reação pozolânica.

FIGURA 37 - Difratograma para amostra do Estudo 1 em cura normal

2θ Cu Kα

FIGURA 38 - Difratoograma para amostra do Estudo 1 após cura térmica com ciclo curto

7.5.3. Análise DRX nas amostras do Estudo 2

Comparando aos difratogramas anteriores e considerando as idades iniciais e a idade de 28 dias, observa-se claramente a menor velocidade de hidratação nas amostras do Estudo 2 (E2), fato já esperado, levando em conta que nessa dosagem tem-se 30% de escória, além de 10% de SA. A menor velocidade de hidratação dessas adições é comprovada pela menor velocidade com que os picos das fases anidras reduzem ao longo do tempo e, por outro lado, as fases hidratadas aumentam mais lentamente. O halo amorfo entre 28° e 34° (2θ) é mais realçado na amostra do Estudo 2 (E2), em função da presença das adições, bem como do resultado da reação pozolânica (formação de uma maior quantidade de C-S-H, tornando os picos de CH menos intensos). Os dados de TG (apresentados mais adiante) também confirmam o efeito dessa reação pozolânica, quando são confrontados resultados entre todas as amostras (Controle, Estudo 1 e Estudo 2).

Os resultados das amostras do Estudo 2 (E2), submetidas à cura térmica com ciclo longo, mostram pouca diferença entre os picos de todas as fases nas duas idades avaliadas (imediato após o ciclo térmico e 28 dias). Este fato evidencia uma taxa menor de hidratação no intervalo de tempo considerado, confirmando de certa forma a tese de que, quanto mais acelerar a hidratação nas idades iniciais, mais cria-se dificuldade para a hidratação posterior. O mesmo pode ser observado nos ensaios de TG e MEV.

A comparação dos resultados de todas as amostras permite observar as mesmas fases em todas as pastas, independente do tipo de cura e da duração dos ciclos térmicos. O efeito “filer”, pela presença de sílica ativa no Estudo 1 (E1), parece influenciar, aumentando ligeiramente a velocidade de hidratação inicial, em cura normal dessa pasta, em relação às outras.

FIGURA 41 - Difractograma para amostra do Estudo 2 após cura térmica com ciclo curto

No que se refere às presenças das fases AFt e AFm, para todas as idades, não é possível estabelecer uma relação entre as amostras, em razão das pequenas diferenças nas intensidades correspondentes. Em todos os casos implementados não há evidência de formação de AFt secundária. Quando há algum pico identificado, como AFt, este não tem variação desde as idades iniciais. Quanto ao fenômeno da perda de resistência mecânica, devido à cura acelerada, constatado nas análises anteriores, não é possível relacioná-lo com formação de AFtS, considerando os resultados de DRX e os materiais utilizados nesta pesquisa.

Também não foi possível a identificação da fase hidrogranada, pois os seus picos são sobrepostos aos da portlandita e dos silicatos anidros. De acordo com a literatura, a identificação da fase hidrogranada é realmente dificultada pela superposição dos seus picos com os de outras fases, mas sua presença pode estar relacionada a alguns fatores, que podem ser complementares:

- 1- quando a ativação da escória é pelo cimento Portland (GLASSER, 1991);
- 2- quando a cura térmica é feita em temperaturas acima de 80°C (TAYLOR, 1992);
- 3- quando o teor de escória é <40% na matriz de cimento Portland¹⁸

Com exceção ao valor da temperatura da cura térmica (acima de 80°C - TAYLOR, 1992) que favorece a formação da fase hidrogranada, o caso da amostra E2 é pertinente com os outros dois fatores apresentados. Talvez a maior duração do ciclo térmico com $T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$ (cerca de 12 horas), adotado nesta pesquisa, seja também um fator a ser considerado no favorecimento para a formação dessa fase.

Sabe-se que a fase hidrogranada é resultado da substituição de íons Al^{3+} por íons Fe^{3+} na formação de algumas fases hidratadas. Os indícios para a formação da fase hidrogranada nas amostras do Estudo 2 (E2-Tcl), quando submetidas à cura térmica com ciclo longo, estão baseados apenas nos resultados de resistência mecânica (é a maior perda de resistência mecânica nas idades finais devido a cura térmica), apesar de a cura térmica ter sido realizada com temperatura mais baixa ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$). Na verdade, a temperatura de cura é mais baixa (menor do que 80°C), mas a maior duração dos ciclos térmicos (cerca de 12 horas) pode permitir uma

migração maior dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} , a partir dos locais das fases anidras, para atingir os produtos durante a hidratação acelerada.

Deve-se lembrar que produtos “inner” de amostras de pasta de cimento curadas a 5°C parecem ter uma maior relação (Al+Fe)/Ca se comparado aos produtos “outer”, em contraste com amostras curadas à 50°C (KJELSEN et al., 1996). Esse fato, considerando a cura à temperatura de 5°C, indica que os íons Al^{3+} e Fe^{3+} migram menos a partir dos locais das fases anidras, para atingir os produtos “outer”. Significa também que a migração desses íons é mais rápida quando a temperatura de cura é mais alta.

A discussão sobre a formação da hidrogranada realizada no estudo teórico, baseado em dados de estudiosos (item 5.4.2), sugere dois mecanismos em função da presença da escória na matriz. Acredita-se que o mecanismo em questão (amostra E2) seja aquele a partir da transformação da gehlenita hidratada em hidrogranada.

A identificação da gehlenita hidratada (GH) foi também dificultada pela superposição de seu pico com o pico da fase dolomita (D) $31^{\circ}2\theta$. A fase dolomita aparece em todas as amostras, inclusive nos cimentos anidros. Acredita-se que a quantidade de dolomita seja muito pequena, tendo em vista a análise química dos cimentos e do próprio calcário (baixo teor de Mg - vide Anexos A e E), utilizado como matéria prima na fabricação dos cimentos. O DRX realizado na amostra de gipsita que é adicionada ao clínquer na fabricação dos cimentos avaliados também indicou pouca quantidade de dolomita.

FIGURA 43 - Resultado de DRX realizado na amostra de gipsita presente nos cimentos avaliados (D = dolomita)

Com relação ao comportamento da portlandita, pode-se acompanhar melhor a partir da Figura 44a, 44b e 44c. As raia do CH (P) aumentam entre as idades iniciais e 28 dias nas amostras de Controle (C) submetidas às curas normal e térmica com ciclo curto, o que traduz a evolução da hidratação (Figuras 44a e 44b). Nessa figura, também é possível confirmar a maior formação de CH devido à cura térmica. Quando essa amostra (C) é submetida ao ciclo térmico longo (Figura 44c), uma pequena redução do pico de CH (P) pode significar a carbonatação da amostra durante o ensaio (preparação da amostra).

No caso das amostras utilizadas no Estudo 1 e no Estudo 2 (ambas com presença de adições), submetidas à cura normal (Figura 44a), as raia da portlandita tendem a uma estabilidade, sendo também interpretado como resultado da evolução da hidratação, haja vista que se deve considerar o efeito da reação pozolânica durante esse tempo de hidratação. Na medida em que é gerado o CH, ele é consumido pela reação pozolânica, havendo um balanço no resultado final. Deve-se destacar que o efeito da reação pozolânica faz com que as raia de CH sejam sempre menores nas idades mais avançadas (28 dias), para todos os regimes de cura implementados (Figura 44a, 44b e 44c), comparando as amostras C com as E1 e E2.

A amostra E1, quando submetida à cura térmica com ciclo curto (Figura 44b), apresenta um pequeno aumento no pico de CH, apesar da presença da adição SA.

Neste caso, o efeito pozolânico não foi suficiente para compensar a maior quantidade CH gerada, em consequência da cura térmica.

Especificamente no caso da cura térmica com ciclo longo (Figura 44c), todas as amostras, exceto as de Controle, indicam que quase não há variação nos picos de CH (P), entre idades iniciais e finais, confirmando a dificuldade no progresso da hidratação.

De qualquer modo, torna-se evidente a menor interferência nos resultados, quando se comparam cura normal e cura térmica com ciclo curto. Isto requer uma aplicação da cura acelerada, ajustada para ganho de resistências mecânicas suficientes apenas para desmoldagens rápidas ($>10\text{MPa}$ para pré-moldados leves). A utilização de cimentos de alta resistência inicial (CP V ARI) contribui para conciliar as duas coisas.

Altura do pico de CH em DRX
(18,3° 2θ) -
cura normal

a)

Altura do pico de CH em DRX
(18,3° 2θ) -
cura térmica ciclo curto

b)

Altura do pico de CH em DRX
(18,3° 2θ) -
cura térmica ciclo longo

c)

FIGURA 44 - Intensidade do pico principal da portlandita (CH) nas amostras de Controle, Estudo 1 e Estudo 2, em função dos regimes de cura. a) cura normal; b) cura térmica com ciclo curto; c) cura térmica com ciclo longo.

7.6. Termogravimetria

Os resultados do ensaio de termogravimetria (TG) estão apresentados em forma de derivada (DTG), pois permite uma melhor visualização dos fenômenos ocorridos (perda de massa das amostras) em várias faixas de temperatura. Essa melhor visualização é percebida no exemplo da Figura 45 que compara as duas curvas TG e DTG para uma mesma amostra.

FIGURA 45 - Exemplo mostrando as curvas TG e DTG

Apresenta-se ainda um resumo na Tabela 13 dos valores calculados e corrigidos de acordo com cada faixa de temperatura, conforme a identificação da substância que reage, em função da perda de água combinada (esta água está sempre referida como água não evaporável). Os valores corrigidos levam em conta basicamente dois aspectos:

1. os cálculos referentes à perda de massa em cada faixa de temperatura consideram base seca, tendo em vista que o total de água combinada não deve incluir o teor de água livre, ainda presente nas amostras, por deficiência de secagem na preparação para o ensaio;

2. o teor de CO_2 (perda de massa na faixa de temperatura entre 500°C e 900°C) presente em cada amostra provém da dissociação térmica dos compostos calcita (carbonato de cálcio) e dolomita. Deste total, considera-se uma parte devido ao filer calcário adicionado ao cimento anidro na fábrica que, pela análise química, são valores já conhecidos (para o CP V ARI Plus este teor é 2,21% e para o CP V ARI RS é 2,15%). A outra parte é devido à carbonatação, principalmente, da portlandita (CH). A parte correspondente à carbonatação do CH é calculada fazendo-se a diferença entre CO_2 da amostra obtida por TG e o CO_2 presente no cimento anidro obtido na análise química. Na sequência, faz-se a conversão dessa diferença de CO_2 para a perda de massa na faixa de temperatura entre 370°C e 500°C , corrigindo com boa aproximação o teor real de CH presente em cada amostra. Considerando que a presença de dolomita é no cimento anidro, a parcela do teor de CO_2 devido ao filer calcário que já é conhecido na análise química dos cimentos inclui também a dissociação térmica da dolomita e, portanto, não invalida os cálculos.

7.6.1. Análise TG nas amostras de Controle

A evolução da hidratação pode ser constatada em função do aumento nas quantidades de outros produtos hidratados (OPH) e hidróxido de cálcio (CH), a partir das idades iniciais até 28 dias (Figuras 46, 47, 48 e 49). Por outro lado, de acordo com as proporções relativas entre OPH (a maioria é C-S-H) e CH (Tabela 13), vê-se que os valores evoluem contrariamente. Enquanto para o OPH aumentam com o passar do tempo, para o CH os valores são sempre maiores nas primeiras idades, reduzindo-se com o progresso da hidratação. Deduz-se assim que o volume relativo de CH gerado tende a diminuir ao longo do tempo de hidratação, até um limite de cerca de 20% em relação ao volume total de sólidos na pasta de cimento Portland hidratada, o que está de acordo com a teoria. Os outros produtos hidratados (OHP) têm comportamento contrário, fato creditado à maior formação de C-S-H nas idades avançadas.

TABELA 13 - Resumo de resultados de TG corrigidos com todas as amostras

Controle

	Perda de massa (%) nas faixas de temperatura				Grau de hidratação	Proporções relativas	
	T < 80	80 < T < 436	436 < T < 500	Total *			
	°C	°C	°C				
	H ₂ O livre	H ₂ O de OPH	H ₂ O do CH			%OPH	%CH
C-N1	0,89	4,01	3,21	7,22	36,1	56	44
C-N28	3,16	8,67	4,86	13,53	67,7	64	36
C-Teeh	1,81	3,46	2,26	5,72	28,6	60	40
C-Tee1	1,41	4,09	3,49	7,58	37,9	54	46
C-Tee28	2,66	8,52	4,88	13,4	67,0	64	36
C-Tel28	2,79	11,52	5,31	16,83	84,2	68	32

Estudo 1

	Perda de massa (%) nas faixas de temperatura				Grau de hidratação	Proporções relativas	
	T < 80	80 < T < 436	436 < T < 500	Total *			
	°C	°C	°C				
	H ₂ O livre	H ₂ O de OPH	H ₂ O do CH			%OPH	%CH
E1-N1	1,95	5,05	2,56	7,61	38,1	66	34
E1-N28	4,39	8,18	3,35	11,53	57,7	71	29
E1-Teeh	1,89	4,70	1,83	6,53	32,7	72	28
E1-Tee1	2,59	5,84	2,58	8,42	42,1	69	31
E1-Tee28	4,47	8,91	3,37	12,28	61,4	73	27
E1-Tel28	2,83	9,73	4,52	14,55	72,8	67	33

Estudo 2

	Perda de massa (%) nas faixas de temperatura				Grau de hidratação	Proporções relativas	
	T < 80	80 < T < 436	436 < T < 500	Total *			
	°C	°C	°C				
	H ₂ O livre	H ₂ O de OPH	H ₂ O do CH			%OPH	%CH
E2-N1	1,68	5,01	2,46	7,47	37,4	67	33
E2-N28	4,04	9,01	2,93	11,94	59,7	75	25
E2-Teeh	1,92	5,18	2,28	7,46	37,3	69	31
E2-Tee1	2,72	6,92	2,53	9,45	47,3	73	27
E2-Tee28	2,67	9,94	2,79	12,73	63,7	78	22
E2-Tel28	3,25	9,85	2,37	12,22	61,1	81	19

obs.: * soma de OPH e CH

água quimicamente combinada (AC) = 20% (para uma pasta completamente hidratada)

grau de hidratação = $[(OPH + CH)/20] \times 100$

até 80°C = água livre;

80°C a 436°C = água dos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos (outros hidratados);

436°C a 500°C = água da portlandita

FIGURA 46 - Grau de hifratação em função dos resultados de TG em todos os regimes de cura

FIGURA 47 - DTG para amostra de Controle em cura normal

FIGURA 48 - DTG para amostra de Controle após cura térmica com ciclo curto

A comparação entre os dois ciclos de cura térmica (curto e longo) na idade de 28 dias, considerando a amostra de Controle (C), revela que aumenta bastante a quantidade de OPH referente ao o ciclo longo (Figura 48 X Figura 49). De fato, isto resulta no maior grau de hidratação (84,2%) entre todas as amostras (Tabela 13), nessa idade, devido ao ciclo térmico longo, sugerindo que, apesar deste ciclo, (cerca de 15 horas) não se criaram barreiras significativas ao progresso da hidratação na amostra de Controle (C).

É importante considerar os correspondentes graus de hidratação das amostras, quando se faz comparações. Por exemplo, a Tabela 13 mostra que nem sempre a mesma idade (28 dias) das amostras correspondem ao mesmo grau de hidratação (C-N28, C-Tcc28 e C-Tcl28 têm grau de hidratação 67,7%, 67% e 84,2%, respectivamente). A coluna de proporção relativa revela o CH com valores iguais para C-N28 (CH=36%) e C-Tcc28 (CH=36%), para praticamente a mesma idade e mesmo grau de hidratação. Levando em conta esses aspectos, pode-se dizer que o ciclo térmico de curta duração não favoreceu a maior formação de CH, ou melhor, interferiu pouco no processo de cura inicial.

No caso do ciclo térmico longo (C-Tcl28), se o grau de hidratação à idade de 28 dias é muito maior (84%), é natural esperar uma menor proporção relativa de CH (ele diminui com o progresso da hidratação). Torna-se difícil comparar os valores de CH (32%), a menos que se imagine esta amostra (C-Tcl28) com um grau de hidratação de 67%, portanto, igual às outras amostras (C-N28 e C-Tcc28). Provavelmente, ter-se-ia uma maior proporção relativa de CH (>36%), o que confirmaria o favorecimento da cura térmica numa maior formação de CH, associado apenas a ciclos de longa duração.

Em todos os casos, a quantidade de CO₂ proveniente da dissociação térmica no intervalo entre 500°C e 900°C é superior ao teor de CO₂ presente no cimento anidro (em função da presença de carbonato de cálcio e da dolomita), indicando que ocorreu alguma carbonatação na pasta hidratada.

Se a propriedade adesiva da pasta está relacionada com a presença de C-S-H, teoricamente pode fazer-se a associação de que quanto maior a quantidade de OPH, que inclui o C-S-H (deve ser maioria, já que os outros produtos hidratados correspondem no máximo a 15% do volume total de sólidos da pasta completamente

hidratada), maior é a resistência mecânica. A comparação entre as amostras C-N28 e C-Tcc28 (idade 28 dias), que têm o mesmo grau de hidratação, confirma esta tese, ou seja, a maior quantidade de OPH (Tabela 13: C-N28=8,67% e C-Tcc28=8,52%) está para a maior resistência mecânica que coincide com a cura normal. Esta reflexão é perfeitamente coerente com os resultados obtidos, tendo em vista a perda de resistência mecânica em cura térmica, comparado à cura normal na idade de 28 dias.

7.6.2. Análise TG nas amostras do Estudo 1

A discussão sobre o progresso da hidratação nas amostras do Estudo 1 (E1) deve considerar o efeito da reação pozolânica que tende a diminuir a velocidade da hidratação (reação mais lenta devido a presença de SA no Estudo 1). A amostra E1 na idade de 28 dias tem grau de hidratação menor (Figura 46) comparado à de Controle (C). Percebe-se também o efeito filler da SA, acelerando a hidratação inicial (Figura 46 - E1-N1 > C-N1). As micropartículas de SA servem como pontos de nucleação, acelerando o processo de dissolução-precipitação dos hidratos que caracteriza o mecanismo de hidratação inicial.

Os efeitos da reação pozolânica, consumindo o CH e gerando C-S-H, são mais fáceis de visualizar quando se comparam resultados das proporções relativas entre OPH e CH, nas amostras de Controle e Estudo 1, considerando todos os regimes de cura (Tabela 13).

Semelhante às amostras de Controle, a comparação feita entre todos os regimes de cura, aplicados às amostras do Estudo 1, permitem observar que, mais uma vez, o ciclo térmico de longa duração aumentou bastante o grau de hidratação, na idade de 28 dias (E1-Tcl28=72,8%, E1-Tcc28=61,4% e E1-N28=57,7%). Comparando apenas os ciclos térmicos (E1-Tcc28 e E1-Tcl28), confirma-se a formação de uma maior proporção relativa de CH para E1-Tcl28 (CH=33%) comparado a E1-Tcc28 (CH=27%). O maior grau de hidratação para E1-Tcl28 (72,8%), neste caso, não foi suficiente para reduzir as proporções relativas de CH, principalmente levando-se em conta a reação pozolânica presente neste sistema. Neste caso, fica confirmado o favorecimento da cura térmica para a formação de CH. Deve-se ressaltar que esse comportamento está relacionado a ciclos térmicos de longa duração.

Enquanto a contribuição do C-S-H é muito boa para a resistência mecânica, a presença de CH é responsável por afetá-la negativamente. As partículas de CH bem cristalizadas, geralmente, visíveis na interface pasta-agregado dos concretos com resistência mais baixas, são conhecidas por interferir negativamente nas resistências mecânicas, devido à fratura ao longo dos seus planos de clivagem durante os ensaios à compressão (SARKAR et al., 1990). Então, a proporção relativa entre esses dois produtos da hidratação do cimento Portland (são a maioria) podem ter implicações diretas na resistência à compressão dos concretos.

Os dados discutidos referentes à maior formação de CH na amostra E1-Tcl28 podem ser relacionados com os resultados (f_c), observados na mesma amostra (Estudo 1), que revelam um crescimento de 2,5% para 14% (Figura 32) no fenômeno da perda de resistência mecânica, associado ao aumento na duração do ciclo térmico.

Pode-se afirmar também que há uma maior extensão da reação pozolânica devido a cura térmica, pois essa reação é ativada pela temperatura. Nesta avaliação, deve-se levar em conta um balanço entre a maior formação de CH e seu consumo pela reação pozolânica, produzindo maior quantidade de outros hidratados, em que a maioria é o C-S-H.

FIGURA 50 - DTG para amostra do Estudo 1 em cura normal

FIGURA 51 - DTG para amostra do Estudo 1 após cura térmica com ciclo curto

FIGURA 52 - DTG para amostra do Estudo 1 após cura térmica com ciclo longo

7.6.3. Análise TG nas amostras do Estudo 2

As amostras do Estudo 2 (E2), apesar da presença da escória, não apresentam perda de massa nos resultados de TG, relacionada à desidratação dos compostos de magnésio. Acredita-se que o baixo teor de escória presente nessas matrizes (apenas 30%) justifique este resultado. Por outro lado, a presença de dolomita é confirmada devido à perda de massa que ocorre próximo à descarbonatação da calcita (entre 600°C e 700°C). Na verdade, esse fenômeno foi observado em todas as amostras (Controle, Estudo 1 e Estudo 2). Isso sugere que a dolomita está presente no filer calcário e gipsita (materiais adicionados na fabricação dos cimentos), conforme o que foi discutido anteriormente. A dissociação térmica da dolomita já foi considerada na parcela do teor de CO₂ presente no cimento anidro.

O Estudo 2 mostra um maior atraso na velocidade da hidratação, tendo em vista a presença da escória além da SA. Na verdade, o grau de hidratação à idade de 28 dias, tanto na cura normal quanto na cura térmica é menor em relação às amostras de Controle (Figura 46).

