

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Eduardo Issamu Funahashi Júnior

Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto

**São Paulo
2018**

Eduardo Issamu Funahashi Júnior

Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Habitação: Planejamento e Tecnologia.

Data da aprovação ____/____/____

Prof. Dr. Valdecir A. Quarcioni (Orientador)
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo.

Membros da banca examinadora:

Prof. Dr. Valdecir Angelo Quarcioni (Orientador)
IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo

Profa. Dra. Maria Alba Cincotto (Membro)
USP - Universidade de São Paulo

Dr. Cláudio Sbrighi Neto (Membro)
Consultor

Eduardo Issamu Funahashi Júnior

Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Habitação: Planejamento e Tecnologia.

Área de Concentração: Tecnologia em Construção de Edifícios

Orientador: Dr. Valdecir Angelo Quarcioni

São Paulo

Junho/2018

Ficha Catalográfica

Elaborada pelo Departamento de Acervo e Informação Tecnológica – DAIT
do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT

F979i

Funahashi Júnior, Eduardo Issamu

Influência do tipo de cimento Portland no desempenho de pastas e argamassas a partir de medidas calorimétricas: uma contribuição ao estudo de desempenho do concreto. / Eduardo Issamu Funahashi Júnior. São Paulo, 2018.
200p.

Dissertação (Mestrado em Habitação: Planejamento e Tecnologia) - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Área de concentração: Tecnologia em Construção de Edifícios.

Orientador: Dr. Valdecir Angelo Quarcioni

1. Calorimetria isotérmica 2. Calorimetria semi-adiabática 3. Calor de hidratação 4. Argamassa 5. Cimento Portland 6. Desempenho do concreto 7. Tese I. Quarcioni, Valdecir Angelo, orient. II. IPT. Coordenadoria de Ensino Tecnológico III. Título

18-85

CDU 69(043)

*Dedico este trabalho ao meu filho Bruno.
Que é a Luz, Paz e o Amor de minha vida.*

Nas grandes batalhas da vida, o primeiro
passo para a vitória é o desejo de vencer
Mahatma Gandhi

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me concedido a oportunidade de dividir experiências e aprendizados com todas as pessoas que contribuíram ao longo desta jornada para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

Ao Dr. Valdecir Quarcioni, pela sua orientação, amizade e dedicação dada ao longo do andamento de todo o projeto, meus sinceros agradecimentos pela sua compreensão e conselhos precisos e esclarecedores.

A empresa Desek, e especialmente ao amigo Dr. Selmo Kuperman, pela sua sabedoria e exemplo de ser humano e que eu tenho a honra de compartilhar de seus ensinamentos durante quase uma década. Meus sinceros agradecimentos.

A Dr. Maria Alba pela sua contribuição técnica e ensinamentos fundamentais para a conclusão deste trabalho. Eu particularmente fico agradecido de saber que as nossas conversas que se iniciaram em meados de 2008, contribuíram de forma significativa para a elaboração e desenvolvimento deste projeto.

Ao Dr. Cláudio Sbrighi pelas suas orientações e contribuições para a concretização deste trabalho.

Aos colegas do LMCC, do IPT, que atuaram com maestria nas realizações, discussões e interpretações dos ensaios: Karoline Gonçalves, Edwin Miranda, Erick Fonseca, Jilson Cardoso, Fabiano Ferreira Chotoli, Sergio Soares de Lima e a todos os técnicos que contribuíram para a idealização deste projeto. Um especial agradecimento ao colega Anderson Lopes pela sua dedicação, empenho e companheirismo durante a realização dos ensaios de calorimetria, muito obrigado pelas discussões técnicas e todo apoio para conclusão deste trabalho.

Ao Sr. Guilherme Gallo, da Metacaulim do Brasil pelo fornecimento do material para pesquisa.

A Ariane Martho, da GCP do Brasil, pelo fornecimento do aditivo químico e ensaios de caracterização.

A Associação Brasileira de Cimento Portland pela realização dos ensaios de calorimetria pelo método da garrafa de *Langavant*.

À toda minha família e, especialmente, aos meus pais Solange e Eduardo, por todo o incentivo durante toda a minha. Ao meu irmão Fernando Funahashi por sempre estar ao meu lado com palavras de carinho nos momentos mais conturbados.

Ao meu amor e companheira de vida Camila pela paciência, generosidade e companheirismo nos momentos mais difíceis para a conclusão deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos e colegas que de alguma forma contribuíram de forma direta ou indireta para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

A grande versatilidade nas aplicações do cimento Portland, nos distintos tipos de obras civis, explica o seu grande consumo em âmbito mundial tornando-se imprescindível o conhecimento do seu comportamento, durante a sua hidratação quando em contato com a água e, conseqüentemente, sua ação no desempenho de argamassas e concretos. A água ao entrar em contato com o cimento Portland anidro promove a sua dissolução gradual e as reações químicas desta interação são denominadas reações de hidratação. Estas reações são exotérmicas e a evolução do calor liberado resultante de fenômenos de dissolução-precipitação é de importância fundamental em tecnologia dos materiais cimentícios. Através de medidas calorimétricas é possível avaliar o desempenho de diferentes tipos de cimento quando da utilização de adições minerais, aditivos, teor de água e temperatura de cura, através da taxa de liberação de calor durante as reações de hidratação. Esta pesquisa aborda a utilização de calorimetria isotérmica e semiadiabática para prever o calor de hidratação em pastas e argamassas. Além das técnicas já consagradas, é avaliada a utilização de novo equipamento de calorimetria semiadiabática para uso em laboratórios e obras. São avaliados seis grupos de misturas cimentícias sendo um grupo de referência e sem adição, três grupos com adição de escória de alto forno e dois grupos com adição de metacaulim em proporções similares às normalmente empregadas comercialmente no Brasil. Os resultados desta pesquisa apresentaram boa correlação entre os métodos calorimétricos utilizados para estudo em pastas e argamassas em relação ao calor total acumulado para a idade de 168 horas. O calorímetro isotérmico mostrou-se mais sensível para estudo da influência dos tipos de cimento nas primeiras horas, enquanto que as medidas semiadiabáticas são adequadas para avaliar o calor gerado quando da aceleração da reação pelo próprio aumento da temperatura da amostra durante as reações de hidratação e mais próximas do que ocorre nos elementos estruturais na prática. Estas técnicas são complementares e contribuem de forma positiva para melhor entendimento das reações de hidratação do cimento.

Palavra chave: calorimetria; calor de hidratação; cimento Portland; concreto; desempenho; durabilidade.

ABSTRACT

Influence of Portland cement type on the performance of pastes and mortars from calorimetric measurements: a contribution to the concrete performance study

The great versatility in Portland cement applications, in the different types of civil works, explains its great worldwide consumption making it necessary to know its behavior during its hydration when in contact with water, and consequently its action in the performance of mortars and concretes. The contact of the water with the anhydrous Portland cement promotes its gradual dissolution and the chemical reactions of this interaction are denominated hydration reaction. These reactions are exothermic and the evolution of released heat resulting from released from dissolution-precipitation phenomena is of fundamental importance in cement technology. By means of calorimetric measurements it is possible to evaluate the performance of different types of cements when using additions, additives, water content and curing temperature, through the rate of release of heat during the hydration reactions. By means of calorimetric measurements it is possible to evaluate the performance of different types of cements when using additions, additives, water content and curing temperature, through the rate of release of heat during the hydration reactions. This research approaches different calorimetric techniques (isothermal and semi adiabatic) to predict the heat of hydration in pastes and mortars. In addition to the already established techniques, the use of new semi-adiabatic calorimetry equipment for use in laboratories and works is evaluated. Six groups of cementitious mixtures are evaluated, being a reference group and without addition, three groups with addition of blast furnace slag and two groups with addition of metacaulim in proportions similar to those normally employed commercially in Brazil. This research presented a good relation between the calorimetric methods used for the study of pastes and mortars in relation to the accumulated total heat for age of 168 hours. The isothermal calorimeter was more sensitive to study the influence of the types of cement in the first hours, whereas the semi-adiabatic measurements are more suitable to evaluate the heat generated when the reaction is accelerate by the increase of the temperature of the sample during the hydration reactions and closer to what occurs in the structural elements in practice. These techniques are complementary and contribute positively to a better understanding of cement hydration reactions.

Keyword: calorimetry; heat hydration; Portland cement; concrete; performance; durability

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - (a) Fissuras em barragem de concreto compactado com rolo; (b) Fissuras de origem térmica, com abertura de 0,8mm, em vertedouro de pequena central hidrelétrica	16
Figura 2 – Sistema em alvenaria para determinação prática da elevação de temperatura em concreto em obra com isolamento de isopor	17
Figura 3 - (a) Medida do fluxo de calor através de sensores de temperatura e (b) calorímetro semiadiabático modelo Grace Adiacal.....	18
Figura 4 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP II E 32 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.	23
Figura 5 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP II E 40 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.	23
Figura 6 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP II F 32 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.	24
Figura 7 – Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP II Z 32 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.	24
Figura 8 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP III 40 RS indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.	25
Figura 9 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP IV 32 e CP IV 32 RS indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.	25
Figura 10 – Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> do cimento CP V ARI e CP V ARI RS indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente. ...	26
Figura 11 – Estruturação geral da pesquisa	31
Figura 12 - Esquema ilustrativo dos três métodos de ensaio calorimétrico utilizados no estudo	37
Figura 13 – Esquema geral do experimento para avaliação do calor de hidratação envolvendo os diferentes tipos de cimento e medidas calorimétricas.....	38
Figura 14 – Gráfico da evolução da hidratação do C ₃ S: evolução do calor de hidratação e da concentração de cálcio em função do tempo	49
Figura 15 - Ilustração esquemática de (a) calorimetria isotérmica [calor de condução] e (b) calorimetria semiadiabática. P: produção de calor; R: referência; S: amostra; T: temperatura; t: tempo.....	60
Figura 16 - Um exemplo de como (a) temperatura, (b) energia térmica e (c) desenvolvimento de calor acumulado ao longo do tempo em um calorímetro isotérmico, semiadiabático e adiabático. Nota-se que a pasta ou argamassa é	

geralmente utilizada em calorimetria isotérmica, enquanto a argamassa ou concreto é usado em calorimetria semi adiabática.	62
Figura 17 – Função de Maturidade Nurse-Saul	63
Figura 18 – Perfil de energia durante as reações	66
Figura 19 – Esquema geral dos ensaios calorimétricos – Calorimetria isotérmica (CI); calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> (GL) e calorimetria semiadiabática pelo HeatBox.....	76
Figura 20 – Esquema geral dos ensaios calorimétricos em pastas e argamassas no calorímetro isotérmico	78
Figura 21 - Esquema de realização do ensaio calorimétrico de argamassas em calorímetro semiadiabático: método da garrafa de <i>Langavant</i>	85
Figura 22 - Esquema de realização dos ensaios calorimétricos em argamassas no calorímetro semiadiabático (HeatBox).....	92
Figura 23 – Difratoograma de raios-X da amostra de metacaulim	109
Figura 24 – Difratoograma de raios-X da amostra do cimento CP V - REF	110
Figura 25 – Difratoograma de raios-X da amostra do cimento CP IV M15.....	111
Figura 26 – Difratoograma de raios-X da amostra do cimento CP V-ARI	113
Figura 27 – (a) Curvas de distribuição discreta da granulometria a laser do cimento CP V - REF, CP IV M15 e CP V ARI e (b) Curvas de distribuição acumulada da granulometria a laser do cimento CP V - REF, CP IV M15 e CP V ARI.....	116
Figura 28 – Curvas de distribuição discreta (a) e acumulada (b) da granulometria a laser da escória de alto forno	117
Figura 29 – Influência da área específica (cm^2/g) determinada pelo método de Blaine nos resultados de resistência à compressão das amostras de cimento: CP V-REF; CP IV M15 e CP V ARI.	118
Figura 30 – Curvas TG-DTG da amostra de cimento CP V-REF	120
Figura 31 – Curvas TG-DTG da amostra de cimento CP IV M15	121
Figura 32 – Curvas TG-DTG da amostra de cimento CP V ARI	122
Figura 33 – Curvas de TG-DTG da escória de alto forno	123
Figura 34 – Curvas de TG-DTG do metacaulim	124
Figura 35 – Curva de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Cimento CP V-REF	126
Figura 36 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Temperaturas medidas na garrafa de referência e nas amostras 1 e 2 – Cimento CP V-REF	126
Figura 37 – Curva de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Cimento CP IV M15	127
Figura 38 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Temperaturas medidas na garrafa de referência e nas amostras 1 e 2 – Cimento CP IV M15	128
Figura 39 – Ensaio de calor de hidratação através do método da garrafa de <i>Langavant</i> – Cimentos CP V-REF (GL) x CP IV M15 (GL).....	129

Figura 40 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Desenvolvimento das temperaturas das amostras de cimentos: CP V-REF (GL) x CP IV M15 (GL)	129
Figura 41 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Análise do efeito Fíller.....	131
Figura 42 – Curvas das temperaturas medidas durante a calibração do molde de folha de Flandres e molde de PVC – Método HeatBox	133
Figura 43 – Desenvolvimento das temperaturas das amostras considerando o molde de PVC e o molde metálico.....	134
Figura 44 – Curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade (HB).....	136
Figura 45 – Curvas de desenvolvimento das temperaturas para as amostras de cimento: CP V-REF (HB), CP IV M15 (HB), CP II E34 (HB) e CP V-ARI (HB) no calorímetro HeatBox.	137
Figura 46 – Curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade para as amostras de cimento: CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V-ARI e $E_a=33,5$ kJ/mol no calorímetro HeatBox.....	138
Figura 47 – Curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade para as amostras de cimento: CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V-ARI	139
Figura 48 – Curvas de fluxo de calor obtidas por calorimetria isotérmica até 24 horas para os cimentos CP V-REF (CI), CP II E34 (CI), CP II E6 (CI), CP III E70 (CI), CP II M8 (CI), CP IV M15 (CI), CP V ARI (CI) – Temperatura de ensaio de 23°C.....	140
Figura 49 – Curva de fluxo de calor – Cimento composto com escória de alto forno - Temperatura de ensaio de 23°C até 50 horas.....	141
Figura 50 – Curva de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim - Temperatura de ensaio de 23°C até 30 horas.....	141
Figura 51 – Curvas de fluxo de calor – Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperatura de ensaio de 23°C até 50 horas.....	142
Figura 52 – Curvas de fluxo de calor – Pasta x Argamassa - Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperatura de ensaio de 23°C até 40 horas	142
Figura 53 – Curvas de fluxo de calor – Pasta x Argamassa - Cimento CP IV M15 x CP IV M15.ARG - Temperatura de ensaio de 23°C até 20 horas	143
Figura 54 – Taxa de liberação de calor da pasta de cimento CP V-REF T23(CI) e da pasta com 92% de cimento CP V-REF e 8% de metacaulim até 36 horas – Efeito Fíller.....	143
Figura 55 – Taxa de liberação de calor da pasta de cimento CP V-REF T23(CI) e da pasta com 85% de cimento CP V-REF e 15% de metacaulim até 36 horas– Efeito Fíller.....	144
Figura 56 – Curvas de fluxo de calor – Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 14 horas	146
Figura 57 – Curvas de fluxo de calor – Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas	146

Figura 58 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 6% de escória de alto forno (CP II E6) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas	147
Figura 59 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 34% de escória de alto forno (CP II E34) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas	147
Figura 60 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 70% de escória de alto forno (CP III E70) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas	148
Figura 61 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 44°C até 20 horas.....	148
Figura 62 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 65°C até 16 horas.....	149
Figura 63 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 8% de metacaulim (CP II M8) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas	149
Figura 64 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 15% de metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas	150
Figura 65 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim - Temperatura de ensaio de 44°C até 40 horas.....	150
Figura 66 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim - Temperatura de ensaio de 65°C até 12 horas.....	151
Figura 67 – Curvas de fluxo de calor – Cimento referência e sem adição - pasta x argamassa- Temperaturas de ensaio 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas.....	151
Figura 68 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim – pasta x argamassa - Temperaturas de ensaio de 65°C até 16 horas	152
Figura 69 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento CP V-REF - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C	153
Figura 70 – Curvas de calor de hidratação acumulado – CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.....	154
Figura 71 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento CP V-REF e CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.....	154
Figura 72 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 6% de escória de alto forno (CP II E6) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.	155
Figura 73 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 34% de escória de alto forno (CP II E34) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.....	155
Figura 74 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 70% de escória de alto forno (CP III E70) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.....	156
Figura 75 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 23°C.	156
Figura 76 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 44°C.	157

Figura 77 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 65°C.	157
Figura 78 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 8% de metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.....	158
Figura 79 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 15% de metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.....	158
Figura 80 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C	159
Figura 81 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com metacaulim - Temperaturas de ensaio de 44°C	159
Figura 82 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com metacaulim - Temperaturas de ensaio de 65°C	160
Figura 83 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento referência e sem adição - pasta x argamassa- Temperaturas de ensaio 23°C, 44°C e 65°C	160
Figura 84 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento com adição de 15% de metacaulim - pasta x argamassa- Temperaturas de ensaio 23°C, 44°C e 65°C	161
Figura 85 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado CP V-REF (a) e CP V ARI (b)	162
Figura 86 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 6% (a), 34% (a) e 70% (c) de escória de alto forno	162
Figura 87 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 8% (a) e 15% (b) de metacaulim	163
Figura 88 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado para as argamassas CP V-REF ARG sem adição (a) e CP IV M15 ARG com adição de 15% de metacaulim.....	163
Figura 89 - Curvas de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 8% de metacaulim	166
Figura 90 - Curvas de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 15% de metacaulim.....	166
Figura 91 – Determinação do tempo de início e fim de pega para a argamassa com utilização de cimento CP V ARI com a agulha de Proctor	170
Figura 92 – Evolução das resistências à compressão em relação ao tempo de fim de pega.....	172
Figura 93 – Inverso da resistência <i>versus</i> inverso da idade, em relação ao tempo de pega.....	172
Figura 94 – “k” <i>versus</i> temperatura de cura.....	172
Figura 95 – Logaritmo natural de “k” <i>versus</i> inverso absoluto da temperatura em Kelvin.....	172
Figura 96 – Evolução do grau de hidratação em relação ao tempo em horas	175
Figura 97 – Inverso do grau de hidratação <i>versus</i> inverso da idade em relação ao tempo.....	175
Figura 98 – “k” <i>versus</i> temperatura de cura.....	175
Figura 99 – Logaritmo natural de “k” <i>versus</i> inverso absoluto da temperatura em Kelvin.....	175