De acordo com a literatura (ASAGA et al., 1992), espera-se um menor grau de hidratação nas idades avançadas das amostras, quando elas são submetidas à cura térmica. Sobre essa questão, tem-se justificado o fenômeno como consequência de um encapsulamento dos grãos anidros de clínquer durante os ciclos térmicos, o qual dificulta o processo de hidratação posterior (ASAGA et al., 1992). Na hidratação acelerada (ex.: cura térmica), os produtos formados, inicialmente mais rápido, irão dificultar a difusão posterior de íons e a microestrutura resultante é caracterizada por elevada concentração de compostos hidratados ao redor do cimento, e por consequente formação de grandes poros na região "outer" (KJELSEN et al., 1990; PATEL et al., 1995; PATEL et al., 1996; SCRIVENER, 1992; SCRIVENER & WIEKER, 1992). Este fenômeno acaba refletindo em um menor ganho de resistência mecânica ao longo do tempo, em função de uma cura térmica implementada nas idades iniciais. A propósito, sobre esse menor ganho de resistência mecânica ao longo do tempo, associada à cura térmica, concorre também uma maior porosidade e uma formação de produtos hidratados com menor desempenho mecânico.

Os resultados sobre o grau de hidratação relativo à idade de 28 dias referente a amostra E2 mostram que é praticamente igual nos três regimes de cura ($E2-N28=59,7\%$; $E2-Tcc28=63,7\%$ e $E2-Tcl28=61,1\%$). Considerando todos os regimes de cura térmica (ciclos curto e longo) em todas as amostras (C, E1 e E2), elas têm graus de hidratação sempre superiores àqueles obtidos em cura normal. Levando em conta esses dados, não se confirma a hipótese de encapsulamento dos grãos anidros de clínquer durante os ciclos térmicos, que dificultaria o processo de hidratação posterior.

Com respeito ao balanço entre a proporção relativa de OPH e CH, a Tabela 13 indica valores de 81% e 19%, respectivamente, para a amostra E2-Tcl28. Houve sensível redução na proporção relativa de CH e aumento na proporção relativa de OPH, em relação às amostras de Controle (C-Tcl28) e Estudo 1 (E1-Tcl28), considerando a mesma idade de 28 dias. Com base no resultado da amostra E2-Tcl28, há evidências de uma maior formação de C-S-H que têm origens diferentes: da hidratação do cimento Portland, da reação pozolânica entre o CH e a sílica ativa e, finalmente, da reação entre CH e escória. Se o volume de C-S-H gerado fosse maior para E2-Tcl28, poderia esperar-se resistências maiores à compressão, mas esse não foi o caso. Pelo contrário, a resistência à compressão nessa amostra E2-Tcl28 (28 dias) é a menor entre todos os resultados obtidos com as outras amostras, considerando a mesma idade.

Estes valores também não se correlacionam adequadamente com a maior perda de resistência mecânica, em virtude da cura térmica para a dosagem do Estudo 2 ($E2-Tcl28=24\%$; ciclo longo – Figura 32) entre todas as amostras avaliadas. Infere-se que os produtos hidratados oriundos da reação, em que participam juntamente o cimento Portland, a sílica ativa e a escória alto forno, têm contribuição na resistência mecânica, diferente daquele produto da reação em que participa apenas o cimento Portland e a sílica ativa. Da mesma forma, tais produtos hidratados devem ser diferentes daqueles gerados na hidratação do cimento Portland, sem adições e aditivo os quais, nesta pesquisa, são as amostras de Controle (C).

Mais uma vez, é sugerida a formação de algum produto hidratado com menor desempenho mecânico dentro dos 81% de OPH na amostra E2-Tcl28. Vê-se que, neste caso, a combinação das duas adições, 10% de sílica ativa e 30% de escória de alto forno na matriz de cimento Portland foi prejudicial, aumentando a perda de

resistência à compressão, quando submetida a ciclos longos de cura térmica. Vale lembrar que essa composição considera a escória em substituição e a sílica ativa em adição à massa de cimento.

Das discussões anteriores, deduz-se que, em função da duração dos ciclos térmicos, são gerados OPH que, conforme a origem, têm contribuições muito diferentes no desempenho mecânico. Por exemplo, a contribuição no melhor desempenho na cura térmica com ciclo curto, reduzindo o fenômeno da perda de resistência mecânica, segue a seguinte ordem¹: $OPH_1 > OPH_2 > OPH_3$, ou seja, as adições contribuem bastante. Na cura térmica com ciclo longo, a ordem é diferente: $OPH_3 > OPH_1 > OPH_2$, ou seja, as adições contribuem menos. Portanto, os resultados indicam que, quando o ciclo térmico é longo, mesmo em temperatura máxima de 61°C, dependendo da presença da composição das adições (escória e SA) na matriz de cimento Portland, as mudanças são significativas, invertendo os comportamentos.

¹ OPH₃ = Estudo 2; OPH₁ = Estudo 1 e OPH₂ = Controle.

FIGURA 53 - DTG para amostra do Estudo 2 em cura normal

FIGURA 54 - DTG para amostra do Estudo 2 após cura térmica com ciclo curto

7.7. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A literatura (KJELLEN et al., 1990) diz que o aumento na porosidade devido ao aumento de temperatura de cura particularmente é para poros de diâmetros na faixa entre $0,04\mu\text{m}$ a $0,2\mu\text{m}$, quando medido por PIM e entre $0,5\mu\text{m}$ a $2,5\mu\text{m}$ quando medido em imagens de elétrons retroespalhados (MEV). Diz também que, por causa da cura térmica, há redução no volume de poros menores do que 25nm a 35nm , implicando numa redução no teor de água interlamelar do C-S-H.

A realização deste ensaio (PIM) avalia porosidade em função dos regimes de cura implementados (normal com $T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$ e térmico com $T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$, com ciclo de curta e longa duração), nas várias amostras em pasta endurecida de cimento Portland. As amostras avaliadas, sempre consideradas à idade de 28 dias, correspondem as seguintes:

- Controle (C-N28, C-Tcc28 e C-Tcl28) sem adições e aditivo
- Estudo 1 (E1-N28, E1-Tcc28 e E1-Tcl28) com SA e SP
- Estudo 2 (E2-N28, E2-Tcc28 e E2-Tcl28) com SA, escória e SP

Para facilitar a identificação das amostras nas figuras, utiliza-se a anotação "N" para cura normal (Temperatura máxima = 23°C) e "T" para cura térmica (Temperatura máxima = 61°C e 70°C), "cc" para ciclo curto e "cl" para ciclo longo.

Os resultados obtidos são apresentados em cinco figuras. Três delas (Figuras 56, 57 e 58) demonstram a distribuição dos poros, que são relações entre diâmetro do poro e volume acumulado. A porosidade, na faixa de interesse para avaliar os efeitos da cura térmica, pode ser vista nas Figuras 59 e 60.

FIGURA 56 - Resultado de porosidade obtido por PIM aos 28 dias nas amostras de Controle (Pasta de cimento Portland; $a/c=0,45$)

FIGURA 57 - Resultado de porosidade obtido por PIM aos 28 dias nas amostras do Estudo 1 (Pasta de cimento Portland; $a/c=0,45$; 10%SA; 1%SP)

Grau de hidratação - cura normal

Grau de hidratação - Cura térmica

FIGURA 46 - Grau de hidratação em função dos resultados de TG em todos os regimes de cura

FIGURA 58 - Resultado de porosidade obtido por PIM aos 28 dias nas amostras do Estudo 2 (Pasta de cimento Portland; $a/c=0,45$; 10%SA; 30%escória; 1%SP)

Porosidade (PIM) dentro da faixa de interesse ($0,04 \mu\text{m}$ a $0,2 \mu\text{m}$)
para avaliar efeitos da cura térmica aos 28 dias -
CP VARI $a/c=0,45$

FIGURA 59 - Porosidade na faixa de interesse para avaliar os efeitos da cura térmica
-Estudo 1 x Controle

Porosidade (PIM) dentro da faixa de interesse ($0,04\ \mu\text{m}$ a $0,2\ \mu\text{m}$)
para avaliar efeitos da cura térmica aos 28 dias -
CP VARI a/c=0,45

FIGURA 60 - Porosidade na faixa de interesse para avaliar os efeitos da cura térmica
-Estudo 2 x Controle

A porosidade total nas amostras estudadas é resumida na Tabela 14.

TABELA 14 - Resultado da porosidade total obtido por PIM

Amostras	Idade	Porosidade Total (%)	
C-N28	28 dias	25,3	Controle
C-Tcc28	28 dias	25,6	
C-Tcl28	28 dias	26,9	
E1-N28	28 dias	20,6	Estudo 1
E1-Tcc28	28 dias	21,3	
E1-Tcl28	28 dias	25,3	
E2-N28	28 dias	22,9	Estudo 2
E2-Tcc28	28 dias	23,5	
E2-Tcl28	28 dias	24,7	

A análise inicial do efeito da cura térmica com ciclo curto, comparável à cura normal, consideradas todas as amostras, revela a pouca alteração no que diz respeito à distribuição dos poros, tendo em vista a superposição das curvas correspondentes a cada tipo de amostra (Figuras 56, 57 e 58). Deve-se interpretar que a pequena duração dos ciclos térmicos significou pouca modificação na estrutura dos poros do material. Essa pequena modificação pode refletir os menores efeitos da cura térmica com ciclo curto na distribuição dos produtos hidratados, durante e após os ciclos. Os resultados de TGA e DRX também confirmam que são poucas as modificações

quando se comparam as curas normal e térmica com o ciclo curto. Apesar disso, há que se explicar o fenômeno da perda da resistência mecânica devido à cura térmica, mesmo com ciclo curto, quando se confrontam resultados de corpos-de-prova, submetidos aos dois regimes de cura (normal e térmica).

Pode-se constatar também pela presença isolada da SA (Estudo 1), a melhoria da microestrutura, reduzindo bastante tanto a porosidade total (Tabela 14), quanto aquela porosidade dentro da faixa em que, segundo a literatura, há alterações significativas devido à cura térmica (Figura 59). No caso dessa amostra (E1-Tcc28), considerando que com a presença da sílica ativa nas matrizes de cimento Portland, tem-se destacado um refinamento da estrutura dos poros e uma maior homogeneização na distribuição dos hidratos (CAO & DETWILER, 1995); é razoável supor que o efeito da SA, em alguma medida, realmente compensou os efeitos da cura térmica realizada com ciclo curto.

A avaliação da cura térmica com ciclo longo (15 horas) demonstra grandes alterações na distribuição de poros (Figura 57) e na porosidade total (Tabela 14), apenas para a amostra do Estudo I (E1-Tcl28), o que sugere grandes perturbações na microestrutura dessas amostras, que contêm sílica ativa (SA).

Este resultado encontra respaldo em dados experimentais (BENTS & STUTZMAN, 1994; KJELLEN et al., 1997; KJELLEN, 1996; LI et al., 1996), os quais sugerem que em idades avançadas, utilizando misturas que contêm sílica ativa, há maiores percentagens de poros do tipo carapaça vazia. Essa maior porosidade (tipo carapaça) nas amostras com SA, tem sido justificada como resultado da dissolução do CH pela reação pozolânica com a sílica ativa, que deixa aparente as carapaças vazias, e/ou devido à reduzida formação de novos produtos hidratados dentro da periferia do grão de cimento original. Diz-se também que, nas matrizes de cimento Portland com sílica ativa submetidas à cura térmica há uma maior porosidade nas carapaças vazias em idades avançadas, comparável à cura normal (KJELLEN, 1996).

As implicações na propriedade de resistência mecânica em razão da maior ocorrência desse tipo de poro (carapaça vazia) podem se basear no exame de amostras fraturadas de pasta de cimento Portland endurecida que revela as microfissuras, passando também ao redor dos grãos de cimento anidro (STRUBLE et al., 1989). A maior presença de carapaças vazias ao redor dos grãos anidros de

cimento podem constituir áreas menos resistentes localizadas que acabam reduzindo a resistência global da pasta e do concreto.

Poder-se-ia supor que todos os fenômenos, relacionados às carapaças vazias, foram mais favorecidos na situação em que a amostra E1 foi submetida a uma maior duração dos ciclos térmicos (E1-Tcl28).

Então, os resultados de PIM utilizando as amostras E1-Tcc28 e E1-Tcl28 estão coerentes com o fenômeno da perda de resistência à compressão aos 28 dias em virtude da cura térmica. Para essas amostras esse fenômeno aumenta de 2,5% para 14% quando o ciclo térmico passa a ser longo, ou seja, da amostra E1-Tcc28 para a amostra E1-Tcl28. Nessa mesma lógica ocorrem grandes alterações na distribuição de poros (Figura 57) e na porosidade total. Neste caso, os resultados de PIM combinam com os resultados de resistência à compressão.

No caso das amostras de Controle (C-Tcl28), há modificações na distribuição dos poros (Figura 56), todavia a mudança é muito pequena na porosidade total (Tabela 14). Para essa amostra, confirma-se a alteração da porosidade na faixa de interesse, para avaliar os efeitos da cura térmica apenas quando o ciclo térmico é longo. Deve-se observar que na amostra de Controle (C) o fenômeno da perda de resistência à compressão devido à cura térmica não teve variação, como era esperado, quando se aumentou a duração dos ciclos térmicos (para ambos ciclos térmicos teve cerca de 11% de perda; Figura 32). Desse modo, considerando os resultados de PIM e resistência mecânica, pode-se sugerir que a menor mudança na porosidade total foi determinante na mesma perda de resistência à compressão aos 28 dias (cerca de 11%), comparando as amostras de Controle, submetidas à cura térmica com durações de ciclos diferentes (curto e longo).

As amostras do Estudo 2 (com presença de escória e sílica ativa) apresentam comportamento bastante diferente em relação às outras, pois não há evidências de nenhuma alteração em termos de porosidade total e de distribuição de poros, independente do regime de cura aplicado (Figuras 58 e 60; Tabela 14). Deve-se considerar que essa amostra, quando em ciclo térmico de longa duração (E2-Tcl28), tem menor grau de hidratação ($\alpha=61,1\%$), em relação ao Estudo 1 (E1-Tcl28; $\alpha=72,8\%$) e Controle (C-Tcl28; $\alpha=84,2\%$) e, ainda assim, apresenta menor porosidade total (E2-Tcl28=24,7%; E1-Tcl28=25,3% e C-Tcl28=26,9%). Em geral, a porosidade decresce com o progresso da hidratação. Deve considerar-se também que

as amostras E2 têm praticamente o mesmo grau de hidratação independente do regime de cura implementado (normal e térmico com ciclo curto e longo).

De fato, de acordo com a literatura, há modificações nos produtos gerados com cimento Portland em presença de escória. Por exemplo, a morfologia fibrilar da camada de C-S-H (mais rico em íons Mg e Al e menos cálcico) modifica-se com a presença de escória, sendo gradualmente substituída pela morfologia de folhas finas. Esta última é mais efetiva no preenchimento dos espaços vazios, sem deixar grandes poros (RICHARDSON & GROVES, 1992), podendo justificar o efeito da escória na matriz do Estudo 2. Parece que esse efeito compensou a maior porosidade associada à cura térmica.

Tem sido difícil de correlacionar os resultados de porosidade e de resistência à compressão (f_c) obtidos com a amostra do Estudo 2. Vale lembrar que o resultado de porosidade (PIM) indica poucas mudanças e, portanto, era de se esperar menores diferenças entre as resistências à compressão das amostras E2, submetidas a diferentes ciclos de cura térmica (ciclo curto X ciclo longo).

É importante destacar que, a menor resistência à compressão final entre todas as amostras ocorreu exatamente no E2-Tcl28, associada à matriz de cimento Portland composta com 30% de escória e 10% de SA, quando submetida a ciclos térmicos de longa duração. A propósito, na amostra E2 a perda de resistência à compressão aos 28 dias devido à cura térmica, comparada à cura normal, aumentou de cerca de 7% (E2-Tcc28) para 24% (E2-Tcl28) quando se aumentou a duração do ciclo térmico de cerca de 3 horas para 12 horas. Portanto, a maior duração do ciclo térmico é determinante nos resultados obtidos.

A partir dos resultados obtidos de porosidade é impossível explicar o fenômeno da perda de resistência mecânica. Porém, é possível entendê-lo quando se relaciona com a formação de um produto com menor desempenho mecânico, entre os hidratos gerados pela reação, combinando escória de alto forno, sílica ativa e o cimento Portland presentes na amostra do Estudo 2. Essa tese poderia justificar o comportamento contraditório - mesma porosidade *versus* maior perda de resistência mecânica - para amostra do Estudo 2.

A hipótese levantada parece ser determinante na diferenciação de comportamentos entre todas as amostras no que se refere ao fenômeno da perda de resistência à compressão em razão da cura térmica. Evidentemente, esse fenômeno

está associado a outros fatores, tais como uma distribuição não uniforme dos produtos hidratados (concentração dos hidratados ao redor dos grãos de cimento anidro), maior porosidade na região "outer" (região formada inicialmente entre os grãos de cimento maiores, através da hidratação completa dos grãos menores), maior poros do tipo carapaça quando há presença de SA (dissolução do CH pela reação pozolânica) etc. Esses fatores já serviram para justificar o fenômeno da perda de resistência mecânica devido à cura térmica nas amostras de Controle e do Estudo 1. Que outra sugestão poderia justificar a grande diferença do comportamento observado na amostra do Estudo 2 (E2-Tcl28) quando submetido ao ciclo térmico longo?

Teoricamente, os mecanismos para a formação da fase hidrogranada em matrizes de cimento Portland, compostas com baixo teor de escória (menor do que 40%) que foram discutidos no item 5.4.2, podem servir como justificativa para os resultados obtidos nesta pesquisa com a amostra E2. Deve-se lembrar que nessa amostra o teor de escória presente é apenas 30% e o efeito da longa duração do ciclo térmico pode ser o fator determinante no favorecimento na formação dessa fase. Ressalta-se que nenhum ensaio confirmou a presença da fase hidrogranada, o que torna a justificativa apenas teórica.

A formação desse composto (hidrogranada), em condições de cura térmica, foi confirmada em outro estudo (CAMARINI, 1995), revelando menor desempenho mecânico nas amostras com cimento Portland, compostas com 35% de escória de alto forno (entre várias amostras, esta é a que mais se aproxima do caso discutido nesta pesquisa). Destaca-se que o menor desempenho ocorria quando essas amostras eram submetidas à cura térmica com temperaturas mais elevadas, na ordem 60°C, 80°C e 95°C, associados a ciclos mais longos (isoterma com até 9 horas). Naquele trabalho, para $T_{\max}=60^{\circ}\text{C}$ o menor desempenho ocorreu a partir de isotermas superiores a 6 horas. Entre as fases responsáveis por aquele menor desempenho foi incluído também a AFt secundária.

Voltando ao caso desta pesquisa, pode-se enumerar alguns pontos que indicam a possibilidade de formação de algum produto hidratado como responsável pela maior perda de resistência mecânica da amostra E2-Tcl28:

1. os resultados de TG revelaram a maior quantidade de OPH, entre todas as amostras (E2-Tcl28=81%), que inclui o C-S-H (maioria), aluminatos de cálcio hidratados (AFm, AFt, C-H-A) e, possivelmente, pequenas quantidades de outras fases difícil de identificar, entre as quais podem estar a hidrogranada e a AFt secundária;
2. a dificuldade na identificação das fases hidrogranada e AFt secundária (fases que reduzem o desempenho mecânico) por DRX não deve descartar a hipótese de sua presença;
3. o teor de C-S-H (com menor relação Ca/Si e com elevado teor de álcalis) na hidratação de cimentos com escória não é fator determinante da resistência mecânica (WU et al., 1990), apesar de ele preencher bem os espaços vazios, aglutinar outras fases cristalinas e aderir bem à própria partícula de escória e ao agregado presente no concreto (GLASSER, 1991);
4. a mesma porosidade medida por PIM, considerando todos os regimes de cura na amostra do Estudo 2, não é coerente com a queda acentuada na resistência à compressão (28 dias) na amostra E2-Tcl28;
5. a hipótese de que com a formação da fase hidrogranada pode-se enfraquecer a interface pasta-agregado de modo similar quando há formação da AFt secundária, reduzindo a resistência mecânica do concreto;
6. as condições foram favoráveis para a formação da fase gehlenita hidratada na amostra E2-N28 (cura normal), a qual sob cura térmica com ciclo longo (E2-Tcl28) poderia ter se transformado em hidrogranada.

Portanto, levando em conta a hipótese teórica de formação das fases hidrogranada e/ou da AFt secundária, o confronto entre os resultados de TG, DRX, PIM e f_c torna-os coerentes, também, para a amostra do Estudo 2. As análises em MEV, utilizando amostras polidas e fraturadas em pasta e concreto (E2-Tcl28), podem esclarecer melhor essas questões relacionadas com essa amostra, confirmando ou não a formação dessas duas fases suspeitas.

7.8. *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As análises por MEV devem considerar o caráter heterogêneo da pasta de cimento Portland. Ao observar a superfície de uma amostra de pasta de cimento com cerca de 1cm^2 , obtendo-se 10 imagens (campos diferentes) com ampliações da ordem de $10.000\times$ ($x=\text{vezes}$) tem-se uma amostragem de 0,001% da superfície dessa amostra. Se a microestrutura varia de uma região para outra, é difícil assegurar que essa amostra seja adequada para representar a estrutura global da pasta (DIAMOND, 1986). Torna-se mais difícil ainda dizer, se essa amostra é adequada para representar aquela pasta presente no concreto. De qualquer forma, é importante a observação da microestrutura para que o nível de conhecimento evolua nessa área. Mais importante ainda é tentar discutir os eventos, combinando outros resultados de ensaios, por exemplo, TG, DRX, PIM e f.

Evidentemente, maiores ampliações de imagens facilitam a discriminação das características microestruturais, muito embora isto reduza o campo medido. Nas ampliações de $1000\times$, necessita-se de 4 vezes mais imagens para cobrir a mesma área com ampliação de $500\times$. Geralmente, os benefícios em analisar uma área maior sobrepuja as vantagens pela melhoria na discriminação característica da microestrutura (SCRIVENER, 1997). Com base nesse fato, fez-se a opção de adotar ampliação de $500\times$, para efeito do estudo semi-quantitativo das fases presentes nas amostras hidratadas polidas, obtido por análise de imagens de MEV, conforme apresenta-se na sequência.

As observações das amostras no MEV, utilizando elétrons retroespalhados, despenderam em média duas horas/amostra, o que representou mais de 60 horas de avaliação em tempo real (total de 21 amostras polidas e 8 fraturadas). Após essa etapa, dedicou-se pelo menos umas 20 horas, utilizando o analisador de imagens (software Q600) que trabalha acoplado ao MEV, para produzir os histogramas dos tons de cinza (amostras polidas). Seguiram-se mais 40 horas para a análise comparativa das imagens impressas em papel e para a seleção daquelas mais representativas que são apresentadas a seguir.

Durante cada período de MEV, produziram-se pelo menos 10 imagens/amostra polida (pasta) com ampliação de $500\times$ para realizar o estudo semi-

quantitativo, em função das diferenças nos tons de cinza (topografia de contraste por número atômico, utilizando elétrons retroespalhados).

Também foram produzidas cerca de 10 a 12 imagens/amostra polida (pasta) com maiores ampliações (1000x até 56.000x), em função das áreas de interesse em cada amostra. Ao considerar as 31 amostras ensaiadas, gerou-se um montante de quase 400 imagens no total.

Em algumas dessas, foram realizados EDS de alguns pontos, para auxiliar na identificação dos produtos hidratados, bem com para permitir estabelecer as relações Ca/Si, Al/Ca e Ca/(Si+Al), que são bastante exploradas no meio científico. A princípio, os pontos julgados de maior interesse para EDS foram: partícula anidra, partícula de CH, borda da partícula anidra (região "inner") e matriz, que foi considerada como um ponto distante da borda anidra (região "outer").

As relações (Ca/Si, Al/Ca e Ca/Si+Al) são apresentadas ao lado das micrografias que contêm as correspondentes imagens com a localização dos referidos pontos.

Para realizar o estudo semi-quantitativo, utilizou-se os dados apresentados no Quadro IX que permitem a distinção entre as fases presentes na pasta endurecida.

QUADRO IX - Discriminação da fases presentes na pasta de cimento hidratada pelos tons de cinza (PATEL, BLAND, & POOLE, 1996; SCRIVENER, 1988)

	Cor	Fase identificada
Tons de cinza	branco	grão anidro (A)
	claro	portlandita (CH)
	escuro	outros produtos hidratados* (OPH)
	preto	poros (P)

obs.: *borda do grão anidro e matriz

Nas amostras que têm escória, aparecem partículas com tons cinza intermediário, entre claro e escuro, portanto, entre grão anidro e CH.

Uma vez identificadas as partículas, auxiliado pelo EDS, tornou-se possível construir histogramas, tons de cinza variando de "0" (preto) a "255" (branco), para cada região ou partícula isolada (partículas anidra e CH; outros produtos hidratados que inclui regiões "inner" e "outer"; e finalmente poros), conforme é exemplificado na Figura 61.

Amostra C-N1

FIGURA 61 - Estudo semi-quantitativo das fases presentes em pastas de cimento Portland pelo uso de MEV

A curva na parte superior dessa figura corresponde à média de pelo menos 10 histogramas, considerando a imagem completa de cada amostra (10 campos diferentes/amostra polida), produzidos a partir daquelas imagens somente com a mesma ampliação (500x). O passo seguinte foi estabelecer as fronteiras entre cada tom de cinza, com auxílio dos histogramas de cada região (partículas anidra e CH, regiões "inner" e "outer" e poros), apresentados na parte inferior da Figura 61.

Dessa forma, foi possível calcular as correspondentes parcelas das fases presentes na pasta endurecida, em cada idade de ensaio e em cada amostra. Os dados

de PIM (relacionando a porosidade total entre as amostras) e TG (proporção relativa entre OPH e CH) auxiliaram também no estabelecimento das fronteiras entre cada fase. Levou-se em conta, evidentemente, a lógica da evolução da hidratação para verificar a coerência entre os valores encontrados.

Considerando apenas a parte de sólidos de cada amostra (sem a parcela de poros), fez-se a correção dos valores correspondentes às outras três partes (OPH, CH e A).

Na Figura 62, apresentam-se as variações das relações Ca/Si e $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$, obtidas por EDS nas bordas dos grãos anidros de cada amostra, região que concentra OPH, na sua maioria C-S-H. Em função do progresso de hidratação, nas amostras de Controle e do Estudo 1, pode-se ver que tais relações tendem sempre a reduzir-se (comparando idade inicial e final) qualquer que seja o regime de cura.

No caso do Estudo 2 (presença de escória e sílica ativa na dosagem), nota-se procedimento contrário apenas para os regimes de cura térmica, pois há tendência de aumento na ordem: idades iniciais para idades finais (28 dias). É marcante a redução das relações Ca/Si e $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ em todas as idades e regimes de cura, na comparação entre o Estudo 2 e as outras amostras (Controle e Estudo 1). As amostras do Estudo 2 têm também menores variações, em função do progresso da hidratação. Mais uma vez, confirma-se uma formação de C-S-H diferente, ou talvez uma mistura de C-S-H com outras fases nas amostras que contêm escória (Estudo 2).

Essa questão é bastante explorada na literatura. Por exemplo, o C-S-H produzido na hidratação dos aglomerantes hidráulicos em presença de escória de alto-forno é diferenciado pela relação CaO/SiO_2 , segundo a origem, cujo valor diminui na ordem: cimento Portland > escória de alto-forno > pozolana (MEHTA & MONTEIRO, 1994). A composição do C-S-H formado na hidratação do cimento com escória é diferente do obtido com o cimento comum, não somente devido a menor relação Ca/Si , mas também pelo elevado teor de álcalis (WU et al., 1990). A análise elementar por EDS também mostra que o novo C-S-H, formado através da hidratação da partícula de escória, é mais rico em “Mg” e “Al” e é menos cálcico em relação ao C-S-H formado pelo clínquer (GLASSER, 1991; RICHARDSON & GROVES, 1992).

As variações nas taxas Ca/Si de um ponto para outro dentro da matriz de C-S-H da pasta cimento Portland reflete a variável composição do C-S-H, mas também

pode ser por causa da presença de outras fases intimamente misturadas ao C-S-H, tendo possivelmente substituições iônicas (KJELSEN et al., 1996). O gel de C-S-H encontrado entre os produtos "inner" observados na borda dos grãos maiores de cimento é quimicamente diferenciado do gel de C-S-H observado nos produtos "outer", gerados pela hidratação completa dos grãos menores de cimento que constituem a matriz. Estes últimos têm maior variação na composição o que indica que na região "outer" há uma íntima mistura de gel de C-S-H com cristais de outras fases (CH, AFm, Aft e até uma forma de ferrita hidratada), difíceis de ser distinguidos pelo uso de MEV (BONEN & DIAMOND, 1994).

Por exemplo, há hipóteses de que carapaças com maior brilho ao redor dos grãos de cimento (região "inner"), que são submetidos à elevada temperatura de cura, podem ser consequência da íntima mistura entre CH e C-S-H, resultando no aumento na taxa Ca/Si nesse local. Esse aumento também supõe uma maior formação de CH na região "inner" por causa da cura térmica. Devido ao maior número atômico do "Ca" em relação ao "Si", a presença da mistura entre CH e C-S-H, ou a maior taxa Ca/Si no C-S-H localizado na região "inner", resulta em um tom de cinza com maior brilho, quando observado por MEV - BSE (KJELSEN, 1996).

A comparação entre as amostras do Estudo 1 (presença apenas de SA) e de Controle mostra que as relações entre os elementos também são mais baixas.

De qualquer forma, confirma-se a tendência de aumento da relação Ca/Si quando submetido a cura térmica apenas com ciclo de curta duração, levando em conta a mesma idade final de 28 dias (Figura 63) e todas as amostras. Deve-se também considerar que o grau de hidratação é maior na cura térmica com ciclo curto comparável à cura normal.

O ciclo longo térmico causa uma redução na taxa Ca/Si, com maior destaque nas amostras de Controle, porém neste caso, o grau de hidratação é muito maior (84%) e justifica a redução.

Relações entre os elementos obtidos por EDS na borda do grão anidro de cimento
C (Controle)

E1 (Estudo 1)

E2 (Estudo 2)

FIGURA 62 - Relações entre Ca, Si e Al em todas as idades e os regimes de cura

FIGURA 63 - Relação entre Ca/Si para o C-S-H na borda do grão anidro (28 dias) considerando todos os regimes de cura

A consideração do ciclo térmico longo no caso das amostras do Estudo 1 demonstra que mesmo E1-Tcl28 tendo maior grau de hidratação (73%) em relação às amostras E1-N28 (58%) e E1-Tcc28 (61%), mantém a tendência em aumentar a relação Ca/Si do C-S-H, gerado na borda do grão anidro (região "inner"). Portanto, pode-se afirmar que a cura térmica, em geral, provoca um aumento nas relações Ca/Si do C-S-H.

O confronto entre os resultados referentes às quantidades de OPH, do CH e dos poros obtidos pelos ensaios de TG, MEV e PIM é apresentado nas Figuras 64, 65 e 66, tendo em vista as amostras de Controle, Estudo 1 e Estudo 2, respectivamente.

A porosidade obtida por MEV é sempre inferior à obtida por PIM. Na semi-quantificação para poros, feita por MEV, existe a dificuldade em distinguir os microporos, dentro das estruturas do C-S-H. Com isso, na fronteira entre os tons de cinza nos histogramas correspondentes aos poros e a OPH (maioria C-S-H), deve-se admitir uma sobreposição, que implica em variações nos cálculos para quantificar cada fase. Essa dificuldade é consistente com dados da literatura (SCRIVENER, 1997).

Com respeito aos dados de OPH e CH obtidos por TG e MEV, existe uma boa correlação em todas as idades avaliadas (Figura 64 e 65), com exceção da amostra E2-Tcl28 (Figura 66 - Estudo 2 – cura térmica com ciclo longo). Na verdade, nos dados de MEV dessa amostra (análise de imagens através de histogramas de tons de cinza), houve grandes dificuldades para distinguir entre o cinza do CH e os cinzas das regiões "inner" e "outer" da pasta de cimento. Mais uma vez, a característica do C-S-H dessa amostra parece ser diferente em relação às outras, confirmando os resultados discutidos anteriormente. Deve-se considerar a possibilidade da mistura íntima do C-S-H com outras fases difíceis de identificação, sendo mais destacado dessa amostra (E2-Tcl28).

Afirma-se que, quando se utiliza cura térmica, a quantidade de CH é aumentada, pois o aumento da temperatura nas idades iniciais favorece a formação de CH (TAYLOR, 1992). Sobre essa questão alguns cuidados devem vir à tona. Para a interpretação dos resultados obtidos, é importante levar em conta o grau de hidratação das amostras e a tendência natural (em cura normal) que existe na redução da proporção relativa de CH face à OPH, em função do progresso da hidratação (Tabela 13). No caso das amostras que contêm adições submetidas a cura térmica

(Estudo 1 e Estudo 2), deve-se entender, também, que pode existir um equilíbrio entre os efeitos das reações $\text{CH} + \text{SA}$ e $\text{CH} + \text{E}$, que consomem o CH ao longo do tempo, a ativação dessas reações pelo aumento da temperatura e finalmente à maior formação de CH, em virtude da cura térmica. A questão que se coloca é: quais desses fatores são preponderantes em cada uma das amostras avaliadas?

Analisando esse equilíbrio (presença de CH) nas amostras do Estudo 2 (contém escória e sílica ativa) em que os graus de hidratação das três situações de regime de cura ($\text{E2-N28}=59,7\%$, $\text{E2-Tcc28}=63,7\%$ e $\text{E2-Tcl28}=61,1\%$) são praticamente iguais (Figura 66), conclui-se que a quantidade de CH (calculado por TG) deveria ser muito menor na E2-Tcl28, tendo em vista o efeito da temperatura (longa duração do ciclo térmico) na ativação das reações entre CH e SA e CH e escória. Também deve-se levar em conta o menor potencial para gerar CH na amostra do Estudo 2 (tem-se 30% de escória de alto forno em substituição ao cimento), pois ela tem menor teor de clínquer, comparando com as amostras de Controle e Estudo 1. Na verdade, tem-se uma pequena queda nos valores relativos de CH ($\text{E2-N28}=25\%$, $\text{E2-Tcc28}=22\%$ e $\text{E2-Tcl28}=19\%$), quando há cura térmica nessas amostras. Deve-se interpretar que ocorreu um balanço entre a maior formação de CH, devido à cura térmica, e o seu consumo pelas reações (CH e SA e CH e escória), equilibrando a variação de CH para um mesmo grau de hidratação, que neste caso, coincide com a mesma idade. Esse resultado também confirma a tendência na maior formação de CH, devido ao aumento de temperatura nas idades iniciais.

Neste sentido, em todos os casos avaliados há indicações claras de que a cura térmica realmente favorece a maior formação de CH, como já se observou na análise de TG.

FIGURA 64 - Confronto entre MEV e TG para OPH e CH e entre MEV e PIM para poros em amostra de Controle

E1 (ESTUDO 1)

E1 (ESTUDO 1)

FIGURA 65 - Confronto entre MEV e TG para OPH e CH e entre MEV e PIM para poros em amostra do Estudo 1

E2 (ESTUDO 2)

E2 (ESTUDO 2)

FIGURA 66 - Confronto entre MEV e TG para OPH e CH e entre MEV e PIM para poros em amostra do Estudo 2

Tem sido divulgado (SCRIVENER & WIEKER, 1992) que a fase CH torna-se mais entremeada com o C-S-H, quando a temperatura de cura aumenta. Sugere-se que há uma diminuição da solubilidade do CH cuja nucleação é favorecida pela temperatura. Nota-se também que há mudanças na morfologia e na quantidade de CH com o aumento da temperatura. Em temperaturas elevadas de cura, uma maior proporção de CH com morfologia do tipo "clusters" está presente, em oposição à morfologia mais usual em estrutura lamelar (placas), observada sob condições ambientes. Nas condições de cura acelerada, o CH torna-se mais gráudo e cristalino na interface pasta-agregado, geralmente ocorrendo como "clusters" (com ângulos pequenos) na matriz (PATEL et al., 1996).

Durante a hidratação a 23°C de temperatura, o CH é distribuído uniformemente na pasta endurecida, quando há a presença da sílica ativa, enquanto na presença de escória o CH aparece em forma cristalina mais alongada. Em temperaturas elevadas de cura os cristais de CH tornam-se menores, mas com muitos depósitos na matriz (CAO & DETWILER, 1995).

O fenômeno da perda de resistência mecânica associada à cura térmica pode também ser relacionado a essa maior formação de CH, bem como às alterações morfológicas dessa fase, considerando que as partículas de CH bem cristalizadas afetam negativamente as resistências mecânicas, na interface pasta-agregado dos concretos. As imagens em MEV com amostras fraturadas exibem com muita fidelidade os locais mais frágeis da matriz e não é difícil encontrar imagens, mostrando que a fratura ocorre ao longo dos planos de clivagem do CH, ou passam ao redor dos grãos de cimento anidro (região "inner").

Para comprovar toda a discussão desenvolvida, várias imagens de cada amostra foram selecionadas. Apresenta-se na sequência uma série de Micrografias (Figuras 67 a 100), acompanhadas de comentários, que destacam os aspectos de importância e de interesse em cada imagem.

Imagens obtidas por MEV com elétrons retroespalhados

Amostra: Pasta de cimento endurecida polida

Cimento Portland: CP V ARI Plus

IDENTIFICAÇÃO

Controle

a) Imagem típica da amostra C-N1 em pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia sob cura normal $T_{max}=23^{\circ}\text{C}$.

b) Imagem típica de outra região da mesma amostra C-N1 em pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia sob cura normal $T_{max}=23^{\circ}\text{C}$.

c) Imagem típica da amostra C-N28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias sob cura normal $T_{max}=23^{\circ}\text{C}$.

Controle
Cura Normal
1 dia

Relações em%				
		Ca Si	Al Ca	Ca (Si-Al)
1	SiO ₂			
2	A	4,51	0,01	4,28
3	CH	65,39	0,00	49,60
4	B	3,68	0,04	3,23

obs.:

A - Anidro
CH - Ca(OH)₂
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E - Escória

Controle
Cura Normal
1 dia

Controle
Cura Normal
28 dias

Relações em%				
		Ca Si	Al Ca	Ca (Si-Al)
1	A*	13,23	0,33	2,45
2	CH			
3	E	1,24	0,50	0,76
4	B	3,01	0,02	2,82
5	M	3,10	0,04	2,75
6	A	4,23	0,01	4,00

* EDS coincidiu com fase intersticial

FIGURA 67 - Micrografias (500x) para amostra de Controle sob cura normal

a) Imagem de outra região da mesma amostra C-N1 - Controle, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$).

b) Detalhe ampliado da partícula de CII encontrada na amostra C-N1.

c) Detalhes de várias partículas próximas aos pontos 3 e 6 apresentadas na Figura 67c (amostra C-N28)

d) Detalhe da partícula de SiO_2 (cinza mais escuro) mostrada na Figura 68c. Destaque para as fissuras devido a esforço mecânico na amostra após impregnação (único caso ocorrido).

FIGURA 68 - Micrografias (500x até 10.000x) para amostra de Controle sob cura normal

a) Imagem típica da amostra C-Tech em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo curto de cura térmica ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$).

b) Imagem típica da amostra C-Tec1 em pasta de cimento Portland, 1 dia de idade.

c) Imagem típica da amostra C-Tec28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias.

Controle

Cura Térmica com ciclo curto imediato

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A*	7,91	0,25	2,64
2	CH			
3	B	3,84	0,03	3,40

obs.:

A - Anidro
CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E - Escória

*EDS coincide com fase intersticial

Controle

Cura Térmica com ciclo curto 1 dia

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	SiO_2			
2	CH	189	0,00	151
3	A*	7,84	0,19	3,12
4	M			
5	CH	48,9	0,00	40,0
6	B	3,45	0,04	3,02

*EDS coincide com fase intersticial

Controle

Cura Térmica com ciclo curto 28 dias

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A*	4,57	0,10	3,15
2	CH	39,0	0,01	32,51
3	SiO_2			
4	M	4,14	0,05	3,42

*EDS coincide com fase intersticial

FIGURA 69 - Micrografias (500x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo curto

- a) Imagem da amostra C-Tec28 mostrando uma região ampliada da Figura 69c. Destaque para a partícula de SiO_2 (cinza escuro) na parte central e inferior da foto.

- b) Imagem da amostra C-Tec28 mostrando a evolução da hidratação de uma partícula de cimento pelo processo topoquímico.

- c) Imagem da amostra C-Tec28 destacando duas tonalidades de cinza na borda do grão anidro à idade de 28 dias. A borda mais clara ocorrida nas idades iniciais pode ser relacionada à cura térmica ($T_{\text{máx}}=61^\circ\text{C}$)

Controle
Cura Térmica com ciclo curto
28 dias

Controle
Cura Térmica com ciclo curto
28 dias

Controle
Cura Térmica com ciclo curto
28 dias

	Relações em%		
	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si-Al)
borda interna	3,15	0,02	2,93
borda externa	2,71	0,03	2,53

FIGURA 70 - Micrografias (1.190x até 6.000x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo curto

a) Imagem da amostra C-N1 - Controle, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

c) Imagem da amostra C-Tec1 - Controle, à idade de 1 dia com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$).

b) Imagem da amostra C-N28 - Controle, à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

d) Imagem da amostra C-Tec28 - Controle, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 71 - Micrografias (500x) comparando cura normal e cura térmica ciclo curto para amostra de Controle (28 dias)

Controle
Cura Térmica com ciclo longo
imediatO

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca'/(Si+Al)
1	E	1,60	0,24	1,15
2	CH	174,1	0,0	118,1
3	A	3,62	0,02	3,42
4	B	2,50	0,04	2,30

obs.:
A - Anidro
CH - Ca(OH)₂
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E - Escória

Controle
Cura Térmica com ciclo longo
28 dias

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca'/(Si+Al)
1	CH	234,1	0,0	136,9
2	E	1,58	0,26	1,12
3	A	3,44	0,01	3,31
4	B	2,25	0,05	2,01
5	M	7,08	0,01	6,50

d) Imagem ampliada mostrando o progresso da hidratação da amostra C-Tel28 em pasta de cimento Portland - Controle, idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo (T_{máx}=61°C).
(28 dias)

a) Imagem típica da amostra C-Telh em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo longo de cura térmica T_{máx}=61°C).

b) Imagem típica da amostra C-Tel28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias.

c) Imagem ampliada do grão anidro em processo de hidratação da amostra C-Telh em pasta de cimento Portland - Controle, imediatamente após ciclo longo de cura térmica (T_{máx}=61°C).
(imediatO)

FIGURA 72 - Micrografias (500x até 4.000x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo longo

a) Imagem da amostra C-Tcl28 – Controle, à idade de 28 dias com cura térmica inicial com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$), destacando as partículas de grão anidro, escória e CH.

b) Imagem da amostra C-Tcl28 – Controle, à idade de 28 dias com cura térmica inicial com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$), ampliando a partícula de CH.

c) Imagem da amostra C-Tcl28 – Controle, à idade de 28 dias com cura térmica inicial com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$), ampliando a partícula de grão anidro.

d) Imagem da amostra C-Tcl28 – Controle, à idade de 28 dias com cura térmica inicial com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$), mostrando a região intersticial da partícula de grão anidro vista na Figura 73c.

FIGURA 73 - Micrografias (1.500x até 8.000x) para amostra de Controle sob cura térmica ciclo longo (C-Tcl28)

Imagens obtidas por MEV com elétrons retroespalhados

Amostra: Pasta de cimento endurecida polida

Cimento Portland: CP V ARI Plus

IDENTIFICAÇÃO

Estudo 1

a) Imagem típica da amostra E1-N1 em pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

b) Imagem típica de outra região da mesma amostra E1-N1 em pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

c) Imagem típica da amostra E1-N28 - pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

Estudo 1 Cura Normal 1 dia

Relações em%

		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	SiO ₂			
2	A	2,66	0,02	2,50
3	*	2,42	0,13	1,83
4	B	4,22	0,03	3,72
5	M	0,56	0,03	0,55

obs.:

A - Anidro
CH - Ca(OH)₂
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
* Aluminato de cálcio hidratado

Estudo 1 Cura Normal 1 dia

Estudo 1 Cura Normal 28 dias

Relações em%

		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	3,95	0,04	3,42
2	E	1,60	0,25	1,14
3	CH			
4	**			
5	B	1,82	0,07	1,62

** o resultado de EDS sugere uma partícula de sulfato de bário

FIGURA 74 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 1 sob cura normal

a) Imagem de outra região da amostra E1-N1 (Estudo 1) à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}C$), destacando orientação em fila de partículas anidras (parte superior direita).

b) Detalhes dos pontos 1 e 3 da amostra E1-N1 (Estudo 1)- apresentada na Figura 74a

c) Detalhe da partícula de CH presente na amostra E1-N1 (Estudo 1) à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}C$).

d) Detalhe do ponto 2 da amostra E1-N1 (Estudo 1)-(Figura 74a). Destaque para o espaço vazio (grão de Hadley) ao redor dos grãos anidros menores.