Figura 100 – Evolução do grau de hidratação em relação ao tempo em horas	176
Figura 101 – Inverso do grau de hidratação <i>versus</i> inverso da idade em relação ao tempo.....	176
Figura 102 – “k” <i>versus</i> temperatura de cura.....	176
Figura 103 – Logaritmo natural de “k” <i>versus</i> inverso absoluto da temperatura em Kelvin.....	176
Figura 104 – Calor de hidratação acumulado determinado através do método da garrafa de Langavant e área específica (Blaine) para as amostras de cimento CP V-REF e CP IV M15.....	180
Figura 105 – Calor de hidratação acumulado determinado através do HeatBox e área específica (Blaine) para as amostras de cimento CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V ARI.	181
Figura 106 – Calor de hidratação acumulado determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C e área específica (Blaine) para as amostras de cimento sem adição	181
Figura 107 – Calor de hidratação acumulado determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C e área específica (Blaine) para as amostras de cimento compostos com escória de alto forno.....	182
Figura 108 – Calor de hidratação acumulado determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C e área específica (Blaine) para as amostras de cimento compostos com metacaulim	182

LISTA DE FOTOS

Foto 1 – Calorímetro adiabático para concreto do laboratório de Furnas	30
Foto 2 – Misturador tipo Y – Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT ..	72
Foto 3 – (a) Calorímetro isotérmico de condução Tam Air; (b) ampola de vidro com volume de 25mL.	79
Foto 4 – Preparação das amostras secas previamente à sua colocação na estufa.	80
Foto 5 – Determinação da temperatura das misturas secas previamente à adição da água.....	80
Foto 6 – (a) Utensílios para confecção das pastas e argamassas para realização dos ensaios em calorímetro isotérmico; (b) Estufa utilizada para pré-aquecimento dos materiais.....	80
Foto 7 – Aquecimento do banho térmico por meio da utilização de resistência térmica.....	81
Foto 8 – Isolamento do banho térmico por meio de caixa de isopor para minimizar a perda de calor para o ambiente	81
Foto 9 – Aquecimento da água deionizada para confecção das pastas e argamassas	81
Foto 10 – Determinação da massa das amostras.....	81
Foto 11 – Ilustração da velocidade de rotação do misturador de 1415 rpm.	82
Foto 12 – Mistura das pastas e argamassas em banho térmico.	82
Foto 13 – Determinação da temperatura da amostra na ampola previamente à sua colocação no calorímetro isotérmico.	82
Foto 14 - Determinação da temperatura da amostra na ampola previamente à sua colocação no calorímetro isotérmico.	82
Foto 15 – Conjunto de garrafas de <i>Langavant</i> para realização para determinação do calor de hidratação em argamassas	86
Foto 16 – Garrafa de referência mantida fechada a vácuo - Ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i>	86
Foto 17 – Detalhe da garrafa para colocação da amostra de argamassa	86
Foto 18 – Detalhe do local onde é colocado o molde metálico com a argamassa ...	86
Foto 19 – Detalhe do isolamento da garrafa de <i>Langavant</i> fixado no sistema de fechamento.	87
Foto 20 – Detalhe da passagem do sensor de temperatura que é colocado no centro da amostra de argamassa.....	87
Foto 21 – Detalhe da amostra de argamassa e molde confeccionado com folha de flandres	87
Foto 22 – Detalhe superior da amostra de argamassa. Notar tubo de ensaio fixado na argamassa por onde é colocado o sensor de temperatura no centro da amostra	87
Foto 23 – Equipamento utilizado para mistura das argamassas. Notar o recipiente de água deionizada utilizado para confecção das argamassas.....	87
Foto 24 - Visualização da interface do software de aquisição das leituras de temperaturas nas garrafas	87
Foto 25 – Confecção de molde com tubo de PVC	89

Foto 26 – Molde de tubo de PVC com “CAP” colado	89
Foto 27 – Molde metálico confeccionado com folha de Flandres.....	90
Foto 28 – Detalhe dos moldes metálicos utilizados para realização dos ensaios no HeatBox.....	90
Foto 29 – Aquecimento da água através de resistência térmica e monitoramento da temperatura durante o seu aquecimento.....	90
Foto 30 – Determinação da massa de água empregada na calibração do molde metálico	90
Foto 31 – Detalhe do termopar tipo “J” e tubo de cobre de proteção utilizado para determinação das temperaturas.....	90
Foto 32 – Detalhe do termopar tipo “J” acoplado no tubo de cobre de proteção, a ser inserido no molde metálico.....	90
Foto 33 – Fechamento do molde com tampa metálica e vedação através de massa de modelar para minimizar a perda de água por evaporação na realização dos ensaios	91
Foto 34 – Datalogger para registro da temperatura da amostra e temperatura ambiente durante a realização dos ensaios	91
Foto 35 – Colocação do molde com a amostra no HeatBox	91
Foto 36 – Ensaio de calibração em andamento, com o HeatBox devidamente fechado.....	91
Foto 37 – (a) Conjunto das quatro frações da <i>Areia normal brasileira</i> ; (b) areia grossa (#16); (c) areia média (#30); (d) areia média fina (#50) e (e) areia fina (#100)	93
Foto 38 – Termômetro utilizado para determinação das temperaturas dos materiais de argamassa	93
Foto 39 – Termômetro utilizado para medir a temperatura ambiente.....	93
Foto 40 – Determinação da temperatura das quatro frações da <i>Areia normal brasileira</i> , utilizadas para confecção das argamassas (a) areia grossa [#16]; (b) areia média [#30]; (c) areia média fina [#50] e (c) areia fina [#100].....	94
Foto 41 – Pesagem do cimento e de determinação da sua temperatura	94
Foto 42 – Água pesada e determinação da sua temperatura	94
Foto 43 – (a) e (b) Pesagem do aditivo ADV 585	94
Foto 44 – Pesagem da areia	95
Foto 45 – Mistura manual dos materiais secos em sacos plásticos	95
Foto 46 – Misturador HILT TE 5 empregado para misturar a argamassa	95
Foto 47 – Mistura da argamassa em balde de plástico	95
Foto 48 – Adensamento da argamassa em mesa vibratória, em duas etapas com duração de 05 segundos para cada camada	95
Foto 49 – Determinação da temperatura da argamassa recém-preparada.....	95
Foto 50 – Determinação da massa da argamassa no molde metálico.....	96
Foto 51 – Massa de modelar utilizada para minimizar a evaporação de água da amostra e óleo mineral utilizado na instalação do termopar	96
Foto 52 – Utilização de óleo mineral no tubo de ensaio instalado no centro da amostra para favorecer a condução de calor	96

Foto 53 - Colocação da tampa metálica previamente ao início da coleta de dados do ensaio	96
Foto 54 – Ensaio do HeatBox em andamento. Detalhe do Datalogger fixado na tampa do equipamento	96
Foto 55 - Amostra ao final do ensaio no HeatBox.....	96
Foto 56 – Molde utilizado para determinação do tempo de pega através da utilização da agulha de Proctor.....	99
Foto 57 – Recipiente com água e com as laterais termicamente isoladas com isopor para minimizar a perda de calor para o ambiente	99
Foto 58 – Instalação de termostato para manutenção da temperatura constante do banho térmico	100
Foto 59 – Detalhe do termostato ou regulador de temperatura do banho térmico .	100
Foto 60 – Mistura manual dos materiais secos para a argamassa em uma de saco plástico.....	100
Foto 61 – Determinação da temperatura dos materiais secos	100
Foto 62 – Estufa climatizada para pré-aquecimento dos materiais utilizados para determinação do tempo de pega para 44°C e 65°C	100
Foto 63 – Acondicionamento dos aparatos e materiais secos em estufa destinados à dosagem e moldagem das argamassas para acondicionamento térmico	100
Foto 64 – Misturador utilizado para confecção das argamassas	101
Foto 65 – Tipo de misturador utilizado para confecção das argamassas.....	101
Foto 66 - Determinação da massa de água utilizada para confecção das argamassas	101
Foto 67 – Mistura dos materiais em balde plástico previamente a colocação da argamassa no molde.....	101
Foto 68 - Determinação da temperatura da argamassa no balde plástico	101
Foto 69 – Adensamento através de mesa vibratória.....	101
Foto 70 - Determinação da temperatura da argamassa e tempo de pega com agulha de Proctor	102
Foto 71 – Monitoramento da temperatura ambiente e temperatura da amostra com sensor de temperatura	102
Foto 72 - Conjunto de agulhas de Proctor utilizado para realização dos ensaios em argamassa	102
Foto 73 – Determinação do tempo de pega através da penetração pela agulha de Proctor	102
Foto 74 – Determinação da temperatura superficial da amostra através de termômetro digital	102
Foto 75 – Fechamento do aparato com isopor e madeira para minimizar a perda de calor para o ambiente	102
Foto 76 – Mistura dos materiais realizado em balde de plástico	103
Foto 77 – Determinação da temperatura da argamassa fresca	103
Foto 78 – Conjunto de moldes de corpos-de-prova das argamassas	104
Foto 79 – Detalhe do desmoldante aplicado previamente nas paredes do molde .	104
Foto 80 – Colocação da argamassa nos moldes	104

Foto 81 – Adensamento da argamassa no molde	104
Foto 82 – Instalação de sensores de temperatura para aquisição <i>on line</i> da temperatura durante o período de cura	104
Foto 83 – Registro das temperaturas através de datalogger com intervalo de 40 s	104
Foto 84 – Tamponamento dos corpos-de-prova moldados com placa de vidro para minimizar a evaporação de água nas primeiras horas	105
Foto 85 – Cura dos corpos-de-prova por imersão em água saturada com cal à temperatura de 23°C.....	105
Foto 86 – Cura térmica dos corpos-de-prova em temperatura de 65°C mantidos em estufa com climatização controlada. Notar sensores de temperatura instalados....	105
Foto 87 – Cura térmica dos corpos-de-prova em temperatura de 44°C mantidos em estufa com climatização controlada	105
Foto 88 – Detalhe dos corpos-de-prova após retirada da cura e previamente ao seu capeamento com enxofre.....	105
Foto 89 – Corpos-de-prova de argamassa sendo preparados para ensaio mecânico	105
Foto 90 – Detalhe dos corpos-de-prova com capeamento de enxofre	106
Foto 91 – Capeamento dos corpos-de-prova para nivelamento das suas superfícies previamente aos ensaios de resistência à compressão	106
Foto 92 – (a) Máquina de Ensaio Universal utilizada para romper os corpos-de-prova (b) Detalhes do rompimento dos corpos-de-prova à compressão	106

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Calor de hidratação para cimentos brasileiros de acordo com NBR 12006:1990 – Cimento Tipo CP II e CP III - Período entre 2006 e 2017 – Ensaios realizados no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland). ...	21
Tabela 2 – Calor de hidratação para cimentos brasileiros de acordo com NBR 12006:1990 – Cimento Tipo CP IV e CP V - Período entre 2006 e 2017 – Ensaios realizados no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland). ...	22
Tabela 3 – Avaliação geral do calor de hidratação acumulado na idade de 168 horas para cimentos nacionais na última década (período de 2006 a 2017).	28
Tabela 4 – Composição das misturas cimentícias elaboradas em laboratório com adição de escória de alto forno e metacaulim	33
Tabela 5 – Composição mineralógica média típica de um clínquer de cimento Portland	41
Tabela 6 – Composição típica do metacaulim de alta reatividade.	43
Tabela 7 – Composição química da escória de alto-forno	44
Tabela 8 - Composição da fase aquosa em contato com o cimento	48
Tabela 9 - Reações químicas de hidratação e principais fases formadas	51
Tabela 10 - Calor de hidratação dos compostos puros	56
Tabela 11 - Calor de hidratação das fases principais puras do clínquer	56
Tabela 12 – Classificação de cimentos com baixo calor de hidratação.....	57
Tabela 13 – Composição do cimento.....	58
Tabela 14 – Detalhamento da caracterização dos materiais utilizados no estudo....	71
Tabela 15 – Composição dos cimentos elaborados em laboratório	72
Tabela 16 – Resultados de caracterização química das amostras de cimento – CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI.....	107
Tabela 17 – Resultados de caracterização química da escória de alto forno – constituintes menores	107
Tabela 18 - Resultados de análise química por fluorescência de raios-X (FRX)....	108
Tabela 19 – Resultado de ensaio da atividade pozolânica - metacaulim	108
Tabela 20 – Amostra de metacaulim dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas.....	109
Tabela 21 – Amostra CP V-REF dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas	110
Tabela 22 – Amostra CP IV M15 - dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas	112
Tabela 23 – Amostra CP V ARI - dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas (Elaborado pelo autor)	114
Tabela 24 – Resultados de resistência à compressão (CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI)	115
Tabela 25 – Resultados de ensaios físicos das amostras CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI	115
Tabela 26 – Resultados de caracterização física das amostras de cimento: massa específica, área específica, índice de finura e granulometria a laser.	116

Tabela 27 – Resultados de caracterização da granulometria a laser das amostras de CP V-REF, metacaulim e escória de alto forno	117
Tabela 28 – Dados de caracterização do aditivo ADVA 585	119
Tabela 29 – Dados da análise termogravimétrica (TG-DTG) do cimento CP V - REF	120
Tabela 30 – Dados da análise termogravimétrica (TG-DTG) do cimento CP IV M15	121
Tabela 31 – Dados da análise termogravimétrica (TG-DTG) da amostra CP V ARI	122
Tabela 32 – Dados de perdas de massa a partir das curvas TG-DTG da escória de alto forno	123
Tabela 33 – Dados de perdas de massa a partir das curvas TG-DTG do metacaulim	124
Tabela 34 – Resultados do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Cimento CP V-REF (Elaborado pelo autor)	125
Tabela 35 – Resultados do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> – Cimento CP IV M15	127
Tabela 36 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> para os cimentos CP V-REF e CP IV M15 (Elaborado pelo autor)	130
Tabela 37 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de <i>Langavant</i> para os cimentos CP V-REF e CP IV M15	131
Tabela 38 – Características dos moldes de PVC e de metal utilizados para realização dos ensaios	133
Tabela 39 – Parâmetros adotados para cálculo de calor de hidratação pelo método HeatBox	134
Tabela 40 – Parâmetros adotados para cálculo do calor de hidratação pelo método HeatBox	135
Tabela 41 – Dados de ensaio do calorímetro HeatBox adotando molde de PVC e molde de metal	135
Tabela 42 – Dados de ensaio do calorímetro HeatBox adotando molde de metal para as amostras de cimento CP V REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V ARI.....	137
Tabela 43 – Dados de calor de hidratação total acumulado para as amostras de cimento CP V-REF (HB), CP IV M15 (HB), CP II E34 (HB) e CP V ARI (HB). (Elaborado pelo autor)	139
Tabela 44 – Resultados de ensaio de calor de hidratação acumulado por calorimetria isotérmica – Temperatura de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C	161
Tabela 45 – Diferença percentual do calor de hidratação acumulado para temperaturas de ensaio de 44°C e 65°C em relação à temperatura de ensaio de 23°C.....	164
Tabela 46 – Grau de hidratação das pastas em relação à idade de 168 horas e considerando as temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C	165

Tabela 47 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo calorímetro isotérmico com temperatura de 23°C para os cimentos CP V-REF e CP II M8.....	167
Tabela 48 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo calorímetro isotérmico com temperatura de 23°C para os cimentos CP V-REF e CP IV M15 (elaborado pelo autor).....	168
Tabela 49 – Definição das idades de rompimento dos corpos-de-prova para as temperaturas de cura de 23°C, 44°C e 65°C a partir do tempo de fim de pega.....	171
Tabela 50 – Resultados de resistência à compressão para os corpos-de-prova curados nas temperaturas de 23C, 44°C e 65°C.....	171
Tabela 51 – Análise comparativa geral entre os métodos calorimétricos estudados na idade de 168 horas	178

Lista de Abreviaturas e Siglas

a/c	Relação água-cimento
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AQ	Análise química
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CNI	Confederação Nacional da Indústria
CP	Cimento Portland
DRX	Difração de raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
ICDD	International Center for Diffraction Data
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
LMCC	Laboratório de Materiais de Construção Civil
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma brasileira
PF	Perda ao fogo
pH	Potencial hidrogeniônico
RC	Resistência à compressão
RI	Resíduo insolúvel
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria de Cimento
TG/DTG	Análise termogravimétrica
UR	Umidade relativa
USGS	United States Geological Survey
USP	Universidade de São Paulo

Lista de Símbolos

Al_2O_3 (A)	Óxido de alumínio
CaO (C)	Óxido de cálcio
C_2S	Silicato dicálcico (Belita).
$\text{C}_3\bar{\text{S}} \cdot 2\text{H}_3$	Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)	Aluminato tricálcico
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S)	Silicato tricálcico (Alita)
C_4AF	Ferroaluminato de cálcio
$\text{C}_4\text{A} \cdot \bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$ ou $3\text{C}_4\text{A} \cdot \bar{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$	Monossulfoaluminato de cálcio (AFm)
$\text{C}_6\text{A} \cdot \bar{\text{S}} \cdot 3\text{H}_{32}$	Trissulfoaluminato de cálcio ou etringita (AFt)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
CaO(l)	Óxido de cálcio livre
CaSO_4	Sulfato de cálcio (Anidrita)
$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio hemi-hidratado
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de cálcio di-hidratado (Gipsita)
CH	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
Cl	Cloreto
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
Ea	Energia de ativação aparente
Fe_2O_3 (F)	Óxido de ferro
H_2O (H)	Água
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
H_3PO_4	Ácido fosfórico
MgO	Óxido de magnésio
Na_2O	Óxido de sódio
OH	Íon hidroxila
P	Fósforo
P_2O_5	Óxido de fósforo
PO_4^{2-}	Íon Fosfato
S (SiO_2)	Óxido de silício
SiO_2	Anidrido silícico
$\bar{\text{S}}$ ou SO_3	Anidrido sulfúrico
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicato dicálcico (Belita)
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Ferroaluminato tetracálcico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVO	19
3	JUSTIFICATIVA DA PESQUISA E O CENÁRIO TECNOLÓGICO ATUAL	20
4	METODOLOGIA DA PESQUISA	31
4.1.	Materiais e métodos empregados na pesquisa	32
4.2.	Ensaio calorimétrico	35
4.3.	Avaliação do calor de hidratação através dos métodos calorimétricos empregados	36
4.4.	Avaliação da Influência do tipo de cimento Portland no desenvolvimento do calor de hidratação	37
5	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
5.1.	O cimento Portland e os cimentos compostos	39
5.2.	Reações de hidratação e pozolânicas	44
5.2.1.	Mecanismos de hidratação	48
5.3.	Calor de hidratação	55
5.4.	Calorimetria	58
5.4.1.	Conceituação de maturidade	62
5.4.2.	Conceito de idade equivalente	64
5.4.3.	Energia de ativação	66
6	PROGRAMA EXPERIMENTAL	70
6.1.	Materiais utilizados	70
6.2.	Estrutura geral do programa experimental	70
6.2.1.	Preparação das amostras de cimento	72
6.3.	Técnicas analíticas aplicadas	72
6.3.1.	Análise química por via úmida (AQ)	73
6.3.2.	Análise química por fluorescência de raios-X (FRX)	73
6.3.3.	Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX)	73
6.3.4.	Ensaio físicos e mecânicos	74
6.3.5.	Área específica através da permeabilidade ao ar (Blaine)	74
6.3.6.	Determinação da atividade pozolânica – Ensaio <i>Chapelle</i>	74
6.3.7.	Análise termogravimétrica (DTA-TGA)	75
7	PREPARAÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS E DETALHAMENTO DA EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CALORIMÉTRICOS	76
7.1.	Calorimetria de condução isotérmica (CI)	77

7.1.1. Estudo exploratório – Determinação das curvas de calor de hidratação para o cimento CP V ARI.....	83
7.2. Calorimetria semiadiabática – Método da garrafa de <i>Langavant</i> (GL)	83
7.3. Calorimetria semiadiabática – HeatBox (HB).....	88
7.3.1. Determinação do coeficiente de perda de calor do equipamento HeatBox.....	88
7.3.2. Ensaio em argamassa com utilização do equipamento HeatBox.....	91
7.3.3. Estudo exploratório – Determinação da energia de ativação aparente (E_a) para o cimento CP V ARI através de ensaios mecânicos e calorimétricos	97
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
8.1. Caracterização física, química e mineralógica das amostras.....	107
8.2. Caracterização do aditivo ADVA 585.....	119
8.3. Análise termogravimétrica das amostras de cimento, escória de alto forno e metacaulim	119
8.4. Ensaio calorimétricos – Pastas e argamassas	125
8.4.1. Ensaio em calorímetro semiadiabático pelo método da garrafa de <i>Langavant</i>	125
8.4.2. Ensaio calorimétricos – Calorímetro semiadiabático – Método HeatBox	132
8.4.3. Ensaio calorimétricos – Calorímetro isotérmico ou de condução.....	140
8.4.4. Análise comparativa e geral dos métodos calorimétricos aplicados	177
9 CONCLUSÕES	184
10 ESTUDOS FUTUROS.....	189
REFERÊNCIAS	190

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material construtivo amplamente disseminado e utilizado em praticamente todo o mundo e a sua utilização abrange desde pequenas construções de casas de alvenaria até grandes construções com volumes massivos de usinas hidrelétricas. Segundo a USGS (*United States Geological Survey* ou Pesquisa Geológica dos Estados Unidos) a produção mundial de cimento em 2016 e 2017 manteve-se praticamente constante totalizando, aproximadamente, 4,1 bilhões de toneladas por ano. Do volume total produzido mundialmente nos últimos dois anos, mais de 58% foi produzido pela China (USGS, 2018). Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, no ano de 2016 o Brasil produziu cerca de 57,8 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2018). A maior parte do cimento produzido é destinada para produção de concreto sendo a sua produção anual estimada em mais de 20 bilhões de toneladas (COSTA et al, 2013). Considerando o volume de produção de cimento e a importância da sua utilização na sociedade atual faz-se necessário o entendimento do seu comportamento quando da sua utilização na construção civil em argamassas ou concretos.

As propriedades do concreto que contém cimento Portland se desenvolvem como resultado das reações químicas entre os compostos anidros do cimento Portland e a água, porque as reações de hidratação são acompanhadas com alterações de matéria e energia e que devem ser levadas em consideração. A química do concreto ou argamassa é essencialmente a química da reação entre o cimento Portland e a água e, em qualquer reação química, as principais características de interesse são as alterações de matéria, as variações de energia e a velocidade de reação. Esses três aspectos de uma reação têm grande importância prática para o usuário de cimento Portland (MEHTA, MONTEIRO, 2008).

A função do cimento em mistura com a água é aglomerar partículas (agregados quaisquer) e ligá-las pela formação de produtos hidratados, com o desenvolvimento de resistência mecânica e, após endurecimento, resistir à sua ação, daí denominação recebida de ligante hidráulico. A hidratação dos cimentos é uma reação exotérmica que libera energia em forma de calor. Independentemente do método de determinação empregado, a medida do calor de hidratação e a sua evolução em função do tempo são de grande interesse do ponto de vista tecnológico

para avaliação do desempenho dos materiais cimentícios no estado fresco e endurecido.

A determinação do calor de hidratação permite um controle rápido da qualidade dos materiais através da reatividade que é quantificada pela velocidade com que esta reação ocorre. O conhecimento da velocidade da reação quando da mistura do cimento com a água é importante porque determina o tempo de início e fim de pega e endurecimento em argamassas e concretos, em alguns casos, a reação inicial deve ser suficientemente lenta para permitir o transporte do concreto até o seu lançamento, por exemplo. Por outro lado, após o seu lançamento, é desejável um rápido endurecimento para a realização do acabamento final da estrutura, remoção das formas ou escoramento, início da protensão em estruturas protendidas, por exemplo. O efeito da pressão tem influência no desenvolvimento do calor de hidratação e também deve ser considerado quando da injeção de argamassa ou de concreto a grande profundidade como em poços petrolíferos ou injeção de calda de cimento em bainhas de protensão, por exemplo. Em alguns casos, a utilização de caldas de cimento, argamassa ou concreto refrigerado pode contribuir de forma a aumentar o tempo de manutenção da trabalhabilidade destes materiais através da diminuição da temperatura e minimizar o efeito da velocidade das reações de hidratação durante a injeção destes materiais sem prejudicar o seu desempenho quando deste tipo de execução.

No caso de estruturas em concreto massa como blocos de fundação, lajes ou vigas de transição de grandes dimensões e estruturas hidráulicas como elementos de uma barragem, na prática, um dos mais importantes fatores associados às fissuras de origem térmica é a evolução e distribuição do aumento da temperatura em toda a sua seção após o seu lançamento. O aumento da temperatura é uma consequência direta da evolução do calor de hidratação do cimento e as tensões de tração oriundas da queda de temperatura, podem resultar em fissuras no elemento de concreto. Para minimizar a ocorrência de fissuras de origem térmica, por exemplo, é necessário diminuir o gradiente térmico entre a temperatura máxima atingida no interior da estrutura de concreto e a temperatura ambiente através da utilização de materiais adequados como cimentos de baixo calor de hidratação, adição de materiais pozolânicos como sílica ativa ou metacaulim como substituição parcial do cimento, aumento da idade de controle de resistência mecânica dos concretos de 28 dias para 63 ou 90 dias com redução parcial do consumo de

cimento e desde que atinja a resistência característica de projeto, além do estudo e elaboração de um plano executivo adequado através da execução de uma estrutura em mais de uma etapa de concretagem com maiores intervalos de lançamento entre as camadas e refrigeração do concreto através da adição de gelo como substituição parcial ou total da água. A utilização de nitrogênio líquido inflado diretamente no balão do caminhão betoneira para diminuir a temperatura do concreto e, em alguns casos, a instalação de serpentinas no interior da estrutura com passagem de água refrigerada ou nitrogênio líquido em seu interior é uma boa alternativa para controlar a elevação de temperatura em estruturas massivas, mas normalmente com custo elevado de execução. A Figura 1 ilustra fissuras observadas em barragens de concreto com infiltração de água em sua região montante e resultante de fissuras de origem térmica devido à geração de calor no interior do elemento estrutural

Figura 1 - (a) Fissuras em barragem de concreto compactado com rolo; (b) Fissuras de origem térmica, com abertura de 0,8mm, em vertedouro de pequena central hidrelétrica



(a)



(b)

Fonte: (a) arquivo pessoal do autor (2005) e (b) Funahashi (2010)

Na fabricação de peças pré-moldadas, por exemplo, a cura térmica acelera as reações de hidratação e o ganho de resistência destas peças é acelerado propiciando o rápido atendimento da resistência à compressão inicial especificada pelo projetista para as operações de desforma, transporte e manuseio das peças. Em alguns casos, estruturas pré-fabricadas que são submetidas a altas temperaturas de cura ou quando são verificadas altas temperaturas atingidas no interior de estruturas em concreto massa (acima de 65-70°C) e combinadas com ambientes expostos a alta umidade poderá ocorrer a deterioração do concreto

devido à expansão ocasionada pela formação de etringita tardia ou DEF (*Delayed Ettringite Formation*) que é um tipo especial de ataque por sulfato interno.

Usualmente, em algumas obras, a previsão da evolução da temperatura no concreto devido ao calor gerado pelo cimento é improvisada já que não existem equipamentos disponíveis para a sua realização em obra devido, em alguns casos, ao seu alto custo de implantação relacionados à estrutura e qualificação de equipe nos canteiros de obra. A Figura 2 ilustra a realização de ensaio para determinar a temperatura no interior do concreto, medida através de sensores de temperatura instalados na amostra de concreto e que, muitas vezes, não refletem as condições reais de uma estrutura em concreto massa porque o isolamento das paredes não é perfeito e a previsão de perda do calor é de difícil consideração.

Figura 2 – Sistema em alvenaria para determinação prática da elevação de temperatura em concreto em obra com isolamento de isopor



Fonte: arquivo pessoal do autor (2009)

As medidas de taxa de calor e velocidade de reação para avaliar através do desempenho de pastas e argamassas também são improvisadas através de sensores de fluxo de calor como mostra a Figura 3. Através destas curvas de energia, perfis de hidratação e temperatura, em função do tempo, são fornecidas indicações relativas e de forma qualitativa sobre as características de diferentes tipos de cimento e a sua compatibilidade com outros materiais que possam ser adicionados na mistura.

Figura 3 - (a) Medida do fluxo de calor através de sensores de temperatura e (b) calorímetro semiadiabático modelo Grace Adiacal



(a)



(b)

Fonte: (a) Sandberg (2009) e (b) arquivo pessoal do autor (2018)

Estes calorímetros são de concepções mais simples e com menor custo para sua implantação e manutenção e normalmente são utilizados para medições de temperatura em amostras sem calibração. Eles são usados para avaliar a cinética de hidratação de argamassas de várias composições e quantidades e aditivos químicos, muitas vezes em aplicações industriais, como desenvolvimento de produtos e controle de qualidade.

A utilização de calorímetros para estudo de materiais cimentícios é simples e apresenta uma análise rápida sobre os diferentes tipos de materiais e podem ser utilizados para comparação qualitativa de diferentes tipos de misturas. As curvas e perfis de hidratação são ferramentas utilizadas para avaliar os efeitos das composições químicas de cimentos, da relação água-cimento, da adição de materiais pozolânicos, dos aditivos químicos e das temperaturas em pastas, argamassas e concretos.

2 OBJETIVO

Esta pesquisa visa explorar o potencial da utilização da calorimetria isotérmica e da calorimetria semiadiabática na obtenção de calor de hidratação de misturas cimentícias (pastas e argamassas) produzidas em laboratório a partir de cimento CP V comercial empregando-se adições minerais em proporções usuais nos cimentos nacionais tipo CP II, CP III e CP IV. O controle adequado das proporções dos constituintes das misturas desses cimentos deve permitir a comparação de resultados de mesmos materiais com diferentes técnicas calorimétricas. Pretende-se também avaliar o potencial da utilização de novo equipamento de calorimetria semiadiabática denominado HeatBox.

3 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA E O CENÁRIO TECNOLÓGICO ATUAL

Em geral, nas misturas com materiais cimentícios hidráulicos, o ligante constitui a única fase ativa, e seu comportamento, durante o endurecimento, está intimamente ligado ao grau de hidratação podendo ser caracterizado pelo acompanhamento das reações de hidratação por ensaios calorimétricos, que fornecem informações para previsão do seu desempenho e eficiência.

O aumento da temperatura que ocorre na mistura de cimento com água é devido à natureza exotérmica da interação de cimento anidro com água e para entender melhor este comportamento são utilizadas técnicas calorimétricas através de calorímetros semiadiabáticos, adiabáticos e isotérmicos. As medidas do calor de hidratação são importantes para a avaliação do aumento da temperatura que acompanha o processo de hidratação do cimento Portland, além de conferir uma verificação quanto aos requisitos mínimos de qualidade e homogeneidade, por exemplo. Para avaliação térmica de estruturas massivas, quando não está disponível a determinação da elevação adiabática da mistura de concreto, normalmente utiliza-se os dados de calor de hidratação determinados através de calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de *Langavant* para estimativa da evolução da temperatura adiabática nos elementos de estruturais. A NBR 13116:1994 fixa valores limites, em J/g, para classificar os cimentos em relação ao calor acumulado para diversas idades e até 168 horas a partir de ensaios preconizados pela NBR 12006:1990, por determinação semiadiabática, segundo o método da garrafa de *Langavant*.

Para minimizar defeitos relacionados ao aumento de temperatura resultante do calor de hidratação em concretos são recomendados cimentos de baixo calor de hidratação conforme a classificação constante da NBR 13116:1994, a qual estabelece que os valores máximos de calor de hidratação liberado aos 3 e 7 dias, sejam, respectivamente, 260J/g e 300J/g sendo preferível a utilização de cimentos com adições pozolânicas em estruturas em concreto massa, por exemplo.

Na última década tem-se verificado variabilidade nos valores de calor de hidratação acumulado para as diferentes idades considerando os mesmos tipos de cimento, independentemente do fabricante, como mostra a Tabela 1 e a partir de dados compilados, do arquivo pessoal do autor, de ensaios realizados pelo método da garrafa de *Langavant*.

Tabela 1 - Calor de hidratação para cimentos brasileiros de acordo com NBR 12006:1990 – Cimento Tipo CP II e CP III - Período entre 2006 e 2017 – Ensaios realizados no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland).