FIGURA 75 - Micrografias (500x até 3.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura normal (E1-N1)

a) Detalhe do ponto 1 da amostra E1-N28 (Estudo 1)- apresentada na Figura 74c, à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}C$).

b) Detalhe do ponto 2 da amostra E1-N28 (Estudo 1) (Figura 74c) à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}C$).

c) Detalhe do ponto 3 da amostra E1-N28 (Estudo 1)- (Figura 74c) à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}C$).

d) Detalhe do ponto 4 da amostra E1-N28 (Estudo 1)- (Figura 74c) à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}C$).

FIGURA 76 - Micrografias (3.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura normal (E1-N28)

a) Imagem típica da amostra El-Tech em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo curto de cura térmica $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$.

b) Imagem típica da amostra El-Tec1 - pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia.

c) Imagem típica da amostra El-Tec28 - pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$).

Estudo 1

Cura Térmica com ciclo curto imediato

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca (iS-Al)
1	SiO ₂			
2	CH	430,9	0,00	430,9
3	A	4,20	0,02	3,92
4	*	17,10	0,00	15,54
5	B	3,68	0,02	3,40
6	M	1,66	0,06	1,51

obs.:

A - Anidro

CH - Ca(OH)₂

B - Borda do anidro

M - Matriz distante do anidro

*Borda do anidro com tonalidade mais clara

Estudo 1

Cura Térmica com ciclo curto 1 dia

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca (Si-Al)
1	E	0,97	0,35	0,72
2	A	2,83	0,05	2,45
3	**			
4	B	3,34	0,03	3,04
5	M	2,11	0,08	1,81

**partícula com muito Fe (76,33%- ferrita)

Estudo 1

Cura Térmica com ciclo curto 28 dias

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca (Si-Al)
1	A	2,80	0,04	2,50
2	E	1,61	0,25	1,15
3	A	2,32	0,02	2,20
4	B	2,19	0,06	1,92

FIGURA 77 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo curto

a) Detalhe amostra E1-Tecb (lado superior direito da Figura 77a) (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando os pontos do ensaio EDS.

b) Detalhe da amostra E1-Tec28 (Figura 77c) (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando o ponto 1.

c) Detalhe da amostra E1-Tec28 (Figura 77c) (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando o ponto 2.

d) Detalhe da amostra E1-Tec28 (Figura 77c) (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando o ponto 3.

FIGURA 78 - Micrografias (3.000x até 5.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo curto

a) Detalhe da Figura 77b (partícula alongada branca - ponto 3 com alto teor de Fe) amostra E1-Tec1 - (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$.

b) Detalhe da Figura 77b da amostra E1-Tec1 - (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando o ponto 2.

c) Imagem de outra região da amostra E1-Tec28 - (Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando a partícula de CH (difícil de encontrar).

d) Detalhe da Figura 79c (E1-Tec28 Estudo 1) cura térmica ciclo curto $T_{max}=61^{\circ}\text{C}$, destacando outros pontos (A, B e C) para EDS nas bordas do grão anidro.

FIGURA 79 - Micrografias (3.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo curto

a) Imagem da amostra E1-N1 - Estudo 1, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

b) Imagem da amostra E1-N28 - Estudo 1, à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

c) Imagem da amostra E1-Tee1 - Estudo 1, à idade de 1 dia com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$).

d) Imagem da amostra E1-Tee28 - Estudo 1, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=61^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 80 - Micrografias (500x) comparando cura normal e cura térmica ciclo curto para amostra do Estudo 1 (28 dias)

Estudo 1 Cura Térmica com ciclo longo imediato

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	A	4,25	0,04	3,61
2	Al	13,94	0,30	2,70
3	B	3,09	0,04	2,77
4	M	2,03	0,04	1,86
5	CH	-	-	-

obs.:
A - Anidro
CH - Ca(OH)₂
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E - Escória

Estudo 1 Cura Térmica com ciclo longo 28 dias

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	CH	-	-	-
2	A	2,31	0,02	2,20
3	E	1,50	0,21	1,15
4	*	0,55	0,03	0,82
5	B	5,45	0,02	5,03
6	B	1,90	0,05	1,74
7	M	1,93	0,04	1,79

* Partícula com tonalidade igual do CH

d) Imagem ampliada de um grão anidro da amostra E1-Tel28 em pasta de cimento Portland - Estudo 1, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo T_{max}=61°C.
(28 dias)

a) Imagem típica da amostra E1-Tel em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo longo de cura térmica T_{max}=61°C).

b) Imagem típica da amostra E1-Tel28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo T_{max}=61°C.

c) Imagem ampliada com detalhe do grão anidro (grão de Hadley) da amostra E1-Tel em pasta de cimento Portland - Estudo 1, imediatamente após ciclo longo de cura térmica T_{max}=61°C).
(imediato)

FIGURA 81 - Micrografias (500x até 5.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo longo

a) Imagem da amostra E1-Tcl28 – Estudo 1, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), destacando partículas de grão anidro (centro), e poros.

b) Imagem da amostra E1-Tcl28 – Estudo 1, (28 dias) cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), mostrando que a borda do grão anidro (provavelmente ferrita) tem reação mais lenta.

c) Imagem da amostra E1-Tcl28 – Estudo 1, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), ampliando a partícula ponto 4 (Figura 81b).

d) Imagem da amostra E1-Tcl28 – Estudo 1, (28 dias) cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), destacando a evolução da hidratação de uma partícula cimento (borda ainda vazia).

FIGURA 82 - Micrografias (1.500x até 5.000x) para amostra do Estudo 1 sob cura térmica ciclo longo (E1-Tcl28)

Imagens obtidas por MEV com elétrons retroespalhados

Amostra: Pasta de cimento endurecida polida

Cimento Portland: CP V ARI RS

IDENTIFICAÇÃO

Estudo 2

Estudo 2
Cura Normal
1 dia

a) Imagem típica da amostra E2-N1 em pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia sob cura normal $T_{max}=23^{\circ}C$.

b) Imagem típica de outra região da mesma amostra E2-N1 em pasta de cimento Portland, à idade de 1 dia sob cura normal $T_{max}=23^{\circ}C$.

c) Imagem típica da amostra E2-N28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias sob cura normal $T_{max}=23^{\circ}C$.

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	CH	413,2	0,00	363,6
2	E	1,66	0,25	1,18
3	A	3,61	0,02	3,39
4	B	2,18	0,08	1,85

obs.:

A - Anidro
CH - $Ca(OH)_2$
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E - Escória

Estudo 2
Cura Normal
1 dia

Estudo 2
Cura Normal
28 dias

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	CH	-	0,0	355,8
2	A	3,79	0,02	3,51
3	B	1,90	0,05	1,74
4	E	0,84	0,40	0,63
5	M	1,90	0,06	1,70

FIGURA 83 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 2 sob cura normal

a) Imagem da amostra E2-N1 - Estudo 2, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{máx}=23^{\circ}\text{C}$), com detalhe da partícula de cimento anidro.

b) Imagem da amostra E2-N1 - Estudo 2, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{máx}=23^{\circ}\text{C}$), com mapeamento da região intersticial do grão anidro (vermelho = alumínio).

c) Imagem da amostra E2-N1 - Estudo 2, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{máx}=23^{\circ}\text{C}$) com mapeamento da região intersticial do grão anidro (amarelo = ferro).

d) Imagem da amostra E2-N28 - Estudo 2, à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{máx}=23^{\circ}\text{C}$), mostrando o progresso da hidratação na borda do grão anidro. Destaque para o vazio entre a borda hidratada e o grão anidro.

FIGURA 84 - Micrografias (5.000x até 5.240x) para amostra do Estudo 2 sob cura normal

a) Imagem típica da amostra E2-TecH em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo curto de cura térmica $T_{max}=70^{\circ}\text{C}$.

b) Imagem típica da amostra E2-Tec1 em pasta de cimento Portland, idade de 1 dia.

c) Imagem típica da amostra E2-Tec28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$).

Estudo 2

Cura Térmica com ciclo curto imediato

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	CH	30,0	0,0	30,0
2	E	0,67	0,52	0,48
3	A	3,15	0,04	2,78
4	B	1,76	0,08	1,55

obs.:

A - Anidro
CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E Escória

Estudo 2

Cura Térmica com ciclo curto 1 dia

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	E	0,85	0,37	0,65
2	CH	-	-	-
3	A	2,66	0,02	2,50
4	B	1,89	0,08	1,64
5	M	2,20	0,10	1,79

Estudo 2

Cura Térmica com ciclo curto 28 dias

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	*	0,82	0,01	0,82
2	E	1,13	0,34	0,82
3	A	3,81	0,01	3,67
4	B	2,14	0,06	1,90
5	M	3,81	0,04	3,32

* partícula com tonalidade de cinza igual do CH

FIGURA 85 - Micrografias (500x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo curto

a) Imagem da amostra E2-tech - Estudo 2, imediatamente após ciclo curto de cura térmica ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$), mostrando a pequena diferença de tons de cinza entre a partícula de cimento anidro (A) e a escoria (E).

b) Imagem da amostra E2-tech - Estudo 2, imediatamente após ciclo curto de cura térmica ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$), com detalhe do vazio na borda de grão anidro (grãos de Hadley).

c) Imagem da amostra E2-Tec1 - Estudo 2, à idade de 1 dia com cura inicial térmica com ciclo curto ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$), com detalhe do grão anidro e pontos do EDS.

d) Imagem da amostra E2-Tec28 - Estudo 2, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo curto de ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$), mostrando o progresso da hidratação na borda do grão anidro.

FIGURA 86 - Micrografias (1.500x até 13.000x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo curto

a) Imagem da amostra E2-N1 - Estudo 2, à idade de 1 dia sob cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

b) Imagem da amostra E2-Tec1 - Estudo 2, idade 1 dia com cura inicial térmica ciclo curto ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$).

c) Imagem da amostra E2-N28 - Estudo 2, à idade de 28 dias sob de cura normal ($T_{max}=23^{\circ}\text{C}$).

d) Imagem da amostra E2-Tec28 - Estudo 2, à idade de 28 dias com cura inicial térmica ciclo curto ($T_{max}=70^{\circ}\text{C}$).

FIGURA 87 - Micrografias (500x) comparando cura normal e cura térmica ciclo curto para amostra do Estudo 2

a) Imagem típica da amostra E2-Telh em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo longo de cura térmica ($T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$).

b) Imagem típica da amostra E2-Tel28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias com cura inicial térmica ciclo longo ($T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$).

c) Imagem ampliada com detalhe do grão anidro da amostra E2-Telh em pasta de cimento Portland, imediatamente após ciclo longo de cura térmica ($T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$).

(imediato)

Estudo 2

Cura Térmica com ciclo longo imediato

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	E	0,85	0,28	0,69
2	E	1,48	0,23	1,11
3	A	3,56	0,01	3,45
4	B	1,82	0,07	1,62
5	M	8,33	0,01	7,94

obs.:

A - Anidro
CH - $\text{Ca}(\text{OH})_2$
B - Borda do anidro
M - Matriz distante do anidro
E - Escória

Estudo 2

Cura Térmica com ciclo longo 28 dias

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	SiO_2	-	-	-
2	E	0,81	0,28	0,66
3	A	3,39	0,02	3,16
4	B	1,96	0,06	1,74
5	M	1,55	0,07	1,41
6	CH	508,9	0,0	508,9

d) Imagem ampliada mostrando o progresso da hidratação da amostra E2-Tel28 em pasta de cimento Portland, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{\max}=61^{\circ}\text{C}$).

(28 dias)

FIGURA 88 - Micrografias (500x até 4.000x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo longo

a) Imagem da amostra E2-Tel1 - Estudo 2, imediatamente após o ciclo longo de cura térmica ($T_{max}=61^{\circ}C$), destacando uma partícula de escória.

b) Imagem da amostra E2-Tel28 - Estudo 2, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}C$), destacando pontos de EDS na fase intersticial (1) e silicato (2) do grão anidro.

c) Imagem da amostra E2-Tel28 - Estudo 2, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}C$), destacando partículas de SiO_2 (cinza escuro), grãos anidros (A) e escória (E).

d) Imagem da amostra E2-Tel28 - Estudo 2, à idade de 28 dias com cura inicial térmica com ciclo longo ($T_{max}=61^{\circ}C$), ampliando a o grão anidro visto no centro da Figura 89c.

FIGURA 89 - Micrografias (1.000x até 5.000x) para amostra do Estudo 2 sob cura térmica ciclo longo

Cura Térmica com ciclo curto

Cura Térmica com ciclo longo

a) Imagem típica da amostra C-Tech em pasta de cimento Portland

b) Imagem típica da amostra C-Telh em pasta de cimento Portland

Controle
imediato (6horas)

Controle
imediato (15horas)

c) Imagem típica da amostra E1-Tech em pasta de cimento Portland

d) Imagem típica da amostra E1-Telh - pasta de cimento Portland

Estudo 1
imediato (7horas)

Estudo 1
imediato (16horas)

e) Imagem típica da amostra E2-Tech em pasta de cimento Portland

f) Imagem típica da amostra E2-Telh em pasta de cimento Portland

Estudo 2
imediato (8horas)

Estudo 2
imediato (18horas)

FIGURA 90 - Micrografias (500x) - efeito da duração do ciclo térmico para idade imediata (Controle, Estudo 1e Estudo 2)

Cura Térmica com ciclo curto

a) Imagem típica da amostra C-Tcc28 em pasta de cimento Portland

Controle
28 dias

c) Imagem típica da amostra E1-Tcc28 em pasta de cimento Portland

Estudo 1
28 dias

e) Imagem típica da amostra E2-Tcc28 em pasta de cimento Portland

Estudo 2
28 dias

Cura Térmica com ciclo longo

b) Imagem típica da amostra C-Tcl28 em pasta de cimento Portland

Controle
28 dias

d) Imagem típica da amostra E1-Tcl28 em pasta de cimento Portland

Estudo 1
28 dias

f) Imagem típica da amostra E2-Tcl28 em pasta de cimento Portland

Estudo 2
28 dias

FIGURA 91 - Micrografias (500x) - efeito da duração do ciclo térmico para idade 28 dias (Controle, Estudo 1e Estudo 2)

Cura Térmica com ciclo curto

Cura Térmica com ciclo longo

a) Imagem de um grão anidro da amostra C-Tec28 em pasta de cimento Portland

Controle
idade = 28 dias

b) Imagem de um grão anidro da amostra C-Tel28 em pasta de cimento Portland

Controle
idade = 28 dias

c) Imagem de um grão anidro da amostra E1-Tec28 em pasta de cimento Portland

Estudo 1
idade = 28 dias

d) Imagem de um grão anidro da amostra E1-Tel28 em pasta de cimento Portland

Estudo 1
idade = 28 dias

e) Imagem de um grão anidro da amostra E2-Tec28 em pasta de cimento Portland

Estudo 2
idade = 28 dias

f) Imagem de um grão anidro da amostra E2-Tel28 em pasta de cimento Portland

Estudo 2
idade = 28 dias

FIGURA 92 - Micrografias (3.000x até 6.000x) - efeito da duração do ciclo térmico na borda do grão anidro - idade 28 dias (C, E1 e E2)

Amostras fraturadas em pasta

Estudo 1

Cura Térmica com ciclo longo imediato

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	B	2,96	0,09	2,34
2	PF	2,72	0,19	1,79
3	P	2,80	0,15	1,96

obs.:

B – bastões dentro do poro no lado esquerdo

PF – placas com fibras junto ao poro com bastões

P – placas no lado superior direito com arranjo típico do AFm

- a) Imagem mostrando bastões, placas e placa com fibras na amostra fraturada E1-Telh (pasta), imediatamente após ciclo longo de cura térmica $T_{max}=61^{\circ}C$.

Estudo 2

Cura Térmica com ciclo longo imediato

		Relações em%		
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	Interface Partícula/matriz	1,90	0,07	1,69

- b) Imagem destacando a interface de uma partícula (escória) que foi perdida durante a fratura da amostra E2-Telh (pasta) imediatamente após ciclo longo de cura térmica $T_{max}=61^{\circ}C$.

- c) Imagem com detalhe da fratura nas placas de CH presente na amostra fraturada E2-Telh (pasta) Estudo 2, imediatamente após ciclo longo de cura térmica $T_{max}=61^{\circ}C$.

- d) Imagem mostrando o a superposição das placas de CH na amostra fraturada C-Telh (pasta) Controle, imediatamente após ciclo longo de cura térmica $T_{max}=61^{\circ}C$.

FIGURA 93 - Micrografias (10.000x até 15.000x) - morfologia de alguns produtos hidratados sob o efeito da cura térmica (pasta fraturada)

Amostras fraturadas em concreto

a) Imagem da amostra fraturada de concreto E2-Tclh, imediatamente após ciclo longo de cura térmica ($T_{max}=61^{\circ}C$), destacando a superfície de um local onde havia uma bolha de ar aprisionado.

b) Imagem com ampliação da fissura observada dentro do poro na Figura 94a (E2-Tclh), Ver indicação pela seta branca.

c) Imagem com ampliação da região indicada pela seta branca na microfissura observada na Figura 94b (E2-Tclh), mostrando as fibras de C-S-H nas bordas dos alguns grãos de cimento em processo de hidratação.

Estudo 2
Cura Térmica com ciclo longo imediato

Estudo 2
Cura Térmica com ciclo longo imediato

Estudo 2
Cura Térmica com ciclo longo imediato

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca'/(Si+Al)
1	CSH	2,76	0,05	2,43

FIGURA 94 - Micrografias (100x até 35.000x) - morfologia do C-S-H sob o efeito da cura térmica ciclo longo (pasta fraturada: E2-Tclh)

Amostras fraturadas em pasta

- a) Imagem destacando regiões densas e porosas na matriz. pasta endurecida fraturada C-Telh Controle, imediatamente após o ciclo longo térmico ($T_{max}=61^{\circ}C$)

Amostras fraturadas em pasta

- c) Imagem com ampliação da Figura 95a, lado esquerdo central, mostrando bastões de Aft dentro do poro.

- b) Imagem com ampliação da Figura 95a, lado direito inferior, mostrando os feixes fibrosos de C-S-H.

- d) Imagem com ampliação da Figura 95c (Controle), mostrando em detalhe os bastões aciculares de Aft.

FIGURA 95 - Micrografias (5.000x até 56.660x)- morfologia do C-S-H (esquerda) e do Aft (direita) sob o efeito da cura térmica ciclo longo (pasta fraturada: C-Telh)

- a) Imagem de grãos de escória de alto forno, os quais após moídos são utilizados como adição ao cimento CP V ARI RS, que é avaliado neste trabalho na composição do Estudo 2.

- b) Imagem dos grãos de escória de alto forno, sendo que agora eles aparecem cortados e polidos, portanto com semelhança à forma que surgem nas pastas endurecidas polidas.

- c) Imagem com ampliação de uma partícula de escória de alto forno presente na pasta de cimento endurecida polida (E2-Telh - Estudo 2).

Grãos de escória

Obs.: Amostra fornecida pelo fabricante do cimento

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	Escória	1,37	0,33	0,95

Grãos de escória polidos

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	Escória	1,58	0,21	1,19
2	SiO ₂			

Grãos de escória nas pastas

Relações em%				
		Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
1	Escória	1,48	0,23	1,11

FIGURA 96 - Micrografias (100x até 3.000x) - características das partículas de escória de alto forno presente nas amostras

Cura Térmica com ciclo longo
(amostra fraturada em CONCRETO)
Estudo 2 (28 dias)

a) Imagem da amostra E2-Tcl28 (concreto) mostrando as fissuras passando pela interface pasta-agregado.

c) Outra imagem da amostra E2-Tcl28 (concreto) mostrando a fissura na interface pasta-agregado e um aglomerado de placas hexagonais na superfície do agregado.

e) Detalhe de uma fissura (abertura de 3µm) na amostra E2-Tcl28 (concreto) com formações de aglomerados de bastões fibrosos nas proximidades

Cura Normal
(amostra fraturada em CONCRETO)
Estudo 2 (28 dias)

b) Imagem da amostra E2-N28 (concreto) mostrando a ruptura ocorrendo no agregado devido a forte ligação pasta-agregado.

d) Outra imagem da amostra E2-N28 (concreto) revelando que a ruptura realmente ocorreu no agregado

f) Detalhe de uma fissura (abertura de 1µm) na amostra E2-N28 (concreto) mostrando uma matriz mais densa.

FIGURA 97 - Micrografias (58x até 40.340x) - ruptura característica nas amostras fraturadas de concreto E2Tcl28 e E2 -N28

Cura Térmica com ciclo longo
(amostra fraturada em CONCRETO)
Estudo 2 (28 dias)

a) Imagem da amostra E2-Tcl28 (concreto) mostrando uma aglomeração de feixes fibrosos dentro de um poro (diâmetro=35 μ m).

c) Imagem da amostra E2-Tcl28 (concreto) destacando a formação de cristais com arranjo ordenado dentro de um poro (diâmetro=40 μ m).

e) Detalhe da formação de cristais aciculares (AFt) na borda do poro na amostra E2-Tcl28 (concreto) (ampliação da Figura 98c)

Cura Normal
(amostra fraturada em CONCRETO)
Estudo 2 (28 dias)

b) Imagem da amostra E2-N28 (concreto) mostrando a formação de hidratos do tipo C-S-H dentro de um poro (diâmetro=18 μ m) e microfissura passando pelo poro.

d) Imagem da amostra E2-N28 (concreto) com destaque para a ausência de cristais fibrosos dentro do poro (a esquerda) e formação de placas dentro de outro poro (a direita).

f) Detalhe da formação de placas hexagonais dentro do poro na amostra E2-N28 (concreto) (ampliação da Figura 98d) mostrando o arranjo típico de ligação face-aresta (AFm).