Fabricante	Tipo	Data	Calor de hidratação (J/g)						
			6h	12h	24h	41h	72h	120h	168h
Empresa 2 (mar/10)	CP II E 32	mar/10	-	-	214	249	265	274	279
Empresa 2 (out/10)	CP II E 32	out/10	-	79	200	246	271	280	285
Empresa 2 (mar/17)	CP II E 32	mar/17	-	266	311	312	312	312	312
Empresa 4 (ago/12)	CP II E 40	ago/12	-	148	260	282	288	294	301
Empresa 4 (jun/16)	CP II E 40	jun/16	-	187	290	300	300	304	308
Empresa 4 (mar/10)	CP II E 40	mar/10	45	188	266	289	301	310	317
Empresa 1 (abr/12)	CP II F 32	abr/12	-	-	238	256	266	277	285
Empresa 2 (mar/17)	CP II F 32	mar/17	94	266	311	312	312	312	312
Empresa 4 (abr/15)	CP II Z 32 RS	abr/15	-	158	204	219	227	234	239
Empresa 3 (abr/12)	CP II Z 32 RS	abr/12	-	151	214	235	248	258	265
Empresa 2 (mar/17)	CP II Z 32 RS	mar/17	57	208	264	273	274	274	274
Empresa 4 (nov/13)	CP III 40 RS	nov/13	-	81	140	194	223	237	244
Empresa 2(mai/14)	CP III 40 RS	mai/14	-	64	179	228	239	244	249
Empresa 1 (jul/15)	CP III 40 RS	jul/15	19	73	193	228	240	248	254
Empresa 2 (fev/13)	CP III 40 RS	fev/13	-	88	192	231	246	256	262
Empresa 2 (mar/14)	CP III 40 RS	mar/14	-	96	198	240	254	260	264
Empresa 4 (jun/16)	CP III 40 RS	jun/16	-	89	220	253	258	261	266
Empresa 4 (fev/14)	CP III 40 RS	fev/14	-	99	208	248	260	264	266
Empresa 2 (jul/12)	CP III 40 RS	jul/12	-	-	193	238	253	262	269
Empresa 2 (set/14)	CP III 40 RS	set/14	-	173	239	254	259	264	270
Empresa 2 (jan/12)	CP III 40 RS	jan/12	-	-	-	-	257	-	273
Empresa 2 (mar/12)	CP III 40 RS	mar/12	-	103	201	243	257	266	273
Empresa 2 (abr/12)	CP III 40 RS	abr/12	-	-	-	-	262	-	277
Empresa 2 (mai/12)	CP III 40 RS	mai/12	-	85	192	242	262	272	277
Empresa 2 (jul/15)	CP III 40 RS	jul/15	21	76	200	243	262	275	280
Empresa 2 (abr/17)	CP III 40 RS	Abr/17	80	207	253	267	274	280	284
Empresa 5 (out/12)	CP III 40 RS	out/12	-	141	216	246	263	275	284
Empresa 4 (jun/13)	CP III 40 RS	jun/13	-	88	205	252	269	279	285
Empresa 4 (jun/14)	CP III 40 RS	jun/14	-	88	205	252	269	279	285
Empresa 4 (out/11)	CP III 40 RS	out/11	-	144	237	272	279	285	286
Empresa 4 (ago/13)	CP III 40 RS	ago/13	-	69	208	260	271	280	289
Empresa 2 (jan/11)	CP III 40 RS	jan/11	-	-	197	254	279	291	292
Empresa 2 (jul/06)	CP III 40 RS	jul/06	-	-	263	283	283	288	293
Empresa 4 (nov/13)	CP III 40 RS	nov/13	-	121	198	251	270	285	296
Empresa 2 (jun/09)	CP III 40 RS	jun/09	-	-	187	250	278	292	298
Empresa 4 (abr/13)	CP III 40 RS	abr/13	-	-	215	268	285	297	308
Empresa 4 (ago/09)	CP III 40 RS	ago/09	-	--	230	273	290	302	311

Nota: Ensaios realizados pelo laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) segundo a NBR 12006:1990 (período de 2006 a 2017, arquivo pessoal do autor).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Calor de hidratação para cimentos brasileiros de acordo com NBR 12006:1990 – Cimento Tipo CP IV e CP V - Período entre 2006 e 2017 – Ensaio realizados no laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland).

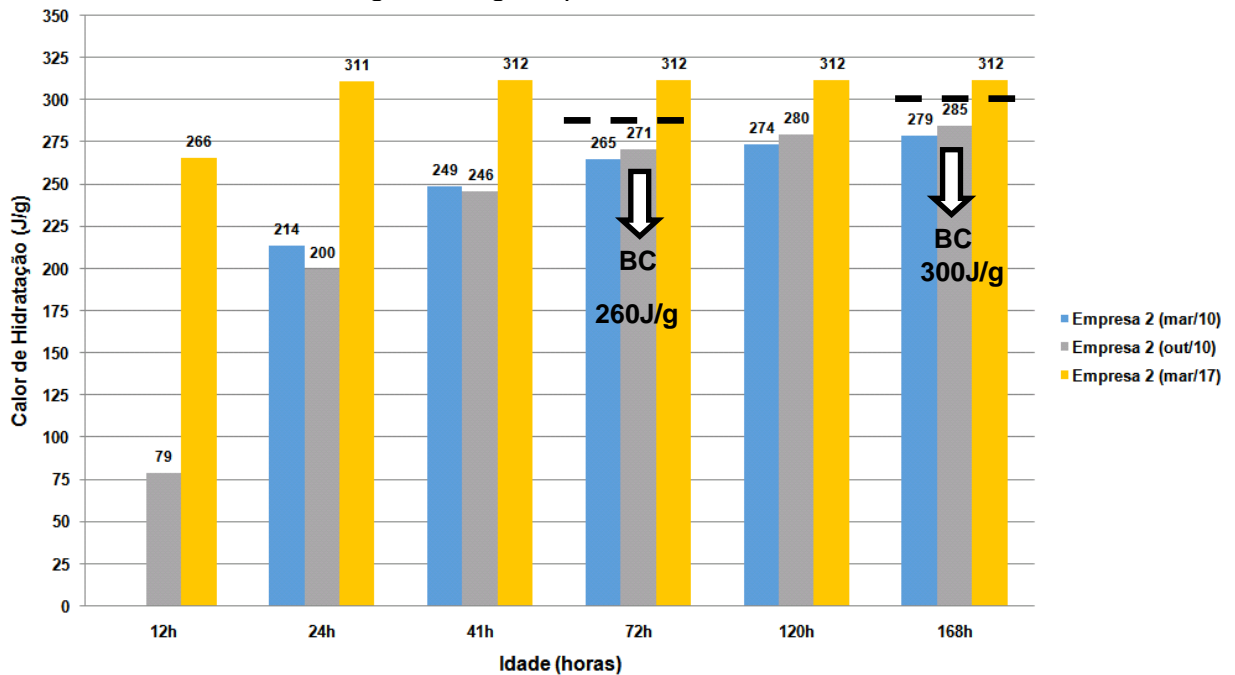
Fabricante	Tipo	Data	Calor de hidratação (J/g)						
			6h	12h	24h	41h	72h	120h	168h
Empresa 7 (ago/11)	CP IV 32	ago/11	-	108	210	240	252	257	260
Empresa 6 (dez/10)	CP IV 32	dez/10	-	-	219	243	251	258	262
Empresa 9 (set/16)	CP IV 32	set/16	50	157	224	241	250	260	268
Empresa 4 (mar/17)	CP IV 32 RS	mar/17	67	200	241	252	258	266	273
Empresa 4 (out/13)	CP IV 32	out/13	-	-	221	245	258	264	278
Empresa 9 (jul/16)	CP IV 32	jul/16	-	-	243	264	272	280	283
Empresa 4 (nov/07)	CP IV 32	nov/07	-	-	251	276	284	289	291
Empresa 3 (mar/16)	CP V ARI RS	mar/16	99	194	228	244	252	256	259
Não informado (set/14)	CP V ARI RS	set/14	-	234	273	290	296	301	306
Empresa 2 (ab/17)	CP V ARI RS	Abr/17	65	256	312	312	308	311	316
Empresa 2 (jun/17)	CP V ARI	Jun/17	47	267	318	317	313	314	319
Empresa 4 (mai/08)	CP V ARI	mai/08	-	-	323	334	336	341	348
Empresa 2 (mar/08)	CP V ARI	mar/08	-	-	348	350	350	350	351

Nota: Ensaio realizados pelo laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) segundo a NBR 12006:1990 (período de 2006 a 2017, arquivo pessoal do autor).

Fonte: Elaborado pelo autor.

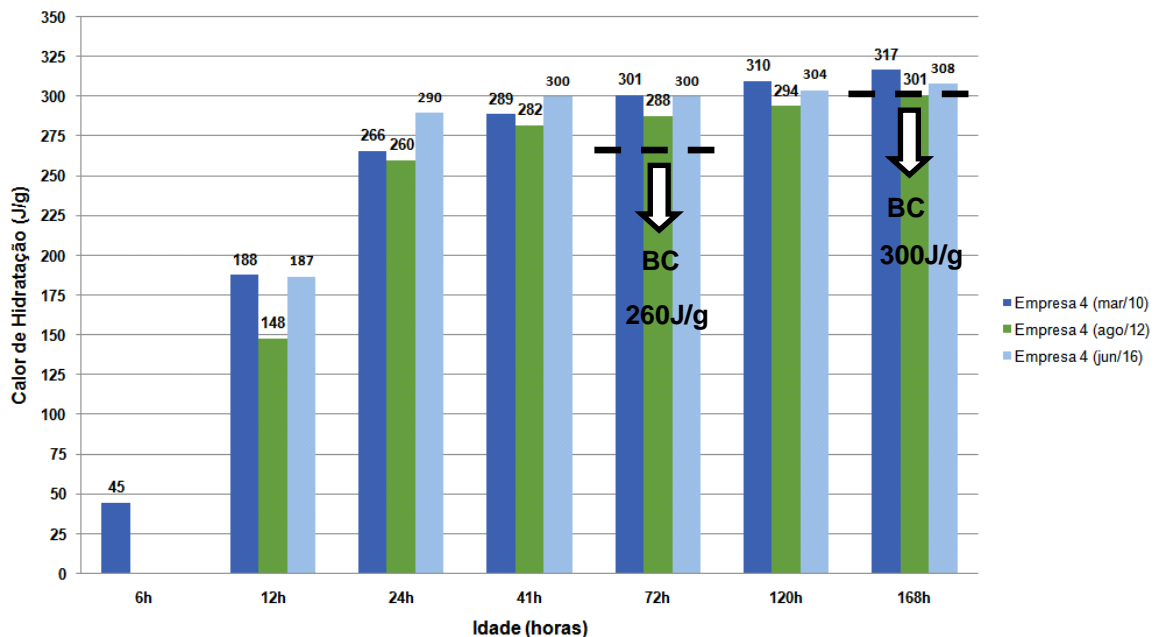
O sufixo BC nos gráficos seguintes significa baixo calor de hidratação e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland que atenda aos requisitos estabelecidos NBR 13116: 1994. A Figura 4 mostra a evolução do calor total gerado para diferentes idades de um cimento CP II E 32. A Figura 5 mostra a evolução do calor total gerado para diferentes idades de um cimento CP II E 40.

Figura 4 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP II E 32 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor

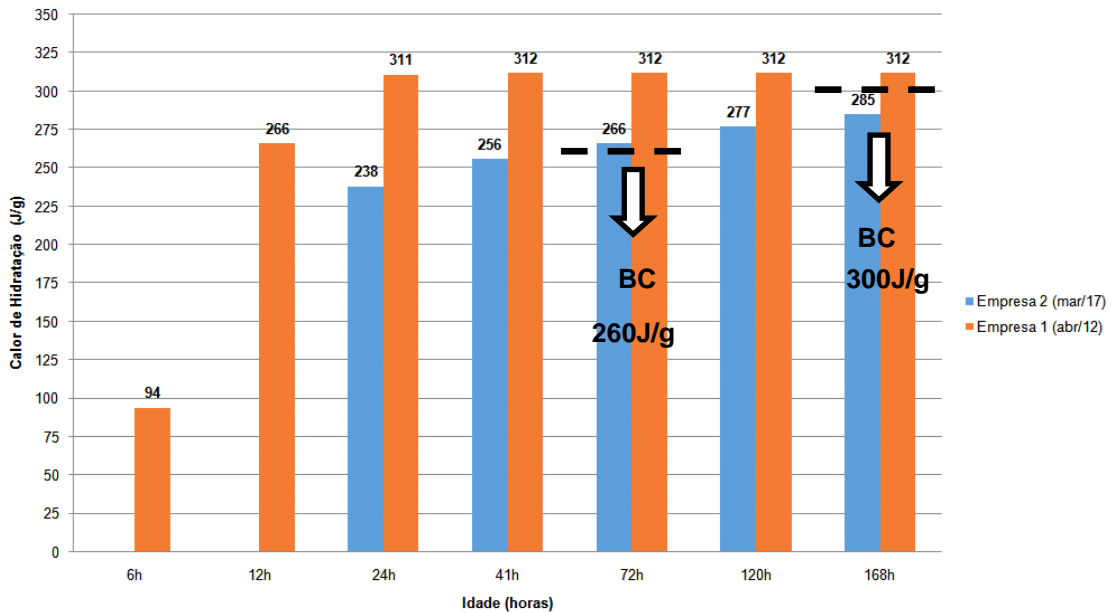
Figura 5 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP II E 40 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

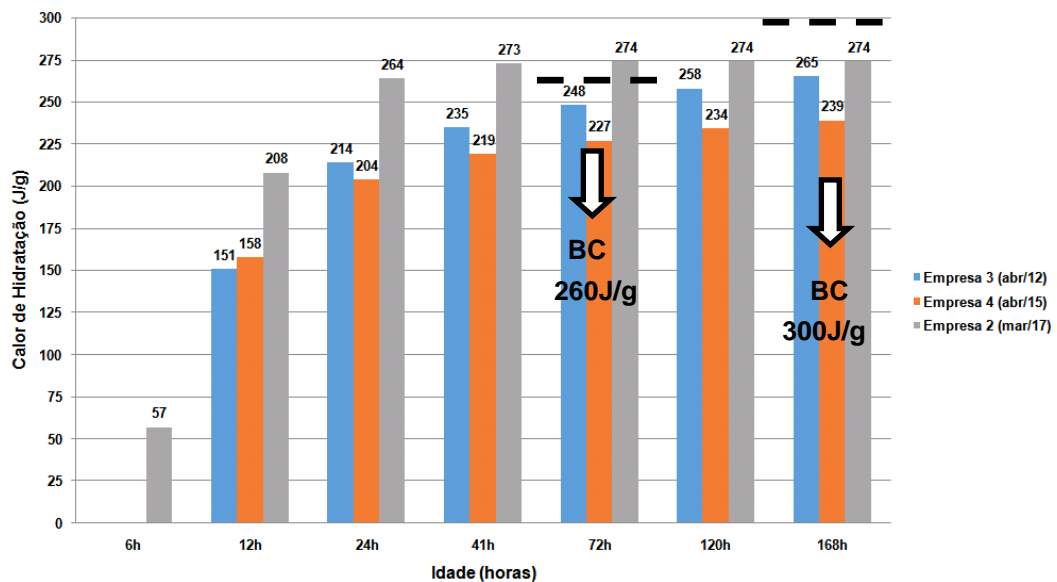
A Figura 6 mostra a evolução do calor gerado para diferentes idades de um cimento CP II F 32. A Figura 7 mostra a evolução do calor gerado para diferentes idades de um cimento CP II Z 32 RS.

Figura 6 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP II F 32 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

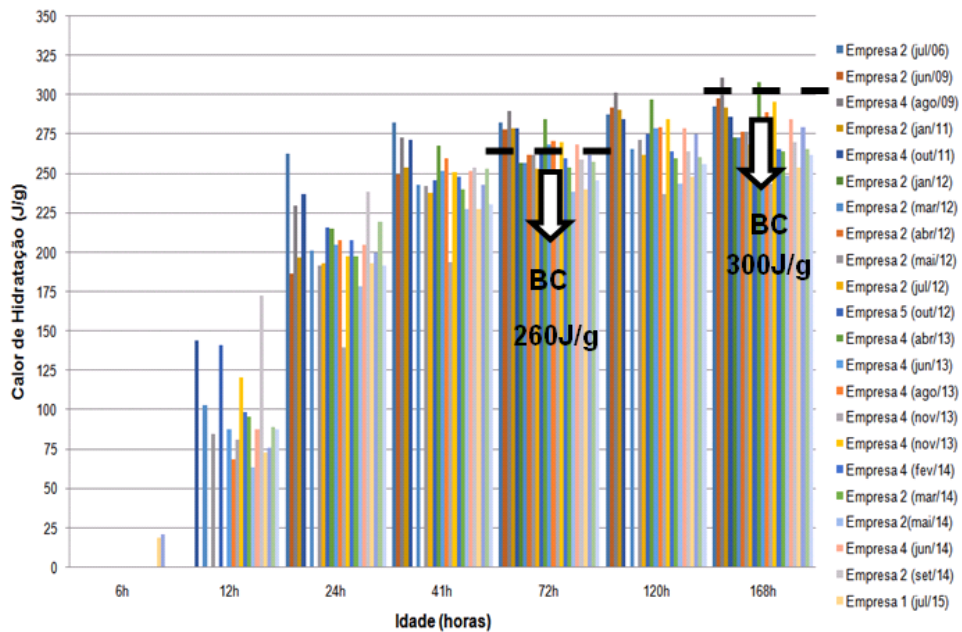
Figura 7 – Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP II Z 32 indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 8 mostra a evolução do calor gerado para diferentes idades de um cimento CP III 40 RS.