FIGURA 98 - Micrografias (5.040x até 21.620x) - formações de hidratos nos poros nas amostras fraturadas de concreto E2Tcl28 e E2 -N28

Cura Térmica com ciclo longo
(amostra fraturada em PASTA)
Estudo 2 (28 dias)

a) Imagem da amostra E2-Tcl28 (pasta) fraturada com baixa ampliação mostrando algumas microfissuras e vários poros.

c) Imagem da amostra E2-Tcl28 (pasta) destacando a formação de cristais aciculares de AFt dentro de um poro.

e) Presença de feixes fibrosos exatamente na região de fratura da amostra E2-Tcl28 (pasta)

Cura Normal
(amostra fraturada em PASTA)
Estudo 2 (28 dias)

b) Imagem da amostra E2-N28 (pasta) fraturada com baixa ampliação mostrando algumas microfissuras e vários poros.

d) Imagem da amostra E2-N28 (pasta) com destaque para a formação de cristais típicos de AFm e a ausência de cristais aciculares de AFt dentro de um poro.

f) Detalhe da formação de placas hexagonais dentro do poro na amostra E2-N28 pasta (ampliação da Figura 99d) mostrando o arranjo típico de ligação face-aresta (AFm) com estrutura semelhante às pétalas de flores.

FIGURA 99 - Micrografias (1.000x até 40.000x) - formações de hidratos nos poros e microfissuras nas amostras em pastas fraturadas E2Tcl28 e E2 -N28

[illegible]

Reg- 35 040 K X 3000x — Detector- SE2 MD- 20 w/ Plate No. 5411

Mag: 18.00 K X 20000 H
 C17.20 00 VV
 Detector: SEI MO: 21 m
 Photo No: none
 Aiscan
 Penta 12.8.78

Point Le Point
 Elev. 6.25 m
 File 200 7 Deg

Reg-25 04 K X 3000
 EIC-20 00 0V

Poste IC N 28

Detector: SCI M- 20 w
 Pente N- 004

Mag: 10.00 K X1
 EXT: 20.00 MM HV
 1µm
 Detector: SCL MD: 20.00
 Photo No: 004-
 Penta ☐ N ☒

234

Conforme discutiu-se anteriormente, existe uma relação entre a dimensão das partículas de cimento Portland e o tempo de hidratação. Partículas com dimensão entre $0,43\mu\text{m}$ a $0,47\mu\text{m}$ sob condições normais de cura são hidratadas completamente até 1 dia, enquanto partículas entre $3,5\mu\text{m}$ a $5,4\mu\text{m}$ precisam de pelo menos 28 dias. Para partículas maiores do que $45\mu\text{m}$ torna-se difícil a hidratação completa (TAYLOR, 1992).

Observando as Figuras 67a, 67b e 68a (Controle C-N1), percebe-se a presença de partículas de vários tamanhos, inclusive com $50\mu\text{m}$, as quais dificilmente irão desaparecer do sistema. De fato, nas Figuras 67c e 68c (Controle-C-N28 500x e 3000x, respectivamente), vê-se que a partícula anidra (ponto 6 na Figura 67c) tinha cerca de $40\mu\text{m}$ de tamanho nas idades iniciais. Com a hidratação até 28 dias, houve uma redução no tamanho para cerca de $35\mu\text{m}$ (Figura 68c). Este é um exemplo típico de uma partícula que não hidratará completamente.

A espessura da borda hidratada (produtos "inner") nessa partícula (lado superior direito na Figura 68c; amostra C-N28) à idade de 28 dias sob cura normal ($T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$) chega a ser $5\mu\text{m}$. Essa espessura é avaliada em cerca de $10\mu\text{m}$ (Figura 70c que é uma ampliação da Figura 70b) para essa mesma amostra (Controle) à mesma idade de 28 dias (C-Tcc28) quando submetida a ciclo térmico ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$) com ciclo curto nas idades iniciais, o que significa um aumento da espessura dos produtos "inner" associado ao ciclo térmico implementado.

Estas espessuras medidas na Figura 68c e na Figura 70c estão coerentes com os dados publicados (PATEL et al., 1996). A estimativa à idade de 28 dias (avaliação qualitativa), a partir de micrografias com imagens BSE (elétrons retroespalhados), mostra que a espessura do C-S-H (produtos "inner"), formado nas bordas dos grãos de cimento anidro de matrizes de cimento Portland, aumenta quando há aumento na temperatura de cura. Tal espessura passa de $5\mu\text{m}$ para $15\mu\text{m}$ e para $25\mu\text{m}$, quando a temperatura passa de 20°C para 60°C e para 80°C , respectivamente (PATEL et al., 1996). Essa observação é coerente com a microestrutura resultante da hidratação acelerada, caracterizada por elevada concentração de compostos hidratados ao redor do grão de cimento (região "inner").

De fato, a temperatura de cura tem um efeito mais marcante na microestrutura dos hidratados formados ao redor dos grãos de cimento anidro. Na microestrutura

dos concretos curados acima de 60°C ocorrem bordas de C-S-H bem desenvolvidas ao redor dos grãos de cimento anidro (PATEL et al., 1996). Essas bordas de C-S-H geralmente aparecem com duas tonalidades, uma interna mais escura e outra externa mais clara. Essas duas tonalidades de cinza na borda pode ser vista, de modo muito discreto, também na Figura 70c (C-Tcc28).

Em outras amostras (pastas com idade de 28 dias) também observa-se a presença dessa borda com duas tonalidades, sendo uma camada externa com aproximadamente 1µm de espessura, formada na etapa de precipitação-dissolução no início da hidratação, e uma segunda camada com cerca de 8µm de espessura, no interior da envoltória, espaço anteriormente ocupado pelo grão anidro, formada por mecanismo topoquímico (difusão de íons). Este fenômeno é mais fácil aparecer nas amostras do Estudo 1 sob cura térmica (Figura 79d; Figuras 82b e 82d). O EDS realizado nas duas bordas (interna e externa - Figura 79d; E1-Tcc28) revelou a menor relação Ca/Si para a borda externa (cor cinza claro), conforme pode ser visto na Tabela 15.

TABELA 15 - Relações entre elementos (%) obtidas pelo EDS

		cor cinza	Ca/Si	Al/Ca	Ca/(Si+Al)
C-Tcc28	Borda interna	escuro	3.15	0.02	2.93
Figura 70c	Borda externa	claro	2.71	0.03	2.53
E1-Tcc28	Borda interna	escuro	2.40	0.03	2.25
Figura 79d	Borda externa	claro	2.24	0.03	2.12

A explicação para bordas de C-S-H bem desenvolvidas ao redor dos grãos de cimento anidro está relacionada à velocidade de deposição dos produtos hidratados no sistema de pasta de cimento Portland. Dados experimentais (KJELSEN et al., 1990; PATEL et al., 1995; PATEL et al., 1996; SCRIVENER, 1992; SCRIVENER & WIEKER, 1992) comprovam que, se o cimento é hidratado à temperatura ambiente (20°C), há um tempo suficiente para os compostos hidratados se espalharem e precipitarem de modo relativamente uniforme, pelos espaços existentes entre os grãos de cimento (região "outer"). Porém, se a hidratação for acelerada (ex.: cura térmica), os produtos formados, inicialmente mais rápidos, irão dificultar a difusão posterior de íons e a microestrutura resultante é caracterizada por elevada concentração de compostos hidratados ao redor do cimento e por conseqüente formação de grandes poros na região "outer".

Essa distribuição não uniforme dos produtos de hidratação afeta a resistência mecânica, porque a relação gel/espaco nos interstícios é menor do que seria no caso de uma hidratação lenta (distribuição uniforme). As áreas menos resistentes localizadas acabam reduzindo a resistência da pasta e do concreto como um todo.

A concentração de produtos hidratados à idade de 28 dias ao redor dos grãos maiores de cimento anidro devido à cura térmica com ciclo curto na amostra de Controle é ligeiramente visível comparando as Figuras 71b e 71d. Pode também ser observado que a região "outer" é mais porosa. Esse dado é suficiente para justificar o fenômeno da perda de resistência à compressão (11%) à idade de 28 dias nessa amostra (Controle) em função do ciclo térmico com curta duração.

As várias espessuras de borda (hidratada) ao redor dos grãos maiores de cimento anidro, formada em cada amostra, considerando todos os regimes de cura implementados pode ser vista na Tabela 16 que apresenta também um resumo de alguns resultados de outros ensaios realizados. Essa tabela permite uma melhor comparação entre as várias amostras relacionando os resultados microestruturais com os resultados de desempenho mecânico.

A evolução da hidratação pelo aumento do tempo de cura, torna-se bastante visível na observação das imagens, quando a idade de controle passa de 1 dia para 28 dias. As amostras de Controle, vistas nas Figuras 71a e 71b (sob cura normal) e nas Figuras 71c e 71d (sob cura térmica com ciclo curto), exemplificam muito bem o desaparecimento do sistema das partículas menores de cimento (partículas brancas) entre 1 dia e 28 dias.

Nas Figuras 72a e 72b (C-Tcl), também se percebe a evolução da hidratação pela redução de partículas brancas no sistema, indicando que o ciclo longo, implementado para essa amostra, não criou adicional dificuldade para o progresso da hidratação, além daquelas ocorridas com ciclo térmico curto. A espessura da borda de C-S-H bem desenvolvida ao redor do grão de cimento anidro à idade de 28 dias não parece ser maior do que 10 μ m (Figura 72d), ou seja, tem a mesma espessura máxima observada com a menor duração do ciclo térmico (Figura 70c). Essa observação está coerente com a perda de resistência à compressão em virtude da cura térmica à idade de 28 dias na amostra de Controle que também é a mesma (cerca de 11%), independente da duração dos ciclos térmicos.

TABELA 16 - Resumo geral de alguns dados relevantes a partir de vários ensaios

[illegible]

Outras imagens também comprovam a maior concentração de produtos "inner" na borda dos grãos anidros maiores ainda presentes à idade de 28 dias (Figuras 82b e 82d; Figura 89d e Figuras 92a, 92b, 92c, 92d, 92e e 92f). De acordo com a Tabela 16, pode-se ver que a espessura dos produtos "inner" na amostra E2-Tcl28 é a menor (3µm) entre todas as amostras ensaiadas. Também no caso das amostras com adição (Estudo 1 e Estudo 2), há redução dessa espessura na medida em que se aumenta a duração do ciclo térmico.

Esse resultado encontra respaldo na literatura (BENTS & STUTZMAN, 1994; KJELLEN et al., 1997; KJELLEN, 1996; LI et al., 1996) quando diz que em idades avançadas, as misturas que contêm sílica ativa, contêm maiores percentagens de poros do tipo carapaça vazia (ao redor dos grãos anidros). As imagens de MEV revelam que muitos cristais de CH se formam dentro das carapaças vazias já presentes no sistema, confirmando a preferência de formação dessa fase nos vazios (KJELLEN et al., 1997). Essa maior porosidade do tipo carapaça nas amostras com SA é resultado tanto da dissolução do CH pela reação pozolânica com a sílica ativa, quanto pela reduzida formação de novos produtos hidratados dentro da periferia do grão de cimento original. Realmente, a formação de produtos "inner" parece ser menos favorecida em dosagens de cimento Portland com sílica ativa (KJELLEN et al., 1997) e isso está coerente com os resultados apresentados na Tabela 16, sobretudo quando associado ao ciclo térmico longo que aumenta a extensão da reação pozolânica.

As identificações em destaque das fases Alita (cristal alongado) e Belita (cristal arredondado), bem como da fase intersticial (região entre os dois anteriores), podem ser vistas na Figura 73d (ampliação da Figura 73c) que apresenta um grão anidro presente na pasta endurecida à idade 28 dias.

Na Figura 74a (Estudo 1 E1-N1), tem-se a identificação da fase aluminato hidratado (ponto 3, ampliado na Figura 75b) que também é identificada em outras idades e em outras amostras.

Através do MEV, comprovou-se a presença de partículas na cor cinza escuro (tonalidade mais escura do que a de CH), que pelo EDS apresentaram predominância dos elementos de Si e O, indicando o composto SiO₂ (Figura 68d, Figura 70a, Figura 75b e Figura 78a). Este fato deve ser reconhecido como a presença do quartzo originado de pó de calcário, adicionado ao cimento na fábrica no final da moagem do

clínquer. Essa presença (quartzo no calcário) foi confirmada tanto pelo DRX quanto por imagens de MEV (Figuras A5 e A6, no Anexo E) e pode também originar-se da escória de alto forno (Figura 96b). Na verdade, essa partícula surge praticamente em todas as amostras ensaiadas.

Na Figura 67c (Controle C-N28) também destacam-se o ponto 1 (grão anidro com maiores concentrações de Al) e o ponto 3, partícula alongada melhor visualizada na Figura 68c, que foi identificada como escória, provavelmente alguma pequena contaminação no cimento CP V ARI Plus porque pela análise química não se espera escória nesse cimento. No caso do ponto 1, é possível que seja realmente um grão anidro, levando em conta a cor branca da partícula. A alta concentração de "Al" pode ser justificada pela coincidência da região do EDS (pontual) com a fase intersticial do grão anidro do cimento. Esta coincidência foi confirmada em outra amostra (Estudo 2), através do mapeamento realizado posteriormente sobre um grão anidro, que permitiu distinguir com clareza as concentrações de "Al" e "Fe" na fase intersticial (Figuras 84a, 84b e 84c). A Figura 84a é uma ampliação do grão anidro (ponto 3) identificado na Figura 83a. Na primeira identificação desse grão anidro, quando o EDS coincidiu com a fase intersticial (confirmada posteriormente no mapeamento nas Figuras 84b e 84c), o resultado demonstrou alta concentração de Al, semelhante ao caso verificado na Figura 67c (ponto 1).

Em algumas imagens de amostras com idades recentes (horas até 1 dia), é possível identificar o grão de HADLEY, observando que há um espaço entre uma envoltória de hidratos e a superfície dos grãos anidros. Essa envoltória é rica em "Al", "Si", ions Ca^{2+} e SO_4^{2-} , conforme foi comprovado pelo EDS na borda desses grãos. A espessura dessa envoltória é da ordem de $0,5\mu\text{m}$ a $1,0\mu\text{m}$ (Figura 68b, Figura 72c, Figura 81c, Figura 84a e Figuras 86a, 86b e 86c).

Destaca-se que com adição de SA (amostra Estudo 1 E1-Tcc28) as relações Ca/Si e $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ diminuem. Este fato condiz com a literatura, uma vez que o C-S-H, produzido na hidratação dos aglomerantes hidráulicos em presença de adições é diferenciado pela relação CaO/SiO_2 , (segundo a origem), cujo valor diminui na ordem: cimento Portland > escória de alto-forno > pozolana (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

As imagens das amostras submetidas a cura térmica com ciclo longo mostram mais facilmente algumas carapaças vazias ao redor dos grãos anidros à idade de 28

dias (Figuras 92b, 92d e 92f). Isso é mais freqüente nas amostras com adições (Estudo 1 e Estudo 2). A presença dessas carapaças vazias (em preto) acabam afetando a resistência mecânica dessas pastas, por facilitar a propagação das microfissuras nessas regiões. Ao levar em conta que as maiores perda de resistência mecânica foram obtidas exatamente nas amostras do Estudo 1 e Estudo 2, quando submetidas a ciclos térmico longos (Figura 32), pode-se estabelecer a relação de causa/efeito entre as carapaças vazias e perda de resistência, conforme o que foi discutido anteriormente. No caso de cura normal e de cura térmica com ciclo curto praticamente não ocorrem essas carapaças (Figura 68d, Figura 70b, Figura 76a, Figura 79d e Figura 86d).

A diferença nas imagens em função da duração dos ciclos térmicos é realçada nas Figuras 90a e 90b, que apresentam as amostra de Controle, nas Figuras 90c e 90d com as amostras do Estudo 1, e nas Figuras 90e e 90f, destacando as amostras do Estudo 2. Em todos os casos, reduzem-se bastante as partículas brancas (representa um maior grau de hidratação), quando o ciclo térmico passa de 3 horas para 12 horas. Essas diferenças são menos percebidas após a cura adicional ($T=23^{\circ}\text{C}$ e $UR=95\%$) até 28 dias (Figuras 91a, 91b, 91c, 91d, 91e e 91f).

Na Figura 93a, que apresenta uma das micrografias utilizando amostras fraturadas com pastas de cimento, pode-se ver um exemplo das fases aluminatos (AFt e AFm). Os pontos 2 e 3 devem ser AFm , que forma em placas hexagonais com tendência à ligação entre elas tipo face-aresta. O ponto 1 deve ser AFt que tem a forma dos cristais prismáticos aciculares. Esta fase (AFt) é bem visualizada com uma maior ampliação na Figura 95d.

A interface entre uma provável partícula de escória (aparentemente perdida durante a fratura da amostra) e a matriz da pasta de cimento é mostrada na Figura 93b (pasta fraturada).

Os dois produtos hidratados em maior quantidade no sistema de pasta endurecida de cimento Portland (C-S-H e CH) podem ser reconhecidos nas Figuras 93c e 93d e nas Figuras 94c e 95b, a partir de amostras fraturadas em pastas e concretos. O CH está bem caracterizado, nas Figuras 93c e 93d, com sua tendência a formar grandes cristais (prismas hexagonais) que varia de formas não definidas até pilhas de placas geometricamente bem definidas. A fratura dessa amostra exhibe o ponto frágil, cuja a ruptura coincide com as placas de CH . Para o C-S-H , de

morfologia que varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino, pode-se perceber duas formações distintas. No caso da amostra que contém escória e SA (Estudo 2), submetida à cura térmica com ciclo longo, o C-S-H apresenta-se em forma de cristais aciculares curtos (Figura 94c - amostra fraturada em concreto), enquanto na amostra de Controle, também submetida ao mesmo ciclo térmico, o C-S-H apresenta-se em forma de feixes fibrosos compactos ou fibras pouco cristalinas (Figura 95b - amostra fraturada em pasta). Tais diferenças ocorrem em razão da presença das adições, o que está de acordo com a literatura.

Nas Figuras 97 e 98 são apresentadas imagens obtidas com amostras fraturadas em concreto do Estudo 2, procurando identificar as modificações na microestrutura, conforme o regime de cura implementado. São comparadas as amostras submetidas a cura normal (E2-N28) e a cura térmica com ciclo longo (E2-Tcl28) à idade de 28 dias. Enquanto na amostra E2-Tcl28 (Figura 97a) a fratura ocorre na interface pasta-agregado, na E2-N28 (Figura 97b) ela ocorre no próprio agregado, evidenciando uma boa aderência entre a matriz e o agregado.

As Figuras 97c e 97d também confirmam as rupturas diferenciadas nessas amostras. É interessante relacionar as observações em MEV com as resistências à compressão aos 28 dias obtidas nessas amostras ($E2-Tcl28=54,6\text{MPa}$ e $E2-N28=71,9\text{MPa}$). Esse dado indica que o efeito da cura térmica com ciclo longo na amostra do Estudo 2 (E2-Tcl28) composta de adições (escória e SA) foi determinante para o enfraquecimento da zona de transição pasta-agregado, o que justifica o maior valor para perda de resistência (24%) devido ao ciclo térmico. Deve-se questionar se o enfraquecimento dessa zona de transição (pasta-agregado) está relacionado com a formação da AFt secundária, ou com a da hidrogranada ou ainda com a maior formação de CH nesta região, todos reconhecidos como consequência da elevação de temperatura nas idades iniciais.

As placas hexagonais vistas na superfície do agregado na Figura 97c (E2-Tcl28) poderiam confirmar a última hipótese (maior formação de CH), porém a realização de EDS sobre aquelas placas não indicou tratar-se de CH. A microfissura vista na Figura 97e (E2-Tcl28) mostra um aglomerado de bastões fibrosos nas proximidades que poderia sugerir a presença de AFt secundária, mas o EDS também não confirmou. A ordenação cristalina vista na Figura 98c (E2-Tcl28) poderia indicar a presença da hidrogranada dentro de um poro, mas, novamente, o EDS não

confirmou. Evidentemente, todos os resultados de EDS têm alguma limitação desde que, no momento da realização desse ensaio, seja possível haver interferências da matriz que está por baixo do ponto, no qual o feixe de elétrons incide.

A comparação entre a Figura 98e (E2-Tcl28) e a Figura 98f (E2-N28) mostra que há uma formação típica de AFt dentro do poro apenas da amostra E2-Tcl28 (Figura 98e). No caso da amostra E2-N28, pelo contrário, outras imagens indicam que há formações típicas de AFm (Figura 98f). A comparação entre essas imagens pode indicar a formação da AFt secundária na amostra E2-Tcl28.

As imagens realizadas com essas mesmas amostras, em pastas fraturadas, confirmam a mesma tendência de formação de AFt (E2-Tcl28 - Figuras 99c e 99e) e AFm (E2-N28 - Figuras 99d e 99f). Finalmente, nas Figuras 100c e 100e (E2-Tcl28) foi possível confirmar a presença de AFt secundária através de EDS, tendo em vista a maior aglomeração dos feixes fibrosos prismáticos e aciculares, preenchendo completamente o poro.

Das três hipóteses levantadas anteriormente para justificar o enfraquecimento da zona de transição pasta-agregado na amostra E2-Tcl28, com base em todos os resultados, reunindo-se informações obtidas por DRX, TG e MEV, apenas não se confirmou a da presença da hidrogranada. Essa fase é realmente muito difícil de ser identificada.

Dentre todas as amostras avaliadas, deve-se destacar a presença isolada da SA na amostra do Estudo I. Ao mesmo tempo que ela reduz a porosidade, através do refinamento dos poros (confirmado por PIM), consome CH (vide resultados de TGA e DRX e estudo semi-quantitativo por MEV). A consequência direta é que ela (SA) acabou compensando os efeitos do fenômeno da perda de resistência à compressão resultantes da cura térmica com ciclo curto, o que foi comprovado pelos ensaios de resistência mecânica em corpos-de-prova de concreto. Essa amostra (E1-Tcc28) apresenta a menor perda de resistência à compressão (apenas 2,5%) entre todas aquelas ensaiadas (Figura 32). O resultado caracteriza o importante efeito da SA que minimizou os prejuízos a longo prazo trazidos pela cura térmica.

De uma forma geral, todos os resultados apresentam uma boa correlação. Indicam pequenas mudanças na microestrutura das amostras, apenas quando associados a ciclos térmicos de curta duração. Considerando-se estes ciclos térmicos (cerca de 3 a 4 horas) que foram implementados com uma temperatura menos

elevada ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$), os resultados permitem concluir que é interessante reduzir ao máximo as interferências nos processos de cura, evitando-se grandes elevações na temperatura por períodos prolongados, na implementação da cura acelerada. Uma combinação entre o uso de cimento de alta resistência inicial e os ciclos térmicos de curta duração pode ser uma boa alternativa para desmoldagens rápidas, na execução de elementos pré-fabricados de pequena espessura, levando em conta o desempenho mecânico, tanto nas idades imediatas (após os ciclos térmicos), quanto nas idades mais avançadas.

Para os casos avaliados neste trabalho, o uso de aditivos e adições, principalmente a SA, proporcionou benefícios no desempenho mecânico, reduzindo bastante os prejuízos associados à cura térmica e na durabilidade, desde que houve consumo de CH pela reação pozolânica. No caso de matrizes compostas com escória de alto forno, mesmo considerando o baixo teor (30% em substituição ao cimento), confirmam-se os dados da literatura que destaca a necessidade de maiores temperaturas e maiores durações de ciclos térmicos para ativar a reação entre escória e CH. Neste caso, a utilização de escória não parece ser compatível com situações de desmoldagens rápidas dos pré-moldados. Do ponto de vista do custo/benefício para os casos avaliados neste trabalho devem-se considerar as vantagens e desvantagens em cada situação.

8. Conclusões

A série de ensaios realizados, durante a pesquisa experimental, permite afirmar alguns pontos importantes para este trabalho, muito dos quais confirmam alguns dados da literatura. A análise global, considerando os materiais utilizados e o cruzamento de informações, retiradas de cada ensaio, suscitam as seguintes conclusões:

1. os cimentos utilizados têm baixo potencial para formar etringita primária (AFtp), portanto, é de se esperar também uma redução, em termos quantitativos, na eventual formação da etringita secundária que, normalmente, é responsável pela perda potencial de resistência mecânica resultante da cura térmica;
2. em nenhum caso das amostras avaliadas há evidência de formação AFt secundária, levando em conta os resultados de DRX e TG;
3. a presença de filer calcário, desde à fábrica, na composição dos cimentos avaliados, ajuda a prevenir a formação da AFtS, o que está de acordo com dados da literatura (KUZEL, 1996) - a presença do carbonato de cálcio reativo nos cimentos evita a formação de AFm, nas idades iniciais, e a conseqüente formação da AFt secundária, como um primeiro passo da carbonatação do AFm nas idades mais avançadas;
4. apesar da presença do filer calcário nos cimentos avaliados, os resultados de MEV realizados em pastas e concretos confirmam a presença de AFt secundária na amostra que é composta entre o cimento Portland, a escória de alto forno e a sílica ativa, a qual obteve a maior perda de resistência à compressão final, por causa da cura térmica com ciclo longo;
5. a maior formação de CH que pode afetar o desempenho mecânico é favorecida pelo aumento da temperatura (essa fase é conhecida por afetar negativamente as resistências mecânicas, devido à fratura ao longo dos seus planos de clivagem durante os ensaios à compressão). Para reconhecer a maior formação de CH deve-se considerar os seguintes aspectos:

- ✓ o valor para CH, com respeito às proporções relativas (CH *versus* OPH), reduz-se com o progresso da hidratação, até um certo limite nas idades mais avançadas;
 - ✓ a reação pozolânica consome o CH produzido na hidratação do cimento Portland, gerando mais um tipo de C-S-H diferenciado;
 - ✓ a elevação da temperatura sempre ativa a reação pozolânica, aumentando sua extensão;
6. o C-S-H gerado na reação entre escória e CH, em matrizes de cimento Portland compostas com apenas 30% de escória, é eficiente para o refinamento dos poros;
 7. a hidratação do sistema composto entre cimento Portland, 30% de escória (substituição à massa de cimento) e 10% de sílica ativa (adição à massa de cimento) quando ativada pela elevação da temperatura ($T_{\text{máx}}=61^{\circ}\text{C}$) e por longos períodos (cerca de 12 horas) produz o enfraquecimento da interface pasta-agregado, reduzindo o desempenho mecânico do concreto nas idades mais avançadas;
 8. na situação em que essas matrizes (cimento Portland + escória + sílica ativa) são submetidas a rigoroso ciclo térmico (cura térmica com ciclo longo), mesmo utilizando-se temperatura menor do que 80°C , é possível que a formação da fase hidrogranada seja favorecida. Essa fase tem menor desempenho mecânico do que o C-S-H, o que poderia justificar o aumento nos prejuízos (perda de resistência à compressão) a longas idades, devido à cura acelerada;
 9. o enfraquecimento da interface pasta-agregado pode ser relacionada a formações de produtos hidratados com baixo desempenho mecânico nessa região, como por exemplo o CH e a AFtS. A maior formação de CH, a formação da AFtS (ambas favorecidas pela cura térmica com ciclos longos) e a preferência desses hidratos ocorrerem, nessa interface, contribuem com a perda de resistência à compressão por causa da cura térmica;
 10. a eficiência da adição de sílica ativa é melhorada com o aumento da temperatura na cura inicial e portanto, ela pode compensar as perdas de resistência mecânica provenientes da cura térmica, desde que aplicando ciclos curtos;
 11. as alterações microestruturais, tais como porosidade e formação dos produtos hidratados, são imperceptíveis, quando associadas a ciclos térmicos curtos;

12. o ciclo de cura térmica com $T_{\text{máx}}=60^{\circ}\text{C}$ pode simular as condições de cura que um dado elemento de concreto, em uma obra qualquer, possa estar exposto em um dia muito quente sob a ação direta do sol. Isto significa que os resultados discutidos são pertinentes a outras situações e não necessariamente ao estudo de cura térmica avaliado. Alerta-se para o risco da formação de produtos hidratados com menor desempenho mecânico nos concretos estruturais em obras corriqueiras, independente do uso da cura térmica;
13. a avaliação, utilizando os ciclos térmicos com longa duração, pode também simular as situações em que se faça a cura acelerada com elementos de concretos com massas maiores, os quais requerem isothermas mais longas, conseqüentes da maior inércia térmica;
14. a combinação entre cimento de alta resistência inicial, adições (principalmente SA) e ciclos térmicos curtos é interessante para adequar desmoldagens rápidas (4 vezes/dia) de pré-moldados leves (espessura máxima de 40mm) com resistências mecânicas mínimas ($>10\text{MPa}$) e com poucas perdas a longo prazo.

Prosseguimento da Pesquisa

Várias pesquisas têm demonstrado que a garantia da durabilidade dos concretos de cimento Portland não é tarefa difícil, sendo suficientes apenas maiores cuidados em três etapas do processo de produção: no estudo de dosagem, no planejamento da concretagem e na cura do concreto. Essas etapas, quando bem realizadas, permitem reduzir a permeabilidade inerente ao concreto endurecido que é o ponto-chave da questão.

Alguns autores sugerem que a porosidade crítica de 18% e a resistência à compressão de 15MPa são dois fatores determinantes para estabelecer o tempo mínimo de cura do concreto. Considera-se que a partir desses valores há condições de tornar a microestrutura superficial do concreto bastante densa, deixando-o menos vulnerável às variações de temperatura e umidade do meio ambiente.

A cura acelerada, utilizando processos que minimizam as interferências na alteração dos produtos hidratados, coloca-se como uma alternativa válida para atingir rapidamente os dois fatores citados (porosidade crítica de 18% e resistência à compressão de 15MPa). A cura térmica (VPA) avaliada nesta pesquisa demonstrou a viabilidade de atingir resistências à compressão maiores do que 15MPa com ciclos térmicos rápidos (cerca de 3 horas), praticamente sem prejuízos nas idades avançadas.

Para ampliar os conhecimentos na produção de concretos submetidos às variações da temperatura e da umidade relativa nas idades iniciais, sem a pretensão de esgotar o assunto, sugerem-se as seguintes pesquisas:

1. influência da variação da temperatura de cura inicial na interface pasta-agregado do concreto, para várias classes de resistência à compressão final (f_{ck} =20MPa até 50MPa), com objetivo de identificar as contribuições parciais e individuais, considerando algumas composições que utilizem cimento Portland, aditivos, adições e agregados com tamanhos e formas diferentes;
2. verificação da influência de aditivos superplastificantes no desenvolvimento dos produtos hidratados da pasta de cimento Portland em várias idades, considerando como variáveis o aumento da temperatura de cura nas idades iniciais e a pequena alteração na composição química do cimento;
3. estudo relacionando resultados de resistência mecânica e de porosimetria por intrusão de mercúrio, medidos em pastas e concretos submetidos às condições de

campo e laboratório, levando em conta os efeitos da cura inicial acelerada e do grau de hidratação;

4. verificação do efeito da cura acelerada ao longo da espessura do elemento estrutural;
5. comparação entre o processo de cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica e outros procedimentos adotados nos processos de cura acelerada;
6. avaliação do processo de cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica, utilizando outros tipos de cimento Portland;
7. estudo do comportamento dos elementos pré-moldados submetidos à cura acelerada, frente à ação de cloretos, sulfatos e dióxido de carbono e outras agressividades, como águas residuais industriais;
8. verificação da porosidade do gel de C-S-H e da própria estrutura desse C-S-H (polimerização dos silicatos), a partir de pastas hidratadas sob cura normal e cura térmica, produzidas com cimentos Portland com finuras diferentes.

Como outras possibilidades de pesquisa, podem ser propostos:

1. estudo para construção de câmaras de cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica, de pequeno porte destinadas às pequenas indústrias de pré-fabricados e câmaras portáteis destinadas aos pequenos reparos em obras degradadas;
2. desenvolvimento de processo contínuo e automatizado de cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica na produção de elementos pré-moldados leves;
3. desenvolvimento de equipamento para uma adequada mistura entre todos os materiais na confecção de concretos de cimento Portland;
4. caracterização do resíduo de aditivos presentes em pastas endurecidas compostas com cimento Portland e esses aditivos;
5. estabelecimentos de critérios práticos de análise para garantir que as hipóteses de um dado projeto, na construção civil, sejam alcançadas durante a sua execução;
6. avaliação do comportamento do concreto em função da contaminação do clínquer, pela utilização de rejeitos na alimentação de fornos durante a produção de cimento Portland.

9. Anexos

9.1. Anexo "A" - Caracterização dos aglomerantes

As características física e química dos cimentos e adições (escória de alto forno, calcário e sílica ativa) avaliados neste trabalho são apresentadas nas tabelas seguintes.

TABELA A1 - Propriedades químicas do clínquer e adições

Óxidos	Clínquer*	Escória*	Calcário*	Sílica ativa**
	%	%	%	%
PF	0,37	0,92	42,43	3,14
SiO ₂	21,09	34,31	1,33	94,3
Al ₂ O ₃	5,62	11,48	0,40	0,09
Fe ₂ O ₃	3,44	0,91	0,26	0,10
CaO	67,24	43,39	54,46	0,30
MgO	0,66	6,84	0,34	0,43
SO ₃	0,58	0,90	0,25	
K ₂ O	0,76	0,35	0,05	0,83
Na ₂ O	0,03	0,16	0,10	0,27
		Blaine = 470m ² /kg		BET = 18000 m ² /kg
Limites ideais (COUTINHO, 1988)				
MS	2,33		2 a 3	
MA	1,63		1,5 a 2,5	
KS	0,99		0,90 a 0,98	

obs:

* Fonte: HOLDERCIM, período 1997;

** Fonte: MICROSÍLICA, período 1997

TABELA A2- Propriedades químicas dos cimentos avaliados
Fonte: HOLDERCIM, período 1997

Óxidos	Tipos de cimentos	
	CP V A R I R S	CP V A R I Plus
PF	2,41	2,37
SiO ₂	23,86	19,26
Al ₂ O ₃	6,43	5,18
Fe ₂ O ₃	2,99	3,17
CaO	56,56	64,59
MgO	2,41	0,64
SO ₃	2,89	2,62
K ₂ O	0,73	0,66
Na ₂ O	0,05	0,02
Na ₂ O equiv.	0,53	0,45
CaO livre	0,92	0,99
CO ₂	2,15	2,21
RI	0,64	0,45

TABELA A3 - Composição potencial (BOGUE) e propriedades físicas dos cimentos avaliados (1997)

COMPOSIÇÃO POTENCIAL		CP V A R I R S	CP V A R I Plus
faixas aproximadas		%	%
(METHA & MONTEIRO, 1994)			
35% a 65%	C ₃ S	38,26	58,95
10% a 40%	C ₂ S	7,66	10,15
0% a 15%	C ₃ A	4,92	7,36
5% a 15%	C ₄ AF	6,32	9,46
PROPRIEDADES FÍSICAS			
Blaine (m ² /kg)		487	460
Início de pega (min)		210	135
Final de pega (min)		314	200
Início de pega com SP (min)		310	195
Final de pega com SP (min)		460	270
# 200 (%)		0,1	0,15
# 325 (%)		2,45	2,55
Resistência compressão (MPa)			
1 dia		19,8	28,8
3 dias		34,6	43,1
7 dias		42,4	47,9
28 dias		52,6	57,3

TABELA A4 - Composição dos cimentos avaliados
Fonte: HOLDERCIM, período 1997

PROPORÇÕES	CP V A R I R S	CP V A R I Plus
	%	%
Clinker	60,4	90,33
Escória	29,61	-
Sulfatos de Cálcio = $\text{SO}_3 \times 1,7$	4,91	4,45
Fíler Calcário = $2,27 \times \text{CO}_2/0,96$ (pureza = 96%)	5,08	5,22

9.2. Anexo "B" - Caracterização dos agregados

Os ensaios com agregado miúdo (areia de origem quartzosa) conduziram aos seguintes resultados:

ensaio de qualidade	boa
massa unitária	1,43kg/l
massa específica	2,62g/cm ³
teor de materiais pulverulentos	0,64%
teor de argila em torrões	0,5%

A composição granulométrica está apresentada na Figura A1, com o módulo de finura igual a 2,59 e a dimensão máxima igual a 2,4mm. A areia está classificada na zona 2.

Granulometria do agregado miúdo (areia)

FIGURA A1 - Curva granulométrica da areia

O agregado graúdo (pedrisco de origem basalto) tem massa unitária no estado compactado igual a 1,52kg/l e no estado solto igual a 1,42kg/l. A massa específica é igual a 2,96g/cm³. A composição granulométrica, deste agregado mostrada na Figura A2, resultou em módulo de finura igual a 5,81 e diâmetro máximo $D_{\text{máx}} = 9,5\text{mm}$ (pedrisco).

FIGURA A2 - Curva granulométrica do pedrisco

No estudo para determinar a composição ideal entre os agregados, para efeito das dosagens em concreto, o menor índice de vazios resultou em proporções de 50% (areia) X 50% (pedrisco). Significa que a dosagem 1:3,5 (l:m) em concreto corresponde a 1:1,75:1,75 (l:a:p).

9.3. Anexo "C" - Caracterização do aditivo SP

O aditivo utilizado é comercializado como superplastificante (SP) de pega normal (apesar de apresentar efeito retardador nessa pesquisa), de altíssimo efeito redutor da água de amassamento. É recomendado para concretos de alta resistência inicial e é classificado conforme as especificações da ASTM-C494 como tipo F. Os dados técnicos fornecidos pelo fabricante são: cor = líquido castanho; densidade = 1,2 e pH = 9% a 11%.

Para efeito de caracterização desse aditivo, foram realizados os seguintes ensaios em amostras para dois lotes referentes a períodos distintos (1994 e 1997):

1. Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR);
2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microanálise;
3. Teor de sólidos por secagem em estufa.

O resultado de FT-IR indicou tratar-se de uma resina de melamina formaldeído, pela avaliação das principais bandas de absorção no infravermelho, onde se percebeu a similaridade entre os espectros da amostra avaliada e de um padrão de melamina formaldeído.

Através da técnica de MEV com microanálise, pôde-se fazer a determinação qualitativa e semi-quantitativa dos principais elementos presentes na amostra de SP (vide Tabela A5).

TABELA A5 - Resultado qualitativo e semi-quantitativo por MEV com microanálise na amostra de SP (1997)

Elementos	%
C	4.1
O	38.2
Na	35.4
S	19.5
K	2.7

A determinação do teor de sólidos foi realizada, utilizando-se o método da estufa, em que aproximadamente 1g de amostra (referentes aos períodos de 1994 e 1997) foi colocado em estufa a 105°C, por tempos sequenciais, até atingir massa constante. Assim, ficou comprovado que o teor de sólidos encontrado foi de 39%, considerado um teor alto, comparado com outros tipos de superplastificantes encontrados no mercado.

9.4. Anexo "D" - Caracterização da sílica ativa

Como apresenta-se na Tabela A1, a composição química da sílica ativa (SA) indica um alto teor de SiO₂ (94,3%). Vale salientar que o segundo maior constituinte

é o álcali (K_2O) que é o responsável pela tendência a formar flocos com as pequenas partículas esféricas da sílica. Isto tem forte consequência na redução da área da superfície específica da amostra, comprovada pelo resultados de BET ($18m^2/g$).

A característica esférica da partícula de sílica é confirmada na Figura A3 numa imagem por MEV obtida em amostra de pasta ensaiada neste trabalho.

FIGURA A3 - Micrografia obtida com elétrons retroespalhados na amostra E1-Tcch

No que se refere à avaliação da pozolanicidade da sílica ativa utilizada, pode-se explorar o efeito térmico na ativação da reação pozolânica. Neste aspecto, como o presente trabalho aborda com bastante ênfase os efeitos da cura térmica na microestrutura, pode-se aproveitar os resultados de ensaios comparando tipos de cura normal ($T_{máx} = 23^{\circ}C$) e térmica ($T_{máx} = 61^{\circ}C$), os quais avaliam o ganho de resistência mecânica e o consumo de $CaOH_2$ (CH) (vide resultados dos ensaios de TGA, DRX e MEV). Na Figura A4, apresentam-se os resultados obtidos em ensaios realizados com pasta de cimento sob cura normal, em que o teor de sílica ativa adotado nesta pesquisa foi avaliado.

FIGURA A4 - Evolução da resistência a compressão simples para corpos-de-prova em pasta, submetidos a cura em câmara úmida ($T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$).

A Figura A4 apresenta 5 curvas correspondentes aos teores de sílica ativa (SA) estudados. Em primeiro lugar, percebe-se que na idade de 3 dias todos os resultados estão muito próximos da mistura de controle (0% SA). Mesmo analisando a idade de 28 dias, pode-se notar que os baixos teores de SA (abaixo de 10%) não indicam incremento na resistência mecânica. O comportamento é bastante diferente em teores de 15% e 20% de SA. Nestes casos, há um significativo ganho nas resistências, em função de uma alta taxa de crescimento entre 3 e 7 dias. Ao avaliar a idade de 91 dias, nota-se que a resistência à compressão continua a aumentar, apenas nas misturas com baixos teores de SA, sendo mais notável quando há adição de 10% (SA), mostrando crescimento após essa data (estima-se que à idade de cerca de 130 dias obtenha-se resistência a compressão máxima igual aos teores mais elevados de SA). As curvas correspondentes aos teores de 15% e 20% de SA não se alteram, indicando uma estabilização no valor da propriedade desde os 28 dias. Considerando a resistência à compressão final alcançada com o cimento CP V ARI Plus (a reação pozolânica é $\text{CH} + \text{SA} = \text{C-S-H}$), os resultados fazem crer que um teor mínimo de 10% de SA (teor adotado no estudo experimental), e não muito acima desse valor, é capaz de contribuir, de modo eficiente, para a produção do C-S-H que vai preenchendo os poros (refinamento dos poros) e para o consumo do volume de CH, produzido por este cimento. Admite-se que quanto maior a transformação de CH em

C-S-H (reação pozolânica) tanto maior será o ganho na resistência mecânica, tendo em vista maior contribuição do C-S-H nesta propriedade da pasta.

9.5. Anexo "E" - Caracterização do calcário ("filer")

Conforme visto na Tabela A1, o segundo maior constituinte do calcário é SiO_2 (1,33%). A realização de DRX na amostra do pó desse calcário (obtido da fábrica) confirmou a presença de quartzo (Figura A5). As observações em MEV com microanálise realizadas na amostra em pedra calcária da mesma origem (Figuras A6) confirmam a presença de partículas de SiO_2 , inclusive com o mesmo tom da cor cinza (mais escuro) das partículas encontradas nas amostras de pastas hidratadas.

FIGURA A5 - Resultado do DRX na amostra de calcário utilizado para preparar o "filer" adicionado nos cimentos pesquisados

FIGURA A6 - Micrografia da amostra pedra calcária com presença de SiO_2 (80% Si e 20% O - por EDS sobre a região cinza escuro) e Pirita (pontos brancos)

9.6. Anexo "F" - Resistência à compressão em todas as amostras

Segue nas Tabelas A6 e A7 os resultados de resistência à compressão relativo a todas as amostras avaliadas nesta pesquisa.

FIGURA A6 - Micrografia da amostra pedra calcária com presença de SiO_2 (80% Si e 20% O - por EDS sobre a região cinza escuro) e Pirita (pontos brancos)

9.6. Anexo "F" - Resistência à compressão em todas as amostras

Segue nas Tabelas A6 e A7 os resultados de resistência à compressão relativo a todas as amostras avaliadas nesta pesquisa.