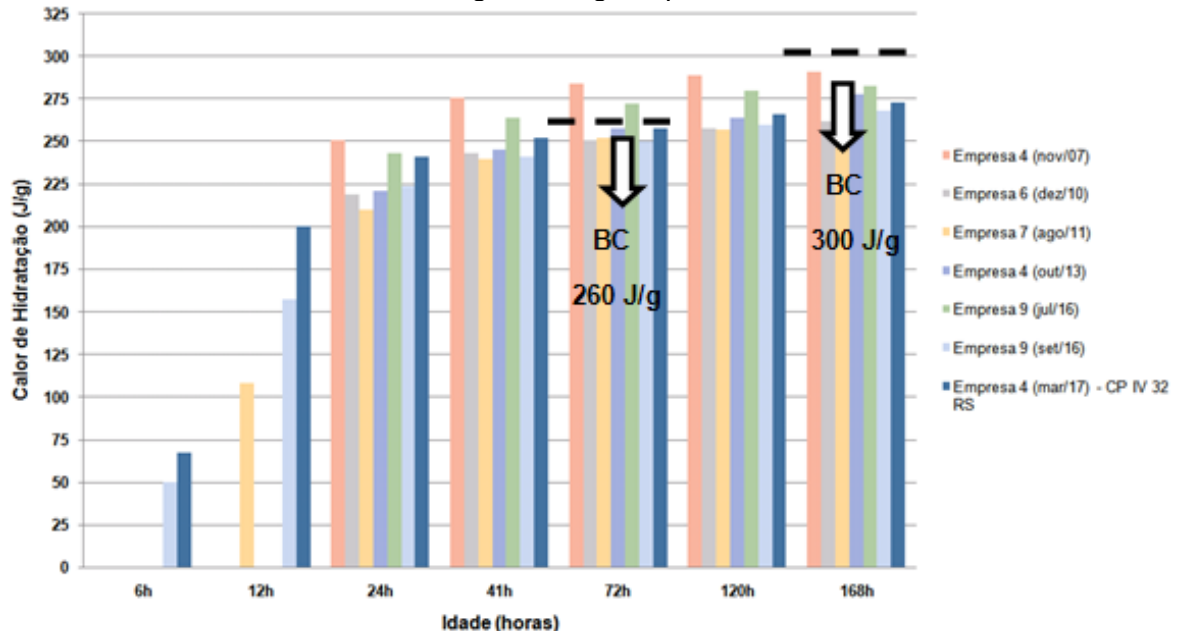
Figura 8 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP III 40 RS indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

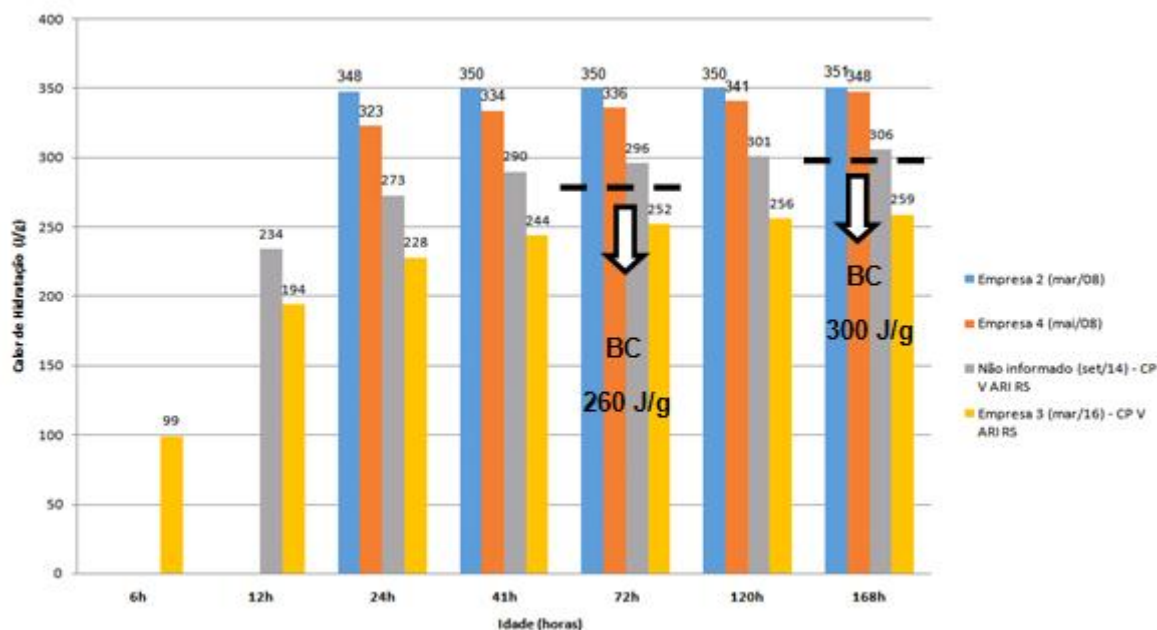
A Figura 9 mostra a evolução do calor gerado para diferentes idades de um cimento CP IV 32 e CP IV 32 RS. A Figura 10 mostra a evolução do calor gerado para diferentes idades de um cimento CP V ARI e CP V ARI RS.

Figura 9 - Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP IV 32 e CP IV 32 RS indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 10 – Calor de hidratação determinado pelo método da garrafa de *Langavant* do cimento CP V ARI e CP V ARI RS indicando baixo calor de hidratação (BC) para as idades de 72 e 168 horas, com valores de 260J/g e 300J/g, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 apresenta um resumo do máximo e mínimo calor de hidratação determinados pelo método da garrafa de *Langavant* para alguns tipos de cimentos fabricados no Brasil no período de 2006 até 2017. A partir da análise do histórico dos dados de calor de hidratação de cimentos brasileiros verifica-se que há maior variação nos resultados de calor de hidratação para a idade de 168 horas, para os cimentos tipo CP III 40 RS de até 20% e que representa uma diferença de 62 J/g, aproximadamente, e tipo CP V ARI RS de até 18% e que representa uma diferença de cerca de 57 J/g. A menor diferença entre os valores analisados foi observado para o cimento tipo CP II E 40.

Na prática, segundo a elevação adiabática de temperatura do concreto pode ser estimada a partir da correlação das propriedades térmicas dos materiais constituintes e das suas propriedades, onde o consumo de cimento da mistura e o calor de hidratação são diretamente proporcionais à elevação adiabática, a partir da formulação de Rastrup (1954), que é baseada em formulação analítica aproximada por resultados de ensaios em concretos e indicada na Equação 1.

$$\Delta\theta = \frac{C_a \cdot CH}{c \cdot \gamma}$$

Equação 1

Onde:

C_a =Consumo do ligante (kg/m^3);

CH = Calor de hidratação do ligante (J/g);

c = calor específico do concreto ($\text{kJ}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$);

γ = massa específica do concreto (kg/m^3).

Para avaliar a influência do calor de hidratação em uma mistura hipotética de concreto considerou-se consumo de cimento de $350 \text{ kg}/\text{m}^3$, calor específico de $1 \text{ kJ}/\text{kg}\cdot^\circ\text{C}$ e massa específica de $2350 \text{ kg}/\text{m}^3$. A diferença entre as máximas temperaturas adiabática é dada por $\Delta T(^\circ\text{C})$. A partir destas considerações, um concreto hipotético e elaborado com os diversos tipos de cimento, pode-se estimar as diferenças entre a máxima temperatura adiabática atingida para os concretos hipotéticos e elaborados com os tipos de cimento de maior e menor valor de calor de hidratação na idade de 168 horas. Um resumo desta análise para os outros tipos de cimento é apresentado na Tabela 3.

O projeto de norma da ABNT NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos propõe o valor máximo de calor de hidratação para cimento Portland de baixo calor de hidratação (BC) sendo inferior a $270 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ a 41 horas de ensaio. Através dos dados apresentados verifica-se uma diferença percentual de 5% para os cimentos tipo CP II E 40 no valor acumulado do calor de hidratação na idade de 168 horas, ou seja, $2,2^\circ\text{C}$ na máxima temperatura atingida pelo concreto, enquanto que uma diferença de até 20% em cimentos tipo CP III 40 RS pode representar uma diferença de até $8,4^\circ\text{C}$ na máxima temperatura atingida pelo concreto.

Tabela 3 – Avaliação geral do calor de hidratação acumulado na idade de 168 horas para cimentos nacionais na última década (período de 2006 a 2017).

Tipo de cimento	Calor acumulado na idade de 168 horas (J/g)		ΔCH (J/g)	$\Delta \%CH$ (%)	$\Delta \theta_{MÍN}$ (°C)	$\Delta \theta_{MÁX}$ (°C)	$\Delta T_{adiabática}$ (°C)
	Mínimo	Máximo					
CP II E 32	279 (ano: 2010) Empresa 2	312 (ano: 2017) Empresa 2	33	11%	38,0	42,5	4,5
CP II E 40	301 (ano: 2012) Empresa 4	317 (ano: 2010) Empresa 4	16	5%	41,0	43,2	2,2
CP II F 32	285 (ano 2012) Empresa 1	312 (ano 2017) Empresa 2	27	9%	38,8	42,5	3,7
CP II Z 32 RS	239 (ano: 2015) Empresa 4	274 (ano 2017) Empresa 2	35	13%	32,5	37,3	4,8
CP III 40 RS	249 (ano 2014) Empresa 2	311 (ano 2009) Empresa 4	62	20%	33,9	42,3	8,4
CP IV 32	260 (ano 2011)	291 (ano 2007)	31	11%	35,4	39,6	4,2
CP V ARI	319 (ano 2017) Empresa 2	351 (ano 2008) Empresa 2	32	9%	43,4	47,8	4,4
CP V ARI RS	259 (ano 2016) Empresa 3	316 (ano 2017) Empresa 2	57	18%	35,3	43,0	7,8

Nota: ΔCH (J/g)=variação entre as medidas de calor de hidratação na idade de 168 horas; $\Delta CH\%$ =variação percentual entre os valores de calor de hidratação; $\Delta \theta_{MÍN}$ = Temperatura máxima atingida pelo concreto considerando o menor valor de calor de hidratação para o tipo de cimento; $\Delta \theta_{MÁX}$ = Temperatura máxima atingida pelo concreto considerando o menor valor de calor de hidratação para o tipo de cimento; $\Delta T(^{\circ}C)$ = variação de temperatura adiabática entre os valores de calor de hidratação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Usualmente, tem-se empregado a adição de gelo como substituição parcial da água de amassamento para redução da temperatura de lançamento do concreto fresco com o objetivo de diminuir as máximas temperaturas atingidas no interior de estruturas massivas de concreto na proporção de 10 kg de gelo por m³ para redução de 1°C na temperatura de lançamento do concreto refrigerado, dependendo das características térmicas e temperatura dos materiais constituintes do concreto e da temperatura ambiente.

A partir dos dados constantes da Tabela 3 verifica-se que as maiores diferenças entre os resultados de calor de hidratação acumulado verificados é para o cimento CP III 40 RS que varia de 249 J/g até 311 J/g. Mesmo sendo considerado

um cimento com adições pozolânicas pode ser classificado tanto como cimento de baixo calor de hidratação ou moderado calor de hidratação pela NBR 13116:1994 para idade de 168 horas. Para os cimentos com adição de escória como é o caso do cimento tipo CP II E 32 verifica-se que pode ser classificado como baixo calor de hidratação (279 J/g) ou moderado calor de hidratação (312 J/g) para os dados apresentados. A variação dos valores no calor de hidratação acumulado para um mesmo tipo de cimento pode estar relacionado à grande variabilidade na quantidade de adição mineral para estes dois tipos de cimento, sendo a adição de escória de alto forno de 6% até 34% para os cimentos tipo CP II, e adição de 35% até 70% de adição de material pozolânico para os cimentos tipo CP III, além das características da solubilidade e reatividade das adições minerais e fases do clínquer e área específica destes materiais.

Nos grandes centros urbanos cada vez mais se têm verificado projetos de elementos de fundações, por exemplo, especificados com resistência mecânica de projeto de até 40 MPa, por exemplo, onde o consumo de cimento provável é de 380 kg/m³, aproximadamente, o que implica em maiores temperaturas máximas atingidas pelo concreto, maximizando a probabilidade de defeito na estrutura, por conta do desenvolvimento de altas temperaturas em seu interior. Para as previsões do desenvolvimento de temperaturas em estruturas de concreto há necessidade do conhecimento de ensaios de calor de hidratação atualizados para a previsão das temperaturas quando da realização de análise térmica, por exemplo, e que na maioria das vezes não estão disponíveis. No Brasil, os ensaios de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* normalmente são realizados pelo laboratório da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland), localizado em São Paulo.

Outra alternativa para determinação do desenvolvimento da elevação adiabática de temperatura em concretos e de forma direta e sem o conhecimento prévio do perfil do calor de hidratação do cimento é através de ensaios em calorímetros adiabáticos. O ensaio é realizado diretamente na amostra de concreto através da instalação de sensores de temperatura em condições adiabáticas de ensaio com pouca ou nenhuma perda de calor para o ambiente. No Brasil este ensaio é realizado pelo laboratório de Furnas Centrais Elétricas S.A, localizado em Goiânia-GO, e pelo laboratório da COPPE/UFRJ, localizado no Rio de Janeiro. Estes equipamentos muitas vezes demandam alto custo de implantação devido à

estrutura exigida para a sua manutenção e, devido às suas dimensões, não podem ser deslocados do laboratório. A Foto 1 mostra o calorímetro adiabático para ensaios em concreto do laboratório de Furnas.

Foto 1 – Calorímetro adiabático para concreto do laboratório de Furnas



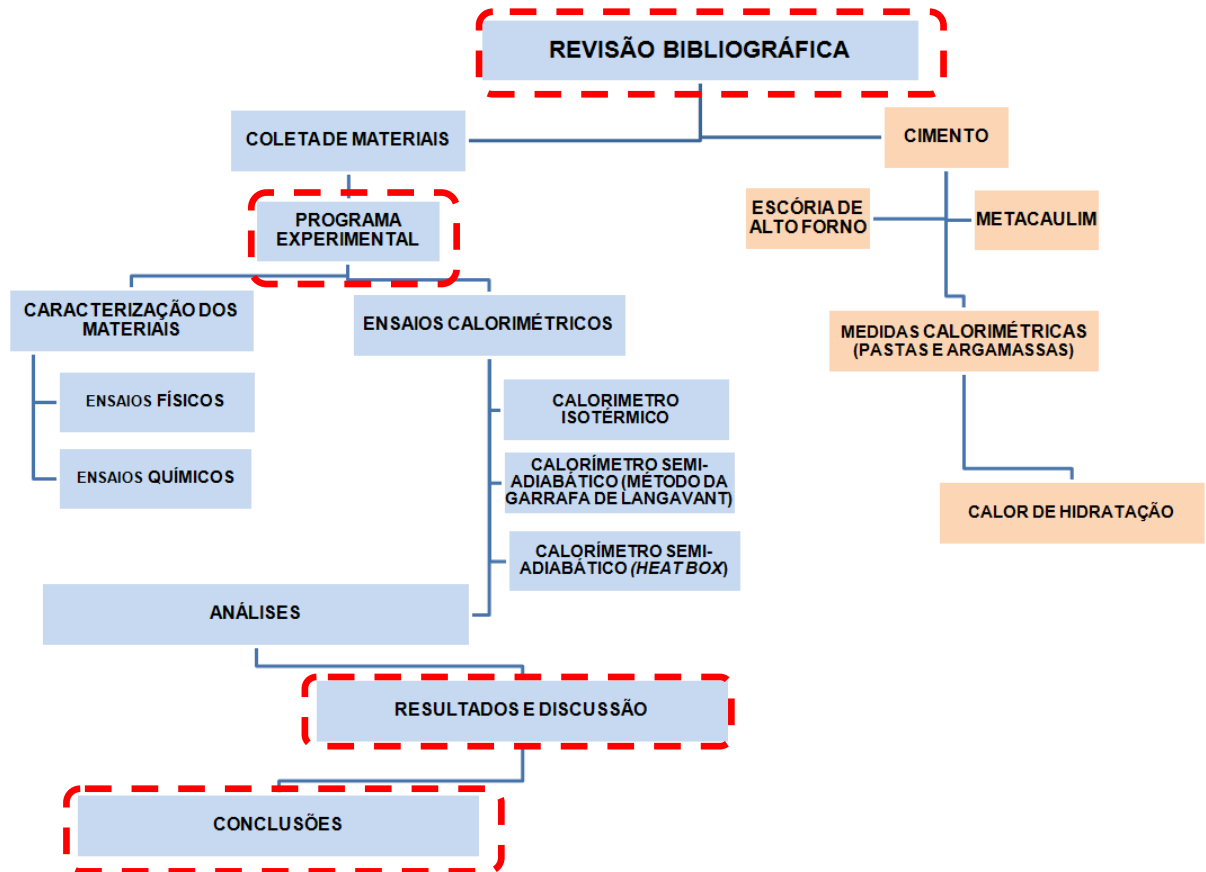
Fonte: Arquivo pessoal do autor

Como alternativa aos calorímetros adiabáticos e para realizar previsões de elevação de temperaturas em concretos e argamassas tem-se empregado com frequência os calorímetros semiadiabáticos porque são relativamente simples e com maior mobilidade e facilidade de implantação em canteiros de obras, laboratórios de controle de qualidade e de pesquisa. Estes calorímetros semiadiabáticos têm a vantagem de analisar amostras de concreto e diferentemente do calorímetro semiadiabático pelo método de Langavant, onde é utilizado apenas para amostras de argamassas. No entanto, estes equipamentos são de difícil controle com relação às perdas de calor durante a realização dos ensaios podendo conduzir a resultados pouco precisos quando não há conhecimento adequado das características térmicas do equipamento.

4 METODOLOGIA DA PESQUISA

Para atingir o objetivo proposto esta pesquisa foi estruturada conforme consta da Figura 11.

Figura 11 – Estruturação geral da pesquisa



Fonte: Elaborado pelo autor

A pesquisa está estruturada de forma sucinta em quatro itens principais sendo: revisão bibliográfica, programa experimental, resultados e discussão e conclusões conforme detalhado a seguir:

- 1. Revisão bibliográfica:** refere-se aos aspectos de desenvolvimento do calor de hidratação cimento Portland focando na influência das adições através dos métodos disponíveis para a sua determinação em pastas, argamassas e concretos pelas diferentes técnicas calorimétricas.

2. **Programa experimental:** descreve os materiais e métodos de caracterização físico-química e tipos de calorimétricos utilizados para a determinação do calor de hidratação de pastas e argamassas para os cimentos produzidos em laboratório a partir de cimento CP V referência adquirido no comércio.
3. **Resultados e discussão:** apresentam os resultados e discussão relacionados às caracterizações dos cimentos preparados, adições, pastas e argamassas tratados individualmente, além de discussão sobre os resultados dos ensaios calorimétricos e realizando as devidas correlações quando necessário.
4. **Conclusão:** são elencadas as principais considerações e comentários a partir de cada amostra estudada e após a análise dos diversos resultados obtidos, considerando o objetivo do trabalho e bibliografia consultada.

4.1. Materiais e métodos empregados na pesquisa

A pesquisa consistiu na elaboração em laboratório de seis tipos de cimento sendo um sem adição (nomeado como referência), três misturas com adição de escória de alto forno e duas misturas com adição de metacaulim. Todas as misturas partiram de um cimento de referência CP V ARI (nomeado CP V - REF para este estudo) com as adições previamente definidas. Todos os materiais foram caracterizados segundo as normas vigentes e os parâmetros de interesse. O cimento CP V ARI foi adquirido no comércio na cidade de São Paulo, o metacaulim foi disponibilizado pela empresa Metacaulim do Brasil e a escória de alto forno foi disponibilizada pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas).

A Tabela 4 apresenta as composições cimentícias elaboradas em laboratório e o tipo de cimento equivalente segundo a classificação das normas vigentes no país.

Tabela 4 – Composição das misturas cimentícias elaboradas em laboratório com adição de escória de alto forno e metacaulim

Cimentos elaborados em laboratório	Adições em laboratório		Diretrizes da ABNT NBR 5732				
	Escória de alto forno (% em massa)	Metacaulim (% em massa)	Conteúdo dos componentes (%)				
			Tipo de cimento	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória	Pozolana	Fíler Calcário
CP V – REF	-	-	CP V ARI ⁽¹⁾	90-100	-	-	0-10
CP II E6	6	-	CP II E	51-94	6-34	-	0-15
CP II E34	34	-					
CP III E70	70	-	CP III E	25-65	35-75	-	0-10
CP II M8	-	8	CP II Z	71-94	-	6-14	0-15
CP IV M15	-	15	CP IV	45-85	-	15-50	0-10
CP V ARI	-	-	CP V ARI ⁽¹⁾	90-100	-	-	0-10

Nota: (1) Em acordo com o projeto ABNT NBR 16697 com data limite para aprovação em 03/06/2018

Fonte: Elaborado pelo autor

Não houve alterações com relação a composição dos cimentos utilizados neste estudo em relação a composição dos materiais utilizados neste estudo segundo o projeto de norma NBR 7215:1996.

Para a elaboração dos cimentos do estudo optou-se por misturas com adição de pozolanas por se tratarem de cimentos normalmente classificados com baixo calor de hidratação e normalmente empregados em estruturas em concreto massa.

A escolha de misturas com adição da escória de alto forno se deu por conta da sua maior disponibilidade nos grandes centros urbanos e frequentemente utilizada como substituição parcial em cimentos produzidos no Brasil.

A partir das misturas definidas foram realizadas as caracterizações individuais dos tipos de cimento elaborados em laboratório, da escória de alto forno e do material pozolânico (metacaulim). O estudo foi realizado em pasta e argamassa considerando relação água-cimento (a/c) de 0,50. Para as argamassas utilizou-se a areia normatizada do IPT e aditivo químico da empresa GCP do Brasil.

As pastas e as argamassas foram submetidas aos seguintes ensaios calorimétricos:

- Calorimetria de condução isotérmica: seis (06) pastas e duas (02) argamassas para três temperaturas de ensaio pré-definidas e elaboradas a partir do cimento CP V – REF;
- Calorimetria de condução isotérmica: uma (01) pasta para três temperaturas de ensaio pré-definidas a partir do mesmo tipo e fabricante do cimento CP V-REF e adquirido após seis meses para determinação da energia de ativação aparente através de ensaios mecânicos;
- Calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de *Langavant*: duas (02) argamassas elaboradas com o cimento CP V-REF.
- Calorimetria semiadiabática (HeatBox): três (03) argamassas elaboradas a partir do cimento CP V-REF;
- Calorimetria semiadiabática (HeatBox): uma (01) argamassa elaborada a partir do mesmo tipo e fabricante do cimento CP V-REF e adquirido após seis meses para determinação da energia de ativação aparente através de ensaios mecânicos;

Os ensaios foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT), no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC), excetuando-se os ensaios de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* que foram realizados pela Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP.

Os resultados obtidos a partir das medidas calorimétricas foram discutidos de forma independente e em correlação. As análises foram realizadas a partir das curvas de evolução do calor de hidratação para as pastas e as argamassas comparando-se as evoluções do calor de hidratação através do método selecionado focando na influência das adições minerais estudadas apresentando as vantagens e limitações de cada um dos métodos empregados para estudos em materiais cimentícios.

4.2. Ensaio calorimétricos

Neste trabalho é realizada a determinação do calor de hidratação através da calorimetria isotérmica e semiadiabática em pastas e argamassas a partir de misturas cimentícias produzidas em laboratório. Abaixo são apresentados resumidamente os métodos de ensaio calorimétricos utilizados e que serão abordados com maior detalhe na revisão bibliográfica e na metodologia de ensaio:

- ✓ Método de ensaio pela garrafa de *Langavant* (calorimetria semiadiabática)

Para a classificação de cimentos Portland como de baixo ou de moderado calor de hidratação são adotados os valores do calor de hidratação total acumulado em idades previamente definidas conforme a classificação da ABNT NBR 13116:1994 e determinados a partir de método de ensaio por calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de *Langavant* que é preconizado pela NBR 12006:1990. Neste método são determinadas as perdas de calor em argamassas através de uma comparação com as características térmicas da garrafa de referência onde as suas características térmicas são conhecidas para que a curva de ensaio seja corrigida.

- ✓ Método de ensaio pelo *HeatBox* (calorímetro semiadiabático)

O *HeatBox* é um equipamento de calorimetria semiadiabática para medição da temperatura em amostras de concreto e argamassa e de maiores volumes em relação ao método da garrafa de *Langavant* e através do monitoramento das temperaturas por sensor térmico instalado no interior da amostra. A determinação do calor de hidratação é realizada através da estimativa inicial das perdas de calor do calorímetro adotando um coeficiente de perda do equipamento estimado a partir da colocação de água quente no molde que será utilizado para os ensaios em argamassa. Devido às maiores perdas de calor por estes tipos de equipamentos quando não há conhecimento sobre as características térmicas ou de perda de calor pelo equipamento pode-se conduzir a resultados pouco precisos. Para este método de ensaio há necessidade da estimativa da perda de calor através do conhecimento prévio das características térmicas e de perdas de calor para o ambiente.

✓ *Método de ensaio pelo calorímetro isotérmico de condução*

O equipamento utilizado foi o Tam Air, disponível no LMCC do IPT. Neste método, o calor de hidratação é determinado através de calorimetria isotérmica onde é adotada como referência uma única temperatura constante durante a realização do ensaio. Através deste método é possível determinar a velocidade de reação e o grau de hidratação para as temperaturas constantes de ensaio previamente definidas. Como este método é definido para uma única temperatura de ensaio, a avaliação da velocidade de reação durante as reações de hidratação é realizada sem considerar o incremento de temperatura já que a temperatura do sistema é mantida constante.

Recentemente este método foi normalizado pela ASTM 1702:2017 onde é apresentado um método para determinação do calor de hidratação do cimento Portland a temperatura constante e que fornecem resultados para avaliar o comportamento de pastas e argamassas, podendo ser utilizado para o entendimento do comportamento de misturas cimentícias durante a sua hidratação. No Brasil, apesar de alguns laboratórios possuírem este equipamento esta metodologia ainda não está normalizada.

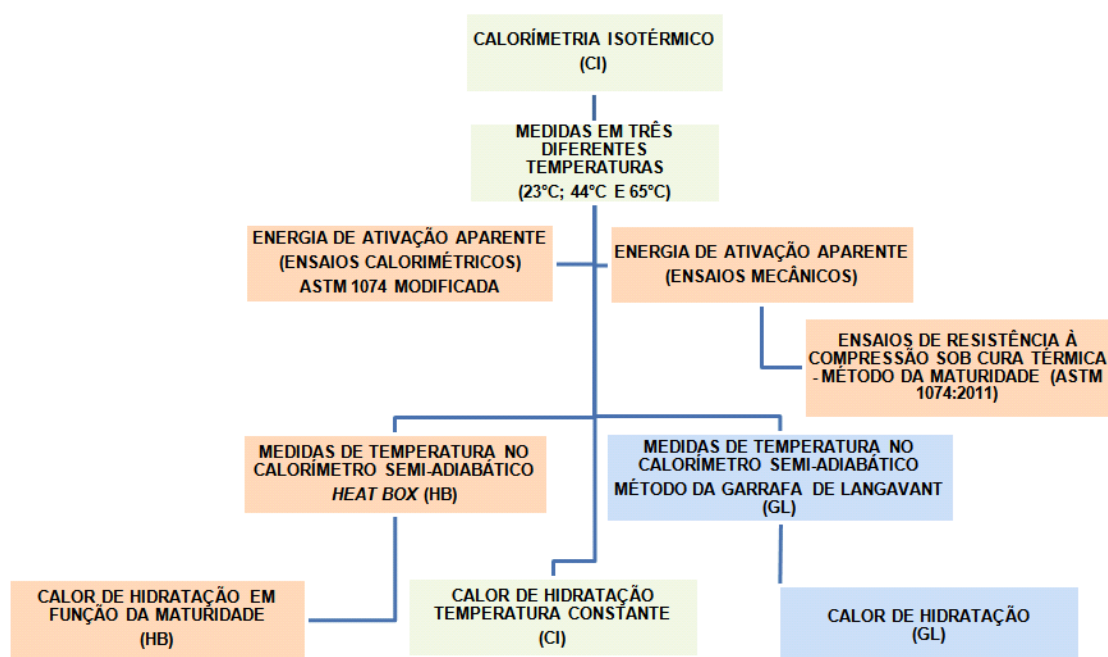
4.3. Avaliação do calor de hidratação através dos métodos calorimétricos empregados

Nesta etapa foi realizada uma discussão sobre as determinações da evolução do calor de hidratação em pastas e argamassas pelos métodos semiadiabático e isotérmico focando nas principais vantagens e desvantagens verificadas em cada método. De forma geral, as determinações pela calorimetria semiadiabática fornecem um perfil de evolução de temperatura que é função do tipo de cimento e das características térmicas do calorímetro empregado. A partir destes resultados calcula-se o desenvolvimento do calor de hidratação como uma função da maturidade já que o incremento de temperatura no sistema tem influência direta na velocidade de reação.

As medidas utilizando-se calorímetro isotérmico foram realizadas a partir de temperaturas de ensaio previamente definidas de 23°C, 44°C e 65°C. As temperaturas definidas para o ensaio em calorímetro isotérmico foram definidas a

partir da máxima temperatura de 65°C, aproximadamente, atingida quando da utilização da argamassa elaborada com cimento CP V-REF e ensaiada no calorímetro semiadiabático (HeatBox). Considerou-se a temperatura mínima de colocação da amostra no equipamento de 23°C ou temperatura ambiente considerando a média entre estas temperaturas de 44°C. A Figura 12 resume os parâmetros adotados para os três métodos de ensaio empregados para determinação do desenvolvimento do calor de hidratação.

Figura 12 - Esquema ilustrativo dos três métodos de ensaio calorimétrico utilizados no estudo

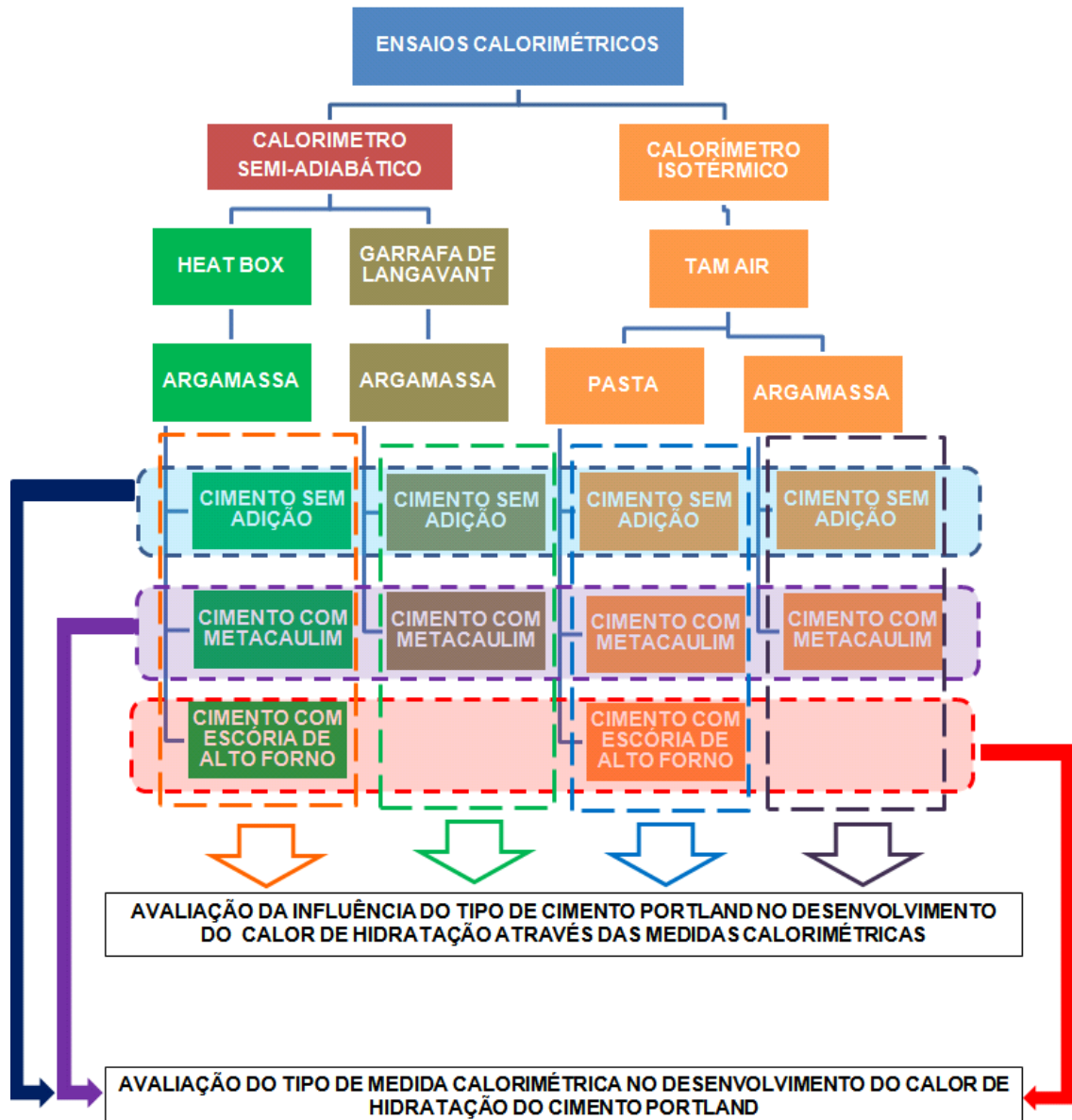


Fonte: Elaborado pelo autor

4.4. Avaliação da Influência do tipo de cimento Portland no desenvolvimento do calor de hidratação

A partir da determinação do desenvolvimento do calor de hidratação através de cada um dos métodos utilizados, nesta etapa, foi realizada a avaliação da influência do tipo de cimento Portland e das adições em pastas e argamassas conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 13 – Esquema geral do experimento para avaliação do calor de hidratação envolvendo os diferentes tipos de cimento e medidas calorimétricas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

5.1. O cimento Portland e os cimentos compostos

Segundo dados da USGS (*United States Geological Survey* ou Pesquisa Geológica dos Estados Unidos) a produção mundial de cimento em 2016 e 2017 manteve-se praticamente constante totalizando, aproximadamente, 4,1 bilhões de toneladas por ano. Do volume total mundialmente produzido nos últimos dois anos, mais de 58% foi produzido pela China (USGS, 2018). Segundo dados do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, no ano de 2016 o Brasil produziu cerca de 58 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2018) e no ano de 2017 produziu cerca de 54 milhões de toneladas (USGS, 2018). O cimento Portland é usualmente empregado pela sociedade e a sua maior parte é utilizada para produção do concreto sendo o material de construção mais utilizado no mundo. Embora o volume de concreto anual produzido seja da ordem de bilhões de toneladas, todos os processos físico-químicos na base desta transformação não são completamente conhecidos, sendo até hoje objeto de pesquisas (NONAT, 2008).

A norma ABNT NBR 5732 define o cimento Portland como ligante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura materiais pozolânicos, escórias granuladas de alto-forno e/ou materiais carbonáticos, nos teores previamente especificados. De acordo com a ASTM C-150-18, cimento Portland é um cimento hidráulico produzido pela moagem de clínqueres constituídos essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio.

As definições das normas britânicas, bem como das normas europeias e americanas são baseadas nestes princípios: nenhum material, além do sulfato de cálcio (gipsita), água e agentes resultantes da moagem, deve ser adicionado após a clinquerização (NEVILLE, 2013).

A utilização de adições minerais na construção civil é anterior à invenção de cimento sendo iniciada no período de 1500 a.C., na Grécia. Naquele tempo era utilizado um material de origem vulcânica originário de erupções ocorridas na ilha de Santorin e, a sua utilização, espalhou-se por todo o império romano para construção de obras tendo como maior fonte desta matéria prima o monte Vesúvio

(MALHORTA, MEHTA, 2006). Atualmente, as adições minerais utilizadas em cimentos são resíduos provenientes das indústrias e, quando da sua utilização como substituição parcial no clínquer ou cimento reduz o impacto ambiental causada pela destinação indevida dos resíduos destas indústrias reduzindo o volume total de matéria prima utilizada parcialmente na indústria da construção civil (DAL MOLIN, 2011). A partir da mistura do cimento com outros constituintes minerais resultam os cimentos compostos que podem ser moídos em conjunto ou em separado do clínquer. Para diminuir a quantidade de CO₂ emitida quando da produção do cimento são utilizados compostos minerais mais ou menos reativos como substituição parcial do clínquer como fíler calcário, adições pozolânicas (sílica ativa, cinzas volantes, xistos calcinados) e adições potencialmente hidráulicas como a escória de alto forno (NONAT, 2008).