**TABELA A6 - Resultados de resistência à compressão para as amostras "D", "F" e "G",
submetidas à cura normal e cura térmica com ciclo curto**

Composição da pasta endurecida presente no concreto		Resistência à compressão do concreto						
		Amostra	Idades					
			6 horas MPa	15 horas MPa	1 dia MPa	7 dias MPa	28 dias MPa	91 dias MPa
Clinker + gipsita + filer calcário + superplastificante (1%) Cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus	Cura Normal	D-N			30,1	50,1	59,4	69,8
	T _{máx} =23°C				D-N1	D-N7	D-N28	D-N91
	Cura Térmica	D-Tcc	11,3		30,1	45,2	55,3	60,7
	ciclo curto T _{máx} =61°C		D-Tcc6		D-Tcc1	D-Tcc7	D-Tcc28	D-Tcc91
Clinker + gipsita + filer calcário + escoria (30%) Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos CP V ARI RS	Cura Normal	F-N			22,0	48,6	63,2	69,3
	T _{máx} =23°C				F-N1	F-N7	F-N28	F-N91
	Cura Térmica	F-Tcc	14,0		24,0	43,5	56,7	63,7
	ciclo curto T _{máx} =61°C		F-Tcc6		F-Tcc1	F-Tcc7	F-Tcc28	F-Tcc91
Clinker + gipsita + filer calcário + escoria (30%) + superplastificante (1%) Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos CP V ARI RS	Cura Normal	G-N			21,8	48,1	64,1	68,9
	T _{máx} =23°C				G-N1	G-N7	G-N28	G-N91
	Cura Térmica	G-Tcc	12,4		23,2	42,3	54,5	62,2
	ciclo curto T _{máx} =70°C		G-Tcc6		G-Tcc1	G-Tcc7	G-Tcc28	G-Tcc91

TABELA A7 - Resultados de resistência à compressão para as amostras "C", "E1" e "E2", submetidas à cura normal e cura térmica com ciclo curto e ciclo longo

Composição da pasta endurecida presente no concreto	Amostra	Resistência à compressão do concreto					
		Idades					
		6 horas MPa	15 horas MPa	1 dia MPa	7 dias MPa	28 dias MPa	91 dias MPa
CONTROLE Clinker + gipsita + filler calcário Cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus	Cura Normal $T_{m\acute{a}x}=23^{\circ}\text{C}$			26,1 C-N1	52,2 C-N7	61,1 C-N28	73,8 C-N91
	Cura Térmica ciclo curto $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$	13,4 C-Tcc		27,0 C-Tcc1	44,7 C-Tcc7	54,6 C-Tcc28	65,8 C-Tcc91
	Cura Térmica ciclo longo $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$		35,5 C-Tclh		42,7 C-Tcl7	54,2 C-Tcl28	66,5 C-Tcl91
ESTUDO 1 Clinker + gipsita + filler calcário + superplastificante (1%) + sílica ativa (10%) Cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus	Cura Normal $T_{m\acute{a}x}=23^{\circ}\text{C}$			33,8 E1-N1	57,5 E1-N7	67,7 E1-N28	76,7 E1-N91
	Cura Térmica ciclo curto $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$	16,8 E1-Tcc		35,5 E1-Tcc1	53,9 E1-Tcc7	65,6 E1-Tcc28	74,4 E1-Tcc91
	Cura Térmica ciclo longo $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$		50,5 E1-Tclh		54,8 E1-Tcl7	58,1 E1-Tcl28	66,2 E1-Tcl91
ESTUDO 2 Clinker + gipsita + filler calcário + superplastificante (1%) + sílica ativa (10%) + escoria (30%) Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos CP V ARI RS	Cura Normal $T_{m\acute{a}x}=23^{\circ}\text{C}$			23,9 E2-N1	56,5 E2-N7	71,9 E2-N28	75,7 E2-N91
	Cura Térmica ciclo curto $T_{m\acute{a}x}=70^{\circ}\text{C}$	19,2 E2-Tcc		29,5 E2-Tcc1	52,7 E2-Tcc7	67,1 E2-Tcc28	69,5 E2-Tcc91
	Cura Térmica ciclo longo $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$		46,6 E2-Tclh		49,8 E2-Tcl7	54,6 E2-Tcl28	60,3 E2-Tcl91

10. Referências Bibliográficas

- AASHTO T 277-83. "Rapid determination of the chloride permeability of concrete" - Standard Specification for Transportation Materials and Methods of Sampling, Part 2, 1988;
- ACI COMMITTEE 308-92.. "Standard practice for curing concrete". American Concrete Institute - ACI Journal. Detroit, 1992;
- ACI COMMITTEE 517 2R-87.. "Accelerated curing of concrete at atmospheric pressure - state of the art". American Concrete Institute - ACI Journal. Detroit, Revised 1992;
- AITCIN, P. C. A arte e a ciência do concreto de alto desempenho. Simpósio em homenagem a Mário Collepardi, Roma, 1997;
- AITCIN, P. C.; JOLICOEUR, C. & MACGREGOR, J. G. - Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. Concrete International, pp. 45-52, may 1994;
- ALMEIDA, I. R. - Influências da microssilica e do superplastificante na durabilidade dos concretos. Seminário "O concreto - A utilização da silica-ativa em sua composição", Rio de Janeiro, 1996;
- AMARAL, C. K. - Concreto e argamassa de alta resistência com utilização de microssilica. IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto, Anais da 30ª Reunião anual do Ibracon, vol. I, p. 067-080, Rio de Janeiro 1988;
- ASAGA, K et al. Effect of curing temperature on the hydration of portland cement compounds. In. ICCS, v4, p181, Delhi, India, 1992;
- BENTS, D. P. & STUTZMAN, P. E. Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concrete containing silica fume. Cement and Concrete Research, vol. 24, Nº 6, pp. 1044-1050, 1994;
- BONEN, D. & DIAMOND, S. Interpretation of compositional patterns found by quantitative energy dispersive X-ray analysis for cement paste constituents. Journal American Ceramic Society, 77 [71] pp. 1875-1882, 1994;
- BONEN, D. Microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars. Cement and Concrete Research, Vol 23, Nº 3, pp. 541-553, May 1993;
- BUCHAS, FOTIO & BUCHAS, JUAN - Consideraciones sobre el uso de superfluidicantes em HAP (Hormigones de Alta Performance) para la industria del hormigón elaborado. Cemento Hormigón, ano LXVI, nº 749, p. 1131-1142, sept. 1995;
- BUCHER, H. R. E. - Desempenho de aditivos redutores de água de alta eficiência em pastas, argamassas ou concretos. 30ª REIBRAC, Rio de Janeiro, pp. 609-625, agosto 1988;
- CALLISTER, William D. - Materials science and engineering: an introduction. 3º. edição, , USA, 1994.
- CAMARINI, G. & BATTAGIN, A. F. & CINCOTTO, M. A Cura térmica: características do início de hidratação dos cimentos com escória. In 4º Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, 1996;
- CAMARINI, G. & CINCOTTO, M. A. Cura acelerada de argamassas e concretos por agentes térmicos - aspectos gerais. Anais do Seminário Nacional sobre

- Desenvolvimento Tecnológico dos Pré-Moldados e da Autoconstrução. São Paulo/SP, 1995;
- CAMARINI, G. **Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica**. Tese de Doutorado - Escola Politécnica USP - Departamento de Construção Civil, 252p. São Paulo, 1995;
- CAMARINI, G., CINCOTTO, M. A. & PETRONI, F. **Aplicação da cura em cimentos com adições de cinza volante**. Anais da 37ª REIBRAC -IBRACON. Goiânia/GO, 1995;
- CAMPBELL, G. M. & DETWILER, R. J. **Development of mix designs for strength and durability of steam-cured concrete**. Concrete International: Design and Construction, vol. 15, Nº 7, pp. 37-39, Jul 1993;
- CAO, Y. & DETWILER, R. J. **Backscattered electron imaging of cement pastes cured at elevated temperatures**. Cement and Concrete Research, Vol. 25, Nº 3, pp. 627-638, 1995;
- CHEMICAL ADMIXTURES FOR CONCRETE - Updated ACI Committee 212 report covers commonly used admixtures other than pozzolans. - Concrete International, pp 48-53, October 1993;
- COLLEPARDI, M. - **Superplasticizers and air entraining agents: state-of-the-art and future needs**. American Concrete Institute, SP-144, pp. 399-416, 1994;
- CONG, X. & KIRKPATRICK, R. J. **Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H**. Cement and Concrete Research, Vol. 25, Nº 6, pp. 1237-1245, 1995;
- COUTINHO, A. S. **"Fabrico e propriedades do betão"**. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa, 1988;
- DE MELO, A. B. & LIBORIO, J., B. L. **Considerações sobre cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica aplicadas a elementos estruturais de pequena espessura - argamassas e concretos com $d_{máx}$ 9,5mm**. Anais do Seminário Nacional sobre Desenvolvimento Tecnológico dos Pré-Moldados e da Autoconstrução. São Paulo/SP, 1995;
- DE MELO, A. B. & LIBORIO, J., B. L. **Cura acelerada de argamassas estruturais mediante cura térmica (vapor), sob pressão atmosférica**. Anais da 36ª REIBRAC -IBRACON, vol. 1, pp. 423, Porto Alegre/RS, 1994a;
- DE MELO, A. B. & LIBORIO, J., B. L. **Some recommendations for the production of ferrocement elements by means of thermal vapour curing**. Ferrocement Proceedings of the Fifth International Symposium, pp. 297, UMIST, Manchester-UK, 1994b;
- DE MELO, A.B. **"Estudo da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica na produção de elementos pré-moldados"**. EESC-USP (Dissertação de Mestrado), 1996;
- DETWILER, R. J. & MEHTA, P. K. **Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete**. ACI Materials Journal, v. 86, Nº 6, nov-dez, 1989;
- DETWILER, R. J.; FAPOHUNDA, C. A. & NATALE, J. **Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concrete cured at elevated temperatures**. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 91, Nº 1, pp. 63-66, Jan-Feb 1994;
- DETWILER, R. J.; KJELLEN, K. O. & GJORV, O. E. **Resistance to chloride intrusion of concrete cured at different temperatures**. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 88 Nº 1, pp. 19-24, Jan-Feb, 1991;

- DIAMOND & ONG, Os efeitos combinados da ASR e deposição da etringita em argamassas curadas à vapor. In Cement Technology. - Ceramic Transactions, p 79-90, V. 40, Ed. E. M. Gartner and H. Uchikawa, 1993;
- DIAMOND, S. The microstructure of cement in concrete. In: ICCI, 8º, v1, Rio de Janeiro, 1986;
- DUREKOVIC, A. & TKALCIC-CIBOCO, B. - Cements pastes of low to solid ratio: an investigation of the polymerization of silicate anions in the presence of a superplasticizer and silica fume. Cement & Concrete Research, vol 21, pp. 1015-1022, 1991;
- EGAN, P. J. Benefits of superplasticising admixtures. Concrete (London), vol 28, Nº 3, pp. 18-21, May-Jun 1994;
- EL-HOSINY, F. I. & GAD, E. A. M. Effect of some superplasticizers on the mechanical and physicochemical properties of blended cement pastes. Journal of Applied Polymer Science, vol. 56 Nº 2, p.153-159, apr 1995;
- GALTALDINI, A. L. G. Influência das adições minerais na porosidade de pastas de cimento Portland. 4º Congresso Brasileiro de cimento, São Paulo, 1996;
- GARTNER, E. M.; GAIDIS, J. M. Hydration mechanisms. In: Materials Science of Concrete I. Ed. Skalny, J. P., American Ceramic Society, 1989;
- GILLOTT, J.E. & CZARNECKI, B. Crack counts in air-entrained and non-air-entrained concrete subjected to accelerated and fog-room curing. Cement, Concrete and Aggregates, vol. 16, Nº 2, p 110-114, Dec 1994;
- GLASSER, F. P. Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends. In: Material science of concrete II, 1991;
- GOLDSTEIN, Joseph I, et al - Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologist, materials scientists and geologists. New York, Plenum, 1992;
- GU, P., XIE, P., BEAUDOIN, J. J. & JOLICOEU, C. Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods. Cement and Concrete Research, Vol 24, Nº 3, pp. 433-442, 1994;
- HOOTON, R. D. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing and alkali-silica reactivity. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 90 Nº 2, pp. 143-151, Mar-Apr, 1993;
- HUSSAIN, S. E. Effect of temperature on pore solution composition in plain cements. Cement and Concrete Research, Vol 23, Nº 6, p. 1357-1368, 1993;
- JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F. Hydration of portland cement. in: structure and performance of cements. Ed. Barbes, P. Applied Science Publishers, London, 1983;
- JENSEN, O. M. & HANSEN, P. F. Autogenous relative humidity change in silica fume-modified cement paste. Advances in Cement Research, vol. 7 Nº 25, pp. 33-38, Jan 1995;
- KHAN, M. S. & AYERS, M. E. Optimization of curing of silica fume concrete. Infrastructure: New Materials and Methods of Repair Proceedings of the Materials Engineering Conference, ASCE, New York - USA, pp. 820-827, Oct 1994;
- KIHARA, Y. et al. A microscopia do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos. In: 2º Congresso Brasileiro de cimento, São Paulo, 1990;

- KJELLESEN, K. O., DETWILER, R. J. Reaction Kinetics of portland cement and mortars hydrated at different temperatures. Cement and Concrete Research, v22, n1, p 112, jan, 1992;
- KJELLESEN, K. O., JENNINGS, H. M. & LAGERBLAD, B. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. In Cement Concrete Research, V. 26, N° 4, pp. 593-599, 1996;
- KJELLESEN, K. O., LAGERBLAD, B. & JENNINGS, H. M. Hollow-shell formation - an important mode in the hydration of Portland cement. In Journal of Materials Science, 32, pp. 2921-2927, 1997;
- KJELLESEN, K. O.; DETWILER, R. J & GJORV, O. E. Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures. Cement and Concrete Research, vol. 20 N° 6, p 927-933, Nov. 1990;
- KJELLESEN, O. K. Heat curing and post-heat curing regimes of high-performance concrete: Influence on microstructure and C-S-H composition. Cement and Concrete Research, Vol. 26, N° 2, pp. 295-307, 1996;
- KUZEL, H. J. Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cement. Cement and Concrete Composites, 18, pp. 195-203, 1996;
- LAHALIH, S. M.; ABSI-HALABI, M. & ALI, M. Ali - Effect of polymerization conditions of sulfonated-melamine formaldehyde superplasticizers on concrete. Cement and Concrete Research, vol. 18 pp. 513-531, 1988;
- LEGRAN, C. & WIRQVIN, E. - Effects of the initial structure of the cement paste in fresh concrete on the first development of strength. Influence of superplasticizer. In 9th International Congress on the Chemistry of cement, vol. 5, pp. 95-101, New Delhi, 1992;
- LI, Y., LANGAN, B. W. & WARD, M. A. The strength and microstructure of high-strength paste containing silica fume. Cement, concrete and Aggregates, vol. 18, N° 2, pp. 112-117, 1996;
- LIBORIO, J., B. L & DE MELO, A. B. A produção de argamassas e concretos de alto desempenho com agregados com $d_{\max} \leq 9,5\text{mm}$, para aplicação em elementos estruturais. Anais da 27ª Jornadas Sudamericanas de Ingenieria Estructural. San Miguel de Tucuman - Argentina, 1995a
- LIBORIO, J., B. L, DE MELO, A. B. & AGNESINI, M. V. C. Algumas Características da Argamassa para a Produção de Elementos Pré-Moldados de Pequena Espessura. Anais da 37ª REIBRAC -IBRACON. Goiânia/GO, 1995;
- LIBORIO, J.B.L. & DE MELO, A. Estudo da produção de painéis pré-moldados de argamassa armada de vedações, lajes de piso e forro, executados mediante cura à vapor. RELATÓRIO TÉCNICO FAPESP Proc. 92-1472-5, 1995b;
- LIBÓRIO, J.B.L. Contribuição ao estudo patológico de construções de argamassa armada existentes no Brasil. São Carlos: EESC-USP, Tese de Doutorado, 1990;
- LOBO, C. & COHEN, M. D. Effect of silica fume on expansion characteristics of expansive cement pastes. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 89 N° 5, pp. 481-491, Sep-Oct, 1992;
- MALHOTRA, V. M. - Developments in the use of superplasticizers. American Concrete Institute, SP-68, Detroit, Michigan, 1981;

- MEHTA, P. K. & MONTEIRO, P. J. M. - **Concreto: estruturas, propriedades e materiais**, São Paulo: Pini, p. 573, 1994;
- MONTEIRO, P. J. M. & MEHTA, P. K. - **Ettringite formation on the aggregate-cement paste interface**. *Cement & Concrete research*, vol 15, pp. 378-380, 1985;
- MURAT, M. **Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. Preliminary investigation on metakaolinite**. *Cement and Concrete Research*, v.13, p 259-266, 1983;
- NEVILLE, A. M. & BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. Ed. Longman Scientific & Technical. USA, 1990;
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Trad. Salvador E. Giamusso. São Paulo: Pini, 1982;
- ONG, S. & DIAMOND, S. **Measurement of immediate ASR expansion of steam cured mortar bars**. *Cement and Concrete Research*, Vol 24, N° 7, pp. 1305-1310, 1994;
- OZYILDIRIM, C. & HALSTEAD, W. J. **Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume**. *ACI Materials Journal* (American Concrete Institute), vol. 91 N° 6, pp. 587-594, Nov-Dec, 1994;
- PATEL, H. H., BLAND, C. H. & POOLE, A. B. **The microstructure of concrete cured at elevated temperatures**. *Cement and Concrete Research*, vol. 25 N° 3, pp. 485-490, 1995;
- PATEL, H. H., BLAND, C. H. & POOLE, A. B. **The microstructure of steam-cured pre-cast concrete**. *Advances in Cement Research*, 8, N° 29, pp. 11-19, jan, 1996;
- RAMACHANDRAN, V. S. **"Concrete admixtures handbook - properties, science and technology"**, Noyes Publications, 1985;
- RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. **The composition and structure of C-S-H gels in cement pastes containing blast-furnace-slag**. In. *ICCC*, 9th, New Delhi, 1992;
- SARKAR, S. AITCIN, P. C. & DJELLOULI, H. **Synergistic roles of slag and silica fume in very high-strength concrete**. *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 12, N° 1, pp. 800-808, summer 1990;
- SARKAR, S. L. & AITCIN, P., C. **Dissolution rate of silica fume in very high strength concrete**. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, pp. 591-601, 1987;
- SCALON, J. M. - **Admixtures - what's new on the market**. *Concrete International*, vol. 14, n°. 10, p. 28-31, oct 1992;
- SCANTON, J. M. - **Chemical admixtures: are ASTM standards appropriate to the needs of the user? Point of View**. *Concrete International*, pp 61-64, september 1994;
- SCRIVENER, K.L.; WIEKER, W. **Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures**. In: *ICCC*, 9th, v.1, New Delhi, India, 1992;
- SCRIVENER, K. & LEWIS, M. **A microstructure and microanalytical study of heat cured mortars and delayed ettringite formation**. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. 4 Performance and Durability of Cementitious Materials, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 1997;
- SCRIVENER, K. L. **Effect of heat treatment on inner product C-S-H**. *Cement and Concrete Research*, vol. 22 N° 6, pp. 1224-1226, Nov. 1992;

é o álcali (K_2O) que é o responsável pela tendência a formar flocos com as pequenas partículas esféricas da sílica. Isto tem forte consequência na redução da área da superfície específica da amostra, comprovada pelo resultados de BET ($18m^2/g$).

A característica esférica da partícula de sílica é confirmada na Figura A3 numa imagem por MEV obtida em amostra de pasta ensaiada neste trabalho.

FIGURA A3 - Micrografia obtida com elétrons retroespalhados na amostra E1-Tcch

No que se refere à avaliação da pozolanicidade da sílica ativa utilizada, pode-se explorar o efeito térmico na ativação da reação pozolânica. Neste aspecto, como o presente trabalho aborda com bastante ênfase os efeitos da cura térmica na microestrutura, pode-se aproveitar os resultados de ensaios comparando tipos de cura normal ($T_{máx} = 23^{\circ}C$) e térmica ($T_{máx} = 61^{\circ}C$), os quais avaliam o ganho de resistência mecânica e o consumo de $CaOH_2$ (CH) (vide resultados dos ensaios de TGA, DRX e MEV). Na Figura A4, apresentam-se os resultados obtidos em ensaios realizados com pasta de cimento sob cura normal, em que o teor de sílica ativa adotado nesta pesquisa foi avaliado.

FIGURA A4 - Evolução da resistência a compressão simples para corpos-de-prova em pasta, submetidos a cura em câmara úmida ($T_{\text{máx}}=23^{\circ}\text{C}$).

A Figura A4 apresenta 5 curvas correspondentes aos teores de sílica ativa (SA) estudados. Em primeiro lugar, percebe-se que na idade de 3 dias todos os resultados estão muito próximos da mistura de controle (0% SA). Mesmo analisando a idade de 28 dias, pode-se notar que os baixos teores de SA (abaixo de 10%) não indicam incremento na resistência mecânica. O comportamento é bastante diferente em teores de 15% e 20% de SA. Nestes casos, há um significativo ganho nas resistências, em função de uma alta taxa de crescimento entre 3 e 7 dias. Ao avaliar a idade de 91 dias, nota-se que a resistência à compressão continua a aumentar, apenas nas misturas com baixos teores de SA, sendo mais notável quando há adição de 10% (SA), mostrando crescimento após essa data (estima-se que à idade de cerca de 130 dias obtenha-se resistência a compressão máxima igual aos teores mais elevados de SA). As curvas correspondentes aos teores de 15% e 20% de SA não se alteram, indicando uma estabilização no valor da propriedade desde os 28 dias. Considerando a resistência à compressão final alcançada com o cimento CP V ARI Plus (a reação pozolânica é $\text{CH} + \text{SA} = \text{C-S-H}$), os resultados fazem crer que um teor mínimo de 10% de SA (teor adotado no estudo experimental), e não muito acima desse valor, é capaz de contribuir, de modo eficiente, para a produção do C-S-H que vai preenchendo os poros (refinamento dos poros) e para o consumo do volume de CH, produzido por este cimento. Admite-se que quanto maior a transformação de CH em

C-S-H (reação pozolânica) tanto maior será o ganho na resistência mecânica, tendo em vista maior contribuição do C-S-H nesta propriedade da pasta.

9.5. Anexo "E" - Caracterização do calcário ("filer")

Conforme visto na Tabela A1, o segundo maior constituinte do calcário é SiO_2 (1,33%). A realização de DRX na amostra do pó desse calcário (obtido da fábrica) confirmou a presença de quartzo (Figura A5). As observações em MEV com microanálise realizadas na amostra em pedra calcária da mesma origem (Figuras A6) confirmam a presença de partículas de SiO_2 , inclusive com o mesmo tom da cor cinza (mais escuro) das partículas encontradas nas amostras de pastas hidratadas.