No caso utilização das escórias de alto forno e das pozolanas permite a produção de cimentos sem a calcinação da matéria prima propiciando uma redução do consumo de energia de até 80 % (JHOHN, 1995) e reduz de forma significativa a produção de CO₂ no processo de produção do cimento. A média mundial de CO₂ por tonelada de cimento com o uso de adições é de 750 kg e, no Brasil, é de menos de 600 kg por tonelada de cimento devido a modernidade da indústria cimenteira e da normalização brasileira de cimento (DAL MOLIN, 2011).

O cimento Portland comum é um produto composto de clínquer e de sulfato de cálcio, e os cimentos Portland compostos, pela adição ou substituição do clínquer por fíler calcário e materiais pozolânicos (cinza volante, sílica ativa, metacaulim, argila calcinada, por exemplo) conforme as prescrições normativas da ABNT NBR 5732, NBR 5735 e NBR 5736. Com as normas de cimento baseadas no modelo europeu, que conta atualmente com vinte e sete tipos de cimentos normalizados pelo CEN (EN 197-1:2000), o Brasil dispõe de oito tipos básicos normalizados de cimento Portland, os quais com seus subtipos e classes de resistência chegam a mais de duas dezenas disponíveis para as mais variadas aplicações. Os tipos de cimento são diferenciados de acordo com a proporção de clínquer e sulfatos de cálcio e de adições, como escórias, pozolanas e fíler calcário, acrescentados no processo de moagem (BATTAGIN, 2011).

O clínquer possui composição mineralógica que varia dependendo da fábrica e jazida e com teores de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico característicos para cada produtor. Após o rápido

resfriamento do cimento após a sua saída do forno, o material resultante são nódulos duros da ordem de centímetros e são moídos com sulfato de cálcio e que resulta no cimento Portland (NONAT, 2008).

A composição mineralógica média típica de um clínquer de cimento Portland é apresentada na Tabela 5 (TAYLOR, 1997).

Tabela 5 – Composição mineralógica média típica de um clínquer de cimento Portland

Constituinte	Notação cimentícia	Formula Bruta	% em massa das diferentes fases no clínquer
Silicato tricálcico (alita)	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	60-55
Silicato dicálcio (belita)	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	10-20
Aluminato tricálcico	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	8-12
Ferroaluminado tetracálcico	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	8-10

Fonte: TAYLOR (1998).

As adições minerais podem ser classificadas em três grandes grupos de acordo com a sua ação físico-química como: material pozolânico, material cimentante e fíler (DAL MOLIN, 2011).

- Fíler calcário: é constituído de calcário moído e sua principal função é o de empacotamento onde uma parte do clínquer pode ser substituída sem grande impacto nas propriedades finais por um material praticamente inerte como o carbonato de cálcio, que possui uma boa afinidade com os hidratos do cimento (NONAT, 2008). Atua fisicamente através do empacotamento granulométrico e ação como pontos de nucleação para a hidratação dos grãos de cimento (DAL MOLIN, 2011). Segundo as classificações para cimentos brasileiros as suas adições limitam-se de até 10% dependendo do tipo de cimento.
- Adições pozolânicas: são denominadas pozolanas as cinzas vulcânicas utilizadas pelos povos romanos em mistura com a cal para produzir cimentos. Um material é classificado como pozolânico quando resulta em propriedades hidráulicas quando da sua mistura com a cal (NONAT, 2008). Estas adições podem ter origem natural quando originadas de vulcões, como as pozolanas naturais, ou através de subprodutos industriais como as cinzas volantes obtidas de aerosseparador dos gases

das caldeiras alimentadas por carvão pulverizado, ou a sílica ativa, subproduto da indústria de silício, além das cinzas de casca de arroz e metacaulim, por exemplo. O material pozolânico é definido pela ASTM C618 (2008a) e pela ABNT 12653:1992 – Materiais pozolânicos, como um material sílico-aluminoso que por si só possui pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, mas quando é finamente dividido e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, para formar compostos com propriedades cimentantes (DAL MOLIN, 2011). Para os cimentos produzidos no Brasil, as adições pozolânicas são adicionadas com teores que variam de 6% até 50% dependendo do tipo de cimento.

- Adições potencialmente hidráulicas ou materiais cimentantes: são os compostos constituídos pelo menos dos mesmos óxidos do clínquer, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 em proporções tais que eles levem a formação dos mesmos hidratos. Porém, a sua solubilidade em água é muito inferior à dos compostos do clínquer, de modo que é necessário modificar o meio para que eles possam reagir (ativação) e são materiais resultantes da fusão do minério de ferro (NONAT, 2008). Segundo DAL MOLIN (2011), no caso das escórias de alto forno, quando usado como adição ou substituição parcial em cimento Portland, a presença do hidróxido de cálcio e gipsita acelera a sua hidratação. Nacionalmente as escórias são adicionadas como substituição parcial em cimentos com teores de 6% até 70% dependendo do tipo de cimento produzido.

Nesta pesquisa são utilizados dois tipos de adições minerais como substituição parcial do cimento sendo a escória de alto forno e metacaulim que serão abordados a seguir:

✓ Metacaulim

É uma adição mineral aluminossilicosa obtida normalmente da calcinação entre 600°C e 900°C , de alguns tipos de argilas, como as caulínicas e os caulins de alta pureza. A pureza do caulim tem efeito na reatividade e na cor do material, onde quanto mais puro for o material, mais claro e reativo resultará o metacaulim produzido. Ao passo que quanto menor for a quantidade de sílica de alumínio,

menor a reatividade e menor a brancura do material (DAL MOLIN, 2011). O metacaulim de alta reatividade (MCAR) pode também ser obtido através do tratamento do resíduo de indústrias produtoras de cobertura de papel. O grau de pozolanicidade das argilas depende da sua transformação em uma estrutura amorfa e desordenada por meio de tratamento térmico. Quando a caulinita é submetida à temperatura entre 600°C e 900°C, ocorre a remoção dos íons hidroxila da sua estrutura cristalina que resulta na destruição do seu arranjo atômico e, então, forma-se um componente de alta instabilidade química e amorfo denominado metacaulim ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), responsável pela atividade pozolânica, com formação predominante de C-S-H e C_4AH_x . Para tratamento térmico acima de 900°C são formados compostos cristalinos estáveis com reduzida atividade pozolânica. A ABNT NBR 15894:2010 – “Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta” apresenta parâmetros específicos para o uso do metacaulim. A Tabela 6 apresenta a composição típica do metacaulim de alta reatividade.

Tabela 6 – Composição típica do metacaulim de alta reatividade.

Composição típica do metacaulim	Porcentagem em massa (%)
SiO ₂	51,52
Al ₂ O ₃	40,18
Fe ₂ O ₃	1,23
CaO	2,00
MgO	0,12
Álcalis	0,53
Perda ao fogo	2,01

Fonte: MALHOTRA e MEHTA (1996).

✓ Escória de alto forno

A escória de alto forno é proveniente do resíduo não metálico da produção do ferro-gusa e a sua fabricação é realizada a partir de unidades industriais nomeadas altos-fornos, onde se reduzem os óxidos contidos nos minerais de ferro, separando as suas impurezas. As escórias são formadas pela fusão das impurezas do minério de ferro, juntamente com a adição de fundentes (calcário e dolomita) e as cinzas do coque (COMPANHIA SIDERURGICA DE TUBARÃO, 2011) apud DAL MOLIN (2011). Quando as escórias de alto forno são resfriadas bruscamente, em geral, através de jatos de água ou vapor d'água sob pressão, não há tempo para formação dos cristais, resultando em um material predominantemente amorfo e

potencialmente reativo. Através da granulação a escória é reduzida a grãos similares aos da areia e é denominada como escória granulada de alto forno e, quando é moída pode ser utilizada na fabricação do cimento, substituindo parcialmente o clínquer. A Tabela 7 mostra a composição química da escória de alto forno para diferentes fábricas do Brasil.

Tabela 7 – Composição química da escória de alto-forno

Composição química (%)	Média Mundial	Usiminas	CST
SiO ₂	30 – 42	33,80	33,65
Al ₂ O ₃	5 – 19	11,20	12,42
CaO	30 – 50	43,70	41,60
MgO	1 – 21	6,60	7,95
TiO ₂	< 0,4	1,58	0,73
Fe ₂ O ₃	< 0,3	1,20	0,45

Fonte: CINCOTTO⁽¹⁾ (1998) e CST⁽²⁾ (2005).

✓ Fíler

Com um diâmetro próximo ao do cimento, o fíler é um material finamente dividido e, devido à sua ação física, resulta em melhorias para algumas propriedades do concreto quando em pequenas quantidades e menores que 15% sobre a massa do cimento. A adição de fíler pode melhorar o desempenho do concreto fresco como a trabalhabilidade, além de melhorar a permeabilidade, a exsudação e a tendência à fissuração (NEVILLE, 1995). Podem ser materiais inorgânicos processados ou materiais naturais desde que possuam uniformidade e sejam finamente divididos. A ABNT NBR 11578:1991 limita o conteúdo de fíler em 10% para os cimentos compostos desde que o material carbonático tenha no mínimo 85% de CaCO₃. Entre os resíduos brasileiros podem-se citar o lodo proveniente das estações de tratamento de esgoto calcinado em incineradores, a cinza da combustão de eucalipto sem controle de temperatura, o resíduo de corte de granito, entre outros.

5.2. Reações de hidratação e pozolânicas

O conjunto de reações que ocorrem após a mistura do cimento com a água é denominado hidratação e, como todas as reações químicas, obedece as leis da termodinâmica e cinética. O conjunto de mudanças relacionadas à combinação do

cimento anidro ou uma de suas fases com a água, em química do cimento, convertendo-se em hidratos, pela introdução de água em sua molécula, é denominada hidratação. Este fenômeno é de alta complexibilidade e envolve reações químicas que superam a simples conversão de espécies químicas anidras em hidratos correspondentes. A evolução das reações químicas durante o processo de mistura e endurecimento de pastas e concretos pode ser quantificada pelo calor liberado ou pelo ganho de massa pela formação dos compostos hidratados. Quando do contato do cimento com a água, sua função é aglomerar as partículas pela formação de produtos hidratados com o desenvolvimento de resistência mecânica e, após o seu endurecimento, resistir à sua ação, recebendo desta forma a denominação de ligante hidráulico. A mistura no seu estado fresco deve ser coesa e ter a capacidade reológica para ser trabalhada e moldada em argamassa ou concreto durante a sua aplicação (TAYLOR, 1998; CINCOTTO, 2011; NONAT, 2014).

Três características são fundamentais no desenvolvimento das propriedades dos cimentos considerando a reação do cimento com a água (CINCOTTO, 2011), sendo:

- solubilidade de cada um dos seus constituintes,
- área específica;
- reatividade das fases do clínquer.

Os ligantes dissolvem-se inicialmente até a saturação e, ao reagir com a água, formam compostos insolúveis e que são responsáveis pelos fenômenos posteriores. De forma gradual a suspensão antes fluída se consolida e enrijece com o passar do tempo e, este enrijecimento nas primeiras idades, representa o ganho de resistência mecânica do material resultante da formação dos produtos hidratados. Estes produtos são resultantes das fases do clínquer e das diferentes reações intimamente associadas a um mecanismo e uma cinética de reação relacionada à reatividade de cada uma das fases do cimento nas condições de pressão e temperatura ambiente em que as reações ocorrem. Quanto maior for a reatividade, mais rapidamente é iniciada a interação e formação dos produtos, como também, quanto maior a área superficial, maior o contato entre a água ligante, com favorecimento da taxa de reação e quanto maior a temperatura ou pressão maior será velocidade de reação.

A relação água-cimento das pastas, argamassas e concretos tem fundamental importância prática porque inicialmente deve propiciar suspensão e dispersão homogêneas do sólido para interagir com todas as partículas. O início da dissolução das diferentes fases do clínquer e do sulfato de cálcio é imediato e se dá até a saturação da solução. Em virtude de as partículas terem cargas superficiais aglomeram-se para, logo em seguida, ligarem-se pela formação de produtos hidratados. Inicialmente, quando todo o volume de água está disponível, independentemente do diâmetro das partículas, inicia-se a dissolução, influenciada pela solubilidade de cada uma das fases constituintes do cimento, gerando íons, a partir dos quais vão resultar na formação de produtos hidratados.

O fenômeno inicial quando da hidratação é o de dissolução-precipitação. Uma parte da água disponível é consumida na hidratação e o excesso é evaporado, geralmente deixando vazios, poros e capilares no compósito formado. Nesta etapa é importante a área superficial específica das partículas do ligante, porque favorece a dissolução e a continuidade da reação, assim como a temperatura em que se dá a reação. As reações continuam em uma segunda etapa, quando a água dos poros difunde através dos produtos hidratados formados e dá continuidade à hidratação da parte ainda anidra da partícula. A reação de hidratação prossegue de fora para dentro, para cada partícula de cimento. Nesta etapa o mecanismo é denominado hidratação por difusão e o endurecimento continua após a consolidação da pasta, pela formação dos mesmos produtos, depositados nos vazios, ou outros, resultantes de interações, por exemplo, os formados por reações pozolânicas. As reações iniciais são rápidas e se completam em idades seguintes e de forma mais lenta, desde que haja contato da água líquida ou gasosa com o cimento. Para os materiais compósitos a difusão da umidade ambiente para o seu interior depende da porosidade da pasta. A hidratação e o crescimento cristalino dos produtos se dá nessa etapa por reação topoquímica (reação-sólido-umidade ambiente) (CINCOTTO, 2011).

Nas reações de hidratação do cimento Portland comercial, o teor de sulfato de cálcio exerce influência retardando a pega com conseqüente redução da velocidade de endurecimento da pasta de cimento. A etapa de consolidação da pasta é conseqüência da mudança de um sistema de núcleos aglomerados em uma suspensão concentrada e, a seguir, em um sólido estruturado viscoelástico, capaz

de suportar tensões aplicadas em tempos reduzidos sem deformações significativas (DIAMOND, 1981).

O desenvolvimento das propriedades mecânicas de uma pasta de cimento ou de seus compósitos sucede da hidratação do cimento, mais especificamente dos silicatos tricálcico (C3S) e dicálcico (C2S). Os silicatos C3S e C2S constituem tipicamente cerca de 75% da composição de um cimento Portland, sem adições minerais (MEHTA; MONTEIRO, 1994). Esta reação resulta na formação de hidróxido de cálcio ou portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se cristaliza no meio após saturação da água de mistura e início da formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), que resultam em liberação de calor. Na sua completa hidratação, a composição aproximada corresponde ao $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, adotada em cálculos estequiométricos. A portlandita constitui, em geral, cerca de 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 1994). O C-S-H consolida-se como um sólido poroso, essencialmente amorfo ou pouco cristalino, com características de um gel rígido. Em geral, possui estrutura lamelar em forma acicular, mas pode não apresentar esta morfologia específica devido à redução do espaço suficiente para a sua precipitação quando há redução da relação água-cimento.

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

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

Já a reatividade do clínquer polifásico é influenciada pelo tamanho e distribuição das partículas, determinadas por sua vez pela moagem e taxa de

resfriamento do clínquer quando de sua produção. A reatividade das fases do clínquer é também afetada pela presença de elementos substituintes ou adições minerais como as pozolanas, escória de alto forno e fíler calcário. O C_3S (alita) e o C_2S (belita) com elementos substituintes sódio e potássio, por exemplo, como encontrados no clínquer, hidratam-se mais rapidamente que o C_3S e o C_2S puros. A hidratação do C_3A e do C_4AF também é afetada pelos mesmos fatores. A taxa de hidratação durante os primeiros dias obedece à seguinte ordem, aproximada: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983). Dessa forma, nas pastas de cimento ou, igualmente, nas argamassas mistas ou concretos, ocorrem simultaneamente reações de hidratação das fases do cimento, com distintas velocidades de reação.