FIGURA A5 - Resultado do DRX na amostra de calcário utilizado para preparar o "filer" adicionado nos cimentos pesquisados

**TABELA A6 - Resultados de resistência à compressão para as amostras "D", "F" e "G",
submetidas à cura normal e cura térmica com ciclo curto**

Composição da pasta endurecida presente no concreto		Resistência à compressão do concreto						
		Amostra	Idades					
			6 horas MPa	15 horas MPa	1 dia MPa	7 dias MPa	28 dias MPa	91 dias MPa
Clinker + gipsita + filer calcário + superplastificante (1%) Cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus	Cura Normal	D-N			30,1	50,1	59,4	69,8
	T _{máx} =23°C				D-N1	D-N7	D-N28	D-N91
	Cura Térmica	D-Tcc	11,3		30,1	45,2	55,3	60,7
	ciclo curto T _{máx} =61°C		D-Tcc6		D-Tcc1	D-Tcc7	D-Tcc28	D-Tcc91
Clinker + gipsita + filer calcário + escoria (30%) Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos CP V ARI RS	Cura Normal	F-N			22,0	48,6	63,2	69,3
	T _{máx} =23°C				F-N1	F-N7	F-N28	F-N91
	Cura Térmica	F-Tcc	14,0		24,0	43,5	56,7	63,7
	ciclo curto T _{máx} =61°C		F-Tcc6		F-Tcc1	F-Tcc7	F-Tcc28	F-Tcc91
Clinker + gipsita + filer calcário + escoria (30%) + superplastificante (1%) Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos CP V ARI RS	Cura Normal	G-N			21,8	48,1	64,1	68,9
	T _{máx} =23°C				G-N1	G-N7	G-N28	G-N91
	Cura Térmica	G-Tcc	12,4		23,2	42,3	54,5	62,2
	ciclo curto T _{máx} =70°C		G-Tcc6		G-Tcc1	G-Tcc7	G-Tcc28	G-Tcc91

TABELA A7 - Resultados de resistência à compressão para as amostras "C", "E1" e "E2", submetidas à cura normal e cura térmica com ciclo curto e ciclo longo

Composição da pasta endurecida presente no concreto	Amostra	Resistência à compressão do concreto					
		Idades					
		6 horas MPa	15 horas MPa	1 dia MPa	7 dias MPa	28 dias MPa	91 dias MPa
CONTROLE Clinker + gipsita + filler calcário Cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus	Cura Normal $T_{m\acute{a}x}=23^{\circ}\text{C}$			26,1 C-N1	52,2 C-N7	61,1 C-N28	73,8 C-N91
	Cura Térmica ciclo curto $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$	13,4 C-Tcc		27,0 C-Tcc1	44,7 C-Tcc7	54,6 C-Tcc28	65,8 C-Tcc91
	Cura Térmica ciclo longo $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$		35,5 C-Tclh		42,7 C-Tcl7	54,2 C-Tcl28	66,5 C-Tcl91
ESTUDO 1 Clinker + gipsita + filler calcário + superplastificante (1%) + sílica ativa (10%) Cimento de alta resistência inicial CP V ARI Plus	Cura Normal $T_{m\acute{a}x}=23^{\circ}\text{C}$			33,8 E1-N1	57,5 E1-N7	67,7 E1-N28	76,7 E1-N91
	Cura Térmica ciclo curto $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$	16,8 E1-Tcc		35,5 E1-Tcc1	53,9 E1-Tcc7	65,6 E1-Tcc28	74,4 E1-Tcc91
	Cura Térmica ciclo longo $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$		50,5 E1-Tclh		54,8 E1-Tcl7	58,1 E1-Tcl28	66,2 E1-Tcl91
ESTUDO 2 Clinker + gipsita + filler calcário + superplastificante (1%) + sílica ativa (10%) + escoria (30%) Cimento de alta resistência inicial e resistente a sulfatos CP V ARI RS	Cura Normal $T_{m\acute{a}x}=23^{\circ}\text{C}$			23,9 E2-N1	56,5 E2-N7	71,9 E2-N28	75,7 E2-N91
	Cura Térmica ciclo curto $T_{m\acute{a}x}=70^{\circ}\text{C}$	19,2 E2-Tcc		29,5 E2-Tcc1	52,7 E2-Tcc7	67,1 E2-Tcc28	69,5 E2-Tcc91
	Cura Térmica ciclo longo $T_{m\acute{a}x}=61^{\circ}\text{C}$		46,6 E2-Tclh		49,8 E2-Tcl7	54,6 E2-Tcl28	60,3 E2-Tcl91

10. Referências Bibliográficas

- AASHTO T 277-83. "Rapid determination of the chloride permeability of concrete" - Standard Specification for Transportation Materials and Methods of Sampling, Part 2, 1988;
- ACI COMMITTEE 308-92.. "Standard practice for curing concrete". American Concrete Institute - ACI Journal. Detroit, 1992;
- ACI COMMITTEE 517 2R-87.. "Accelerated curing of concrete at atmospheric pressure - state of the art". American Concrete Institute - ACI Journal. Detroit, Revised 1992;
- AITCIN, P. C. A arte e a ciência do concreto de alto desempenho. Simpósio em homenagem a Mário Collepardi, Roma, 1997;
- AITCIN, P. C.; JOLICOEUR, C. & MACGREGOR, J. G. - Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't. Concrete International, pp. 45-52, may 1994;
- ALMEIDA, I. R. - Influências da microssilica e do superplastificante na durabilidade dos concretos. Seminário "O concreto - A utilização da silica-ativa em sua composição", Rio de Janeiro, 1996;
- AMARAL, C. K. - Concreto e argamassa de alta resistência com utilização de microssilica. IBRACON - Instituto Brasileiro do Concreto, Anais da 30ª Reunião anual do Ibracon, vol. I, p. 067-080, Rio de Janeiro 1988;
- ASAGA, K et al. Effect of curing temperature on the hydration of portland cement compounds. In. ICCS, v4, p181, Delhi, India, 1992;
- BENTS, D. P. & STUTZMAN, P. E. Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concrete containing silica fume. Cement and Concrete Research, vol. 24, Nº 6, pp. 1044-1050, 1994;
- BONEN, D. & DIAMOND, S. Interpretation of compositional patterns found by quantitative energy dispersive X-ray analysis for cement paste constituents. Journal American Ceramic Society, 77 [71] pp. 1875-1882, 1994;
- BONEN, D. Microstructural study of the effect produced by magnesium sulfate on plain and silica fume-bearing Portland cement mortars. Cement and Concrete Research, Vol 23, Nº 3, pp. 541-553, May 1993;
- BUCHAS, FOTIO & BUCHAS, JUAN - Consideraciones sobre el uso de superfluidicantes em HAP (Hormigones de Alta Performance) para la industria del hormigón elaborado. Cemento Hormigón, ano LXVI, nº 749, p. 1131-1142, sept. 1995;
- BUCHER, H. R. E. - Desempenho de aditivos redutores de água de alta eficiência em pastas, argamassas ou concretos. 30ª REIBRAC, Rio de Janeiro, pp. 609-625, agosto 1988;
- CALLISTER, William D. - Materials science and engineering: an introduction. 3º. edição, , USA, 1994.
- CAMARINI, G. & BATTAGIN, A. F. & CINCOTTO, M. A Cura térmica: características do início de hidratação dos cimentos com escória. In 4º Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, 1996;
- CAMARINI, G. & CINCOTTO, M. A. Cura acelerada de argamassas e concretos por agentes térmicos - aspectos gerais. Anais do Seminário Nacional sobre

- Desenvolvimento Tecnológico dos Pré-Moldados e da Autoconstrução. São Paulo/SP, 1995;
- CAMARINI, G. **Desempenho de misturas de cimento Portland comum e escória de alto forno submetidas à cura térmica**. Tese de Doutorado - Escola Politécnica USP - Departamento de Construção Civil, 252p. São Paulo, 1995;
- CAMARINI, G., CINCOTTO, M. A. & PETRONI, F. **Aplicação da cura em cimentos com adições de cinza volante**. Anais da 37ª REIBRAC -IBRACON. Goiânia/GO, 1995;
- CAMPBELL, G. M. & DETWILER, R. J. **Development of mix designs for strength and durability of steam-cured concrete**. Concrete International: Design and Construction, vol. 15, Nº 7, pp. 37-39, Jul 1993;
- CAO, Y. & DETWILER, R. J. **Backscattered electron imaging of cement pastes cured at elevated temperatures**. Cement and Concrete Research, Vol. 25, Nº 3, pp. 627-638, 1995;
- CHEMICAL ADMIXTURES FOR CONCRETE - Updated ACI Committee 212 report covers commonly used admixtures other than pozzolans. - Concrete International, pp 48-53, October 1993;
- COLLEPARDI, M. - **Superplasticizers and air entraining agents: state-of-the-art and future needs**. American Concrete Institute, SP-144, pp. 399-416, 1994;
- CONG, X. & KIRKPATRICK, R. J. **Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H**. Cement and Concrete Research, Vol. 25, Nº 6, pp. 1237-1245, 1995;
- COUTINHO, A. S. **"Fabrico e propriedades do betão"**. Laboratório Nacional de Engenharia Civil. Lisboa, 1988;
- DE MELO, A. B. & LIBORIO, J., B. L. **Considerações sobre cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica aplicadas a elementos estruturais de pequena espessura - argamassas e concretos com $d_{máx}$ 9,5mm**. Anais do Seminário Nacional sobre Desenvolvimento Tecnológico dos Pré-Moldados e da Autoconstrução. São Paulo/SP, 1995;
- DE MELO, A. B. & LIBORIO, J., B. L. **Cura acelerada de argamassas estruturais mediante cura térmica (vapor), sob pressão atmosférica**. Anais da 36ª REIBRAC -IBRACON, vol. 1, pp. 423, Porto Alegre/RS, 1994a;
- DE MELO, A. B. & LIBORIO, J., B. L. **Some recommendations for the production of ferrocement elements by means of thermal vapour curing**. Ferrocement Proceedings of the Fifth International Symposium, pp. 297, UMIST, Manchester-UK, 1994b;
- DE MELO, A.B. **"Estudo da cura térmica (vapor) sob pressão atmosférica na produção de elementos pré-moldados"**. EESC-USP (Dissertação de Mestrado), 1996;
- DETWILER, R. J. & MEHTA, P. K. **Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete**. ACI Materials Journal, v. 86, Nº 6, nov-dez, 1989;
- DETWILER, R. J.; FAPOHUNDA, C. A. & NATALE, J. **Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concrete cured at elevated temperatures**. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 91, Nº 1, pp. 63-66, Jan-Feb 1994;
- DETWILER, R. J.; KJELSEN, K. O. & GJORV, O. E. **Resistance to chloride intrusion of concrete cured at different temperatures**. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 88 Nº 1, pp. 19-24, Jan-Feb, 1991;

- DIAMOND & ONG, Os efeitos combinados da ASR e deposição da etringita em argamassas curadas à vapor. In Cement Technology. - Ceramic Transactions, p 79-90, V. 40, Ed. E. M. Gartner and H. Uchikawa, 1993;
- DIAMOND, S. The microstructure of cement in concrete. In: ICCI, 8º, v1, Rio de Janeiro, 1986;
- DUREKOVIC, A. & TKALCIC-CIBOCO, B. - Cements pastes of low to solid ratio: an investigation of the polymerization of silicate anions in the presence of a superplasticizer and silica fume. Cement & Concrete Research, vol 21, pp. 1015-1022, 1991;
- EGAN, P. J. Benefits of superplasticising admixtures. Concrete (London), vol 28, Nº 3, pp. 18-21, May-Jun 1994;
- EL-HOSINY, F. I. & GAD, E. A. M. Effect of some superplasticizers on the mechanical and physicochemical properties of blended cement pastes. Journal of Applied Polymer Science, vol. 56 Nº 2, p.153-159, apr 1995;
- GALTALDINI, A. L. G. Influência das adições minerais na porosidade de pastas de cimento Portland. 4º Congresso Brasileiro de cimento, São Paulo, 1996;
- GARTNER, E. M.; GAIDIS, J. M. Hydration mechanisms. In: Materials Science of Concrete I. Ed. Skalny, J. P., American Ceramic Society, 1989;
- GILLOTT, J.E. & CZARNECKI, B. Crack counts in air-entrained and non-air-entrained concrete subjected to accelerated and fog-room curing. Cement, Concrete and Aggregates, vol. 16, Nº 2, p 110-114, Dec 1994;
- GLASSER, F. P. Chemical, mineralogical and microstructural changes occurring in hydrated slag-cement blends. In: Material science of concrete II, 1991;
- GOLDSTEIN, Joseph I, et al - Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologist, materials scientists and geologists. New York, Plenum, 1992;
- GU, P., XIE, P., BEAUDOIN, J. J. & JOLICOEU, C. Investigation of the retarding effect of superplasticizers on cement hydration by impedance spectroscopy and other methods. Cement and Concrete Research, Vol 24, Nº 3, pp. 433-442, 1994;
- HOOTON, R. D. Influence of silica fume replacement of cement on physical properties and resistance to sulfate attack, freezing and thawing and alkali-silica reactivity. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 90 Nº 2, pp. 143-151, Mar-Apr, 1993;
- HUSSAIN, S. E. Effect of temperature on pore solution composition in plain cements. Cement and Concrete Research, Vol 23, Nº 6, p. 1357-1368, 1993;
- JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J.F. Hydration of portland cement. in: structure and performance of cements. Ed. Barbes, P. Applied Science Publishers, London, 1983;
- JENSEN, O. M. & HANSEN, P. F. Autogenous relative humidity change in silica fume-modified cement paste. Advances in Cement Research, vol. 7 Nº 25, pp. 33-38, Jan 1995;
- KHAN, M. S. & AYERS, M. E. Optimization of curing of silica fume concrete. Infrastructure: New Materials and Methods of Repair Proceedings of the Materials Engineering Conference, ASCE, New York - USA, pp. 820-827, Oct 1994;
- KIHARA, Y. et al. A microscopia do clínquer Portland e seus benefícios tecnológicos. In: 2º Congresso Brasileiro de cimento, São Paulo, 1990;

- KJELLESSEN, K. O., DETWILER, R. J. Reaction Kinetics of portland cement and mortars hydrated at different temperatures. Cement and Concrete Research, v22, n1, p 112, jan, 1992;
- KJELLESSEN, K. O., JENNINGS, H. M. & LAGERBLAD, B. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. In Cement Concrete Research, V. 26, N° 4, pp. 593-599, 1996;
- KJELLESSEN, K. O., LAGERBLAD, B. & JENNINGS, H. M. Hollow-shell formation - an important mode in the hydration of Portland cement. In Journal of Materials Science, 32, pp. 2921-2927, 1997;
- KJELLESSEN, K. O.; DETWILER, R. J & GJORV, O. E. Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures. Cement and Concrete Research, vol. 20 N° 6, p 927-933, Nov. 1990;
- KJELLESSEN, O. K. Heat curing and post-heat curing regimes of high-performance concrete: Influence on microstructure and C-S-H composition. Cement and Concrete Research, Vol. 26, N° 2, pp. 295-307, 1996;
- KUZEL, H. J. Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cement. Cement and Concrete Composites, 18, pp. 195-203, 1996;
- LAHALIH, S. M.; ABSI-HALABI, M. & ALI, M. Ali - Effect of polymerization conditions of sulfonated-melamine formaldehyde superplasticizers on concrete. Cement and Concrete Research, vol. 18 pp. 513-531, 1988;
- LEGRAN, C. & WIRQVIN, E. - Effects of the initial structure of the cement paste in fresh concrete on the first development of strength. Influence of superplasticizer. In 9th International Congress on the Chemistry of cement, vol. 5, pp. 95-101, New Delhi, 1992;
- LI, Y., LANGAN, B. W. & WARD, M. A. The strength and microstructure of high-strength paste containing silica fume. Cement, concrete and Aggregates, vol. 18, N° 2, pp. 112-117, 1996;
- LIBORIO, J., B. L & DE MELO, A. B. A produção de argamassas e concretos de alto desempenho com agregados com $d_{max} \leq 9,5mm$, para aplicação em elementos estruturais. Anais da 27ª Jornadas Sudamericanas de Ingenieria Estructural. San Miguel de Tucuman - Argentina, 1995a
- LIBORIO, J., B. L, DE MELO, A. B. & AGNESINI, M. V. C. Algumas Características da Argamassa para a Produção de Elementos Pré-Moldados de Pequena Espessura. Anais da 37ª REIBRAC -IBRACON. Goiânia/GO, 1995;
- LIBORIO, J.B.L. & DE MELO, A. Estudo da produção de painéis pré-moldados de argamassa armada de vedações, lajes de piso e forro, executados mediante cura à vapor. RELATÓRIO TÉCNICO FAPESP Proc. 92-1472-5, 1995b;
- LIBÓRIO, J.B.L. Contribuição ao estudo patológico de construções de argamassa armada existentes no Brasil. São Carlos: EESC-USP, Tese de Doutorado, 1990;
- LOBO, C. & COHEN, M. D. Effect of silica fume on expansion characteristics of expansive cement pastes. ACI Materials Journal (American Concrete Institute), vol. 89 N° 5, pp. 481-491, Sep-Oct, 1992;
- MALHOTRA, V. M. - Developments in the use of superplasticizers. American Concrete Institute, SP-68, Detroit, Michigan, 1981;

- MEHTA, P. K. & MONTEIRO, P. J. M. - **Concreto: estruturas, propriedades e materiais**, São Paulo: Pini, p. 573, 1994;
- MONTEIRO, P. J. M. & MEHTA, P. K. - **Ettringite formation on the aggregate-cement paste interface**. *Cement & Concrete research*, vol 15, pp. 378-380, 1985;
- MURAT, M. **Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. Preliminary investigation on metakaolinite**. *Cement and Concrete Research*, v.13, p 259-266, 1983;
- NEVILLE, A. M. & BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. Ed. Longman Scientific & Technical. USA, 1990;
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. Trad. Salvador E. Giamusso. São Paulo: Pini, 1982;
- ONG, S. & DIAMOND, S. **Measurement of immediate ASR expansion of steam cured mortar bars**. *Cement and Concrete Research*, Vol 24, N° 7, pp. 1305-1310, 1994;
- OZYILDIRIM, C. & HALSTEAD, W. J. **Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume**. *ACI Materials Journal* (American Concrete Institute), vol. 91 N° 6, pp. 587-594, Nov-Dec, 1994;
- PATEL, H. H., BLAND, C. H. & POOLE, A. B. **The microstructure of concrete cured at elevated temperatures**. *Cement and Concrete Research*, vol. 25 N° 3, pp. 485-490, 1995;
- PATEL, H. H., BLAND, C. H. & POOLE, A. B. **The microstructure of steam-cured pre-cast concrete**. *Advances in Cement Research*, 8, N° 29, pp. 11-19, jan, 1996;
- RAMACHANDRAN, V. S. **"Concrete admixtures handbook - properties, science and technology"**, Noyes Publications, 1985;
- RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. **The composition and structure of C-S-H gels in cement pastes containing blast-furnace-slag**. In. *ICCC*, 9th, New Delhi, 1992;
- SARKAR, S. AITCIN, P. C. & DJELLOULI, H. **Synergistic roles of slag and silica fume in very high-strength concrete**. *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 12, N° 1, pp. 800-808, summer 1990;
- SARKAR, S. L. & AITCIN, P., C. **Dissolution rate of silica fume in very high strength concrete**. *Cement and Concrete Research*, vol. 17, pp. 591-601, 1987;
- SCALON, J. M. - **Admixtures - what's new on the market**. *Concrete International*, vol. 14, n°. 10, p. 28-31, oct 1992;
- SCANTON, J. M. - **Chemical admixtures: are ASTM standards appropriate to the needs of the user? Point of View**. *Concrete International*, pp 61-64, september 1994;
- SCRIVENER, K.L.; WIEKER, W. **Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures**. In: *ICCC*, 9th, v.1, New Delhi, India, 1992;
- SCRIVENER, K. & LEWIS, M. **A microstructure and microanalytical study of heat cured mortars and delayed ettringite formation**. *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. 4 Performance and Durability of Cementitious Materials, Gothenburg, Sweden, June 2-6, 1997;
- SCRIVENER, K. L. **Effect of heat treatment on inner product C-S-H**. *Cement and Concrete Research*, vol. 22 N° 6, pp. 1224-1226, Nov. 1992;

- SCRIVENER, K. L. Microscopy methods in cement and concrete science. Paper not included in proceedings In. ICCI, Suécia, 1997;
- SCRIVENER, K. L. The microstructure of concrete. In Materials Science of Concrete, p. 127-161, 1988;
- SHAYAN, A., QUICK, G. W. & LANCUCKI, C. J. Morphological, mineralogical and chemical features of steam-cured concrete containing densified silica fume and various alkali levels. Advances in Cement Research, vol. 5 N° 20, pp. 151-162, Oct 1993;
- SIEDEL, H. et al. Secondary ettringite formation in heat treated portland cement concrete: influence of different w/c ratios and heat treatment temperatures. Cement and Concrete Research, v2, n4, p 453 , 1993;
- SIVIERO, E. Evaluation of early concrete strength. Materials and Structures, vol 27, N° 169, pp. 273-284, 1994;
- STRUBLE, L. J., STUTZMAN, P. E. & FULLER, E. R. Microstructural aspects of the fracture of hardened cement paste. Journal American Ceramic Society, 72 [12] pp. 2295-2299, 1989;
- TAYLOR, H. F. W. & NEWBURY, D. E. An electron microprobe study of a mature cement paste. Cement Concrete Research, v.14, n.4, pp.565-573, 1984;
- TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry. Academic Press Ltd, London, 1992;
- TAYLOR, H., F., W. Sulfate reactions in concrete - microstructural and chemical aspects in cement technology. - Ceramic Transactions, p 61-78, V. 40, Ed. E. M. Gartner and H. Uchikawa, 1993;
- UCHIKAWA, H. Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture. In Conference in Tribute to Micheline Mornville Regourd, Canadá, 1994;
- WU, X. JIANG, W. ; ROY, D. M. Early activation and properties of slag cement. Cement and Concrete Research, v.20., n.6, p.961-74, nov.1990;
- ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. Dissertação de Mestrado. São Paulo, Instituto de Geociências, 1989;
- ZHANG, M. & GJORV, O. E. Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes. Cement and Concrete Research, vol. 21, pp. 800-808, 1991.