5.2.1. Mecanismos de hidratação

Imediatamente após o contato do cimento com a água, inicia-se uma troca de espécies iônicas entre os sólidos e a fase líquida. A elevada solubilidade de alguns componentes do clínquer dá origem a um rápido aumento na concentração de aluminatos, sulfatos e álcalis (sódio, potássio e cálcio) na fase líquida (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983). As maiores contribuições para a composição da fase aquosa em contato com o cimento são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição da fase aquosa em contato com o cimento

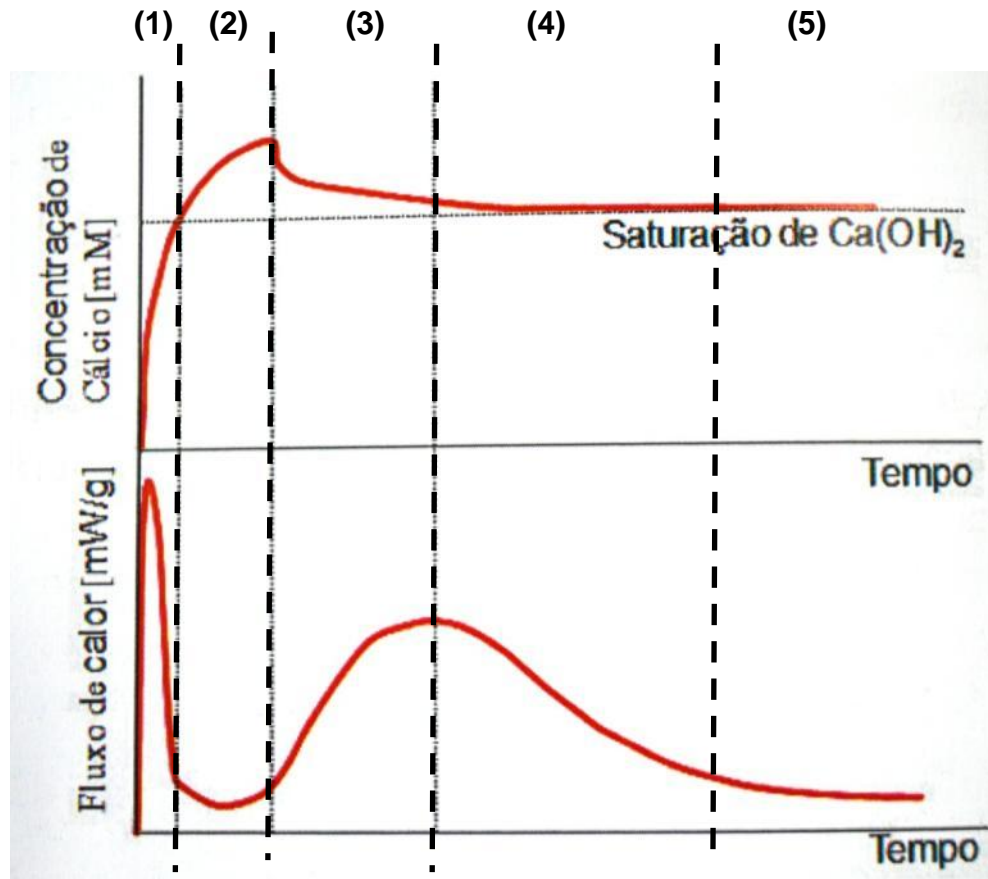
Fases hidratadas	Nomenclatura	Solução aquosa
Silicatos de cálcio	C_3S e C_2S	Ca^{2+} e OH^-
(1) Aluminatos de cálcio (2) Ferritas	(1) C_3A (2) C_4AF	Ca^{2+} e $Al(OH)^{4-}$
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	Ca^{2+} e SO_4^{2-}
Sulfatos alcalinos	Na_2SO_4 e K_2SO_4	Na^+ , K^+ e SO_4^{2-}

Fonte: JAWED; SKALNY; YOUNG (1983)

O mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido de forma didática em cinco estágios principais sendo: pré-indução (1), período de indução (2), período de aceleração (3), período de desaceleração (4); estágio final (5) ou período de hidratação lenta e contínua. A termodinâmica das reações químicas permite visualizar esse perfil a partir da determinação do calor de hidratação de uma pasta de cimento Portland. A Figura 14 apresenta um perfil de evolução da hidratação do

C_3S a partir de calorímetro isotérmico e associa a taxa de liberação de calor de hidratação à variação da concentração de íons cálcio em solução, com o tempo de hidratação.

Figura 14 – Gráfico da evolução da hidratação do C_3S : evolução do calor de hidratação e da concentração de cálcio em função do tempo



Fonte: JULLIAND et al (2010) apud CINCOTTO (2011) - Adaptado pelo autor

- ✓ Estágio (1) – Período de pré-indução ou estágio inicial: apresenta pico intenso de liberação de calor de alguns minutos devido à molhagem inicial das partículas, neutralização das cargas elétricas superficiais e de início de solubilização do silicato. Estudos atuais indicam que a principal liberação de calor neste estágio é devido às reações de dissolução inicial do C_3S (BULLARD, 2011; SCRIVENER, NONAT, 2011), ou seja, dissolução da fase anidra e precipitação da fase hidratada controlada pela concentração da solução. Em seguida, o calor liberado inicialmente diminui bruscamente indicando diminuição da reação, mas sem atingir o valor zero. O fenômeno é interrompido pela formação de uma camada de partículas hidratadas sobre a

superfície anidra dos grãos, diminuindo consideravelmente as taxas de reações neste período.

- ✓ Estágio (2) – Período de indução: é um período de dormência devido à redução das reações iniciais e tem duração aproximada de 30 minutos a 3 horas, que se finaliza quando a camada de partículas sobre a superfície dos grãos de clínquer é destruída e se torna mais permeável à difusão iônica. O tempo de indução pode ser menor quando as reações ocorrem em sistemas de alta temperatura ou pressão, por exemplo. Ocorre aumento nas concentrações dos íons Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} e OH^- em solução. A concentração de íons cálcio na fase aquosa atinge o seu patamar de saturação e inicia-se o declínio (HEWLETT, 2006). Verifica-se um elevado grau de supersaturação quanto ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ até atingir o patamar, quando se inicia a precipitação. O tempo necessário para atingir a supersaturação depende fortemente do teor de água (relação água-cimento) e do tamanho do cristal de C_3S . (JAWED; SKALNY; YOUNG, 1983).

- ✓ Estágio (3) período de aceleração: é iniciada no final do período de indução e se prolonga por algum tempo após o ponto máximo de liberação de calor. Predomina o mecanismo de dissolução-precipitação. A solução está supersaturada em cálcio e precipitação da portlandita (CH) é simultânea à do C-S-H. Há um consenso de que a rápida elevação de temperatura é controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H e depende do número de pontos superficiais ativos de nucleação (CINCOTTO, 2011). Como a dissolução neste estágio se dá na superfície de contato das partículas com a água, a taxa de hidratação e o fluxo de calor são diretamente proporcionais à área específica da alita como para o cimento (MOSTAFÁ; BROWN, 2005; SCRIVENER, 1984; TAYLOR, 1998; COSTOYA et al 2008). O período de pega ocorre durante o período de aceleração, quando os silicatos passam a se hidratar rapidamente até atingir a taxa máxima de hidratação final deste período e que corresponde ao máximo calor liberado. (MOSTAFÁ; BROW, 2005).

- ✓ Estágio (4) período de desaceleração: inicia-se com a diminuição gradual da taxa de evolução do calor à medida que ocorre uma redução gradual na concentração dos íons em solução em decorrência da precipitação de hidratos nos grãos de cimento dificultando a solubilização das fases anidra (KADRI DUVAL, 2002). Após o máximo pico de aceleração as partículas menores já se hidrataram, o C-S-H preencheu os espaços vazios, a água disponível para a hidratação diminuiu, e o seu contato com as partículas anidras é dificultada. Este período não está associado ao mecanismo de difusão da solução através do C-S-H precipitado para dar continuidade à dissolução do anidro (CINCOTTO, 2011).

- ✓ Estágio (5) período de hidratação lenta e contínua (período final): como consequência da diminuição na concentração de SO_4^{-2} na fase líquida, a etringita (AFt) já formada reage com as fases aluminato (C_3A e C_4AF) formando monossulfoaluminato de cálcio (AF_m). Os espaços vão sendo preenchido de forma gradual resultando em um aumento da densidade da pasta devido ao crescimento dos produtos de hidratação. As reações de hidratação prosseguem lentamente por mecanismos topoquímico (TAYLOR, 1998).

Gradativamente, os espaços ocupados inicialmente pelo excesso de água de mistura são preenchidos com o crescimento dos produtos de hidratação, com densificação da pasta, e as reações de hidratação prosseguem por mecanismo topoquímico (TAYLOR, 1998). As reações químicas de hidratação das principais fases podem ser representadas simplificadaamente conforme mostra a Tabela 9:

Tabela 9 - Reações químicas de hidratação e principais fases formadas

Reações químicas	Nome das fases hidratadas
$3C_3A + 3\bar{C}_6\bar{S}_3H_2 + 26H_2O \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}$	Trissulfoaluminato de cálcio ou etringita
$3C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H_2O \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12}$	Monossulfoaluminato de cálcio
$2C_3S + 6H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$	Silicato de cálcio hidratado-
$2C_2S + 4H_2O \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$	Silicato de cálcio hidratado

Fonte: QUARCIONI (2008)

Uma forma simplificada e eficiente de monitorar a velocidade da hidratação é acompanhar o desenvolvimento das reações por meio de curvas da evolução do calor, usual em estudos dos componentes puros do clínquer, por exemplo. Embora estas curvas não representem respostas a questões de mecanismo são úteis para a correlação de dados experimentais conhecidos com parâmetros individuais envolvendo evolução de calor. De acordo com JAWED; SKALNY e YOUNG (1983) pode-se considerar que há três dificuldades nesta abordagem:

- As curvas de evolução de calor da hidratação do cimento indicam a quantificação global no calorímetro em relação ao conjunto das reações químicas que ocorrem sem precisar informações das reações de cada fase do cimento;
- Os estudos de hidratação isotérmicos não representam propriamente o que ocorre na prática, onde o compósito de cimento desenvolve propriedades mecânicas em condições prevalentemente semiadiabáticas e não em condições isotérmicas;
- A taxa de evolução do calor não é proporcionalmente linear ao grau de hidratação ou ao desenvolvimento das propriedades físicas.

As fases do clínquer possuem reatividades diferentes se sintetizadas separadamente, principalmente se forem fases puras. Entre as diversas variáveis envolvidas, dependem das condições de clinquerização (dimensão do cristal, morfologia, textura, teor de substituintes, poliformismo), de resfriamento e moagem (densidade de defeitos resultantes do resfriamento brusco) que dependem da matéria prima e processos de produção (CINCOTTO, 2011). A atividade iônica da solução em que as reações de hidratação são processadas, resultante da concentração e da valência dos íons fornecidos pelas espécies químicas solúveis e da relação água-cimento também devem ser considerados. A reação de hidratação é dinâmica e a composição dos produtos hidratados continua modificam-se até atingir a sua forma mais estável enquanto a reação não se completa.

A reatividade de cada cimento pode ser avaliada em qualquer idade de hidratação sendo expressa pelo grau de hidratação, determinados por diferentes técnicas e com base em:

- Quantificação do teor de água quimicamente combinada na transformação das espécies químicas anidras e hidratadas;

- Quantificação dos produtos hidratados;
- Determinação da evolução do calor de reação em função do tempo e temperatura máxima atingida;
- Evolução e endurecimento pela determinação das propriedades mecânicas em pasta, uma vez que outros parâmetros podem interferir no resultado se a determinação é realizada em argamassa ou concreto.

O calor de hidratação dado em $J.g^{-1}$ ou $kJ.kg^{-1}$ em relação ao tempo é diminuído com a substituição parcial do cimento pelas adições minerais, devido à diminuição da quantidade de clínquer e resulta em menor calor de hidratação durante as reações químicas (DAL MOLIN, 2011). A temperatura ambiente em que as reações de hidratação ocorrem afeta a dissolução das fases anidras e, conseqüentemente, as reações iniciais diminuindo a solubilidade da portlandita. Em geral, este efeito é notado através do deslocamento do pico da etapa de aceleração e desaceleração que ocorre em tempo menor e com maior liberação de calor, praticamente sem período de indução e verificados através de ensaios em calorímetros isotérmicos.

O fíler tem influência nas reações de hidratação onde o carbonato de cálcio participa das reações de hidratação desde o início e, sendo de elevada finura, favorece a nucleação e crescimento dos cristais de C-S-H, que se adensam com a evolução da hidratação. A ação ou efeito fíler induz a precipitação dos hidratos do cimento pela formação de novos pontos de nucleação de precipitação de C-S-H favorecendo a hidratação do cimento. (Quarcioni, 2008).

O fíler influencia interagindo com o aluminato de cálcio modificando a composição dos produtos hidratados. Este material também inibe a formação do monossulfoaluminato propiciando o acúmulo de etringita, que aumenta o volume os hidratos e resulta na diminuição da porosidade da pasta e também forma um sílico-aluminato, a catoita (CINCOTTO, 2011).

A presença do fíler compete com o sulfato de cálcio no retardo da hidratação do C_3A e, dependendo do teor de sulfato, ele pode ser substituído até 25% pelo fíler (CAMPITELI, 1989). A partir de ensaios realizados em calorímetros de condução isotérmica em 2011 pelo laboratório de microestrutura da Universidade de São Paulo (USP) observou-se que em cimentos com adição de 10% de adição de fíler calcário praticamente não há período de indução e o perfil é similar ao do cimento CP V (sem

adições) com maior aceleração até as 15 horas devido ao efeito de nucleação (CINCOTTO, 2011).

Os materiais pozolânicos quando em contato com solução fortemente alcalina, contendo íon cálcio, reagem formando produtos hidratados hidráulicos, característica denominada atividade pozolânica. Este tipo de atividade é observado em materiais de composição silicosa ou sílico-aluminosa com estrutura amorfa ou vítrea, sendo os produtos da reação com a cal os silicatos, aluminatos e sílico aluminatos de cálcio que contribuem para as resistências mecânicas do cimento e dos materiais cimentícios (CINCOTTO, 2011). A área específica elevada favorece o contato com a solução e a reação com o íon cálcio e pela sua finura tem efeito fíler contribuindo para o empacotamento da microestrutura de sistemas cimento-agregados. A partir da reação com o cálcio podem ser formados o C-S-H, os silicatos $C_{1,7}SH_4$ $C_{1,1}SH_{3,9}$, hidrogranada, o aluminato C_4AH_{13} , os sílicoaluminatos catoita C_3ASH_4 , estratlingita e gelenita C_2ASH_8 , monocarboaluminato de cálcio hidratado $C_3A.CaCO_3.H_{12}$. O efeito de nucleação dos cristais de etringita e do C-S-H pode ser observado na evolução do calor de hidratação. A reação da pozolana ocorre na superfície das partículas do grão de cimento. O produto hidratado predominante é o C-S-H sendo a sílica a que se dissolve e maior proporção com a relação CaO/SiO_2 mais baixa. Com o passar do tempo a camada formada se adensa e impede a continuidade da reação (CINCOTTO, 2011).

A reação pozolânica geralmente é mais lenta e ocorre após a formação do hidróxido de cálcio a partir da hidratação do cimento, não se somando a este, pois ocorrerá um período de tempo defasado. Para as adições mais reativas como é o caso da sílica ativa, cinza de casca de arroz e metacaulim, a redução do calor de hidratação do clínquer pode ser contrabalanceada pela capacidade das pequenas partículas da adição em atuar como pontos de nucleação, acelerando a hidratação inicial (DAL MOLIN, 2011). No caso o metacaulim, o calor gerado pode ainda ser maior em função da presença dos aluminatos. A partir de ensaios realizados em calorímetros de condução isotérmica em 2011 pelo laboratório de microestrutura USP observou-se que em cimentos pozolânicos tem a sua hidratação retardada pelo fato das partículas em hidratação estarem mais separadas pela presença de pozolana e o fluxo de calor é mais baixo e proporcional ao teor de clínquer presente (CINCOTTO, 2011).

As reações das escórias ocorrem mais lentamente e, na prática, caso as escórias não acelerassem o seu processo de hidratação na presença de agentes ativadores físicos e químicos poderia ter seu uso limitado como adição aos cimentos (DAL MOLIN, 2011). O hidróxido de cálcio liberado durante a hidratação do clínquer é o principal ativador químico da escória quando está adicionada ao cimento. Os cimentos com adição de escória de alto forno apresentam normalmente um perfil com dois picos de aceleração quase que superpostos, o segundo é devido a escória, por ser de hidratação mais lenta que o clínquer (DAL MOLIN, 2011).

5.3. Calor de hidratação

Os compostos de cimento Portland são produtos de reação de alta temperatura que não estão em equilíbrio e, assim, estão em estado de alta energia. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com a água para adquirir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de energia em forma de calor, ou seja, as reações de hidratação dos compostos de cimento é um fenômeno exotérmico (MEHTA, 2008). A quantidade de calor liberada (em joules ou calorias) por grama de cimento anidro até a hidratação completa a uma dada temperatura é definida como o calor de hidratação (NEVILLE, 2013). A quantidade total de calor liberada e as taxas de liberação de calor da hidratação de compostos individuais podem ser usadas como índices de suas reatividades e podem ser usados para caracterizar os comportamentos de pega e enrijecimento e aumento de temperatura em pastas de cimentos, argamassas e concretos.

Os métodos para a determinação deste valor estão descritos na BS 4550: Parte 3 Seção 3.8: 1978 e na ASTM C186-05. No Brasil este ensaio é normalizado pela NBR 8809:1985 e a NBR 12006:1990.

A temperatura em que ocorre a hidratação afeta significativamente a velocidade de desenvolvimento de calor, que para fins práticos é mais importante que o calor total de hidratação. O mesmo valor total de calor produzido em um período de tempo maior pode ser dissipado de forma gradual e, por consequência, como menor elevação de temperatura consequente das reações exotérmicas de hidratação (NEVILLE, 2013).

Para um cimento Portland típico, aproximadamente 50% do calor potencial é liberado nos três primeiros dias, e 70% nos sete primeiros dias de hidratação

(MEHTA, 2008). Para NEVILLE (2013) 90%, aproximadamente, do calor é liberado em (06) seis meses.

O calor de hidratação depende da composição química do cimento e é igual à soma do calor de hidratação de cada fase pura hidratada separadamente. A Tabela 10 mostra os valores usuais do calor de hidratação das fases principais puras do clínquer.

Tabela 10 - Calor de hidratação dos compostos puros

Composto	Calor de hidratação	
	J/g	Cal/g
C₃S	502	120
C₂S	260	62
C₃A	867	207
C₄AF	419	100

Fonte: NEVILLE (2013).

A Tabela 11 apresenta os valores de calor de hidratação das fases principais puras do clínquer para diferentes idades de hidratação.

Tabela 11 - Calor de hidratação das fases principais puras do clínquer

Composto	Calor de hidratação a uma dada idade (J/g)		
	3dias	90dias	13anos
C₃S	242	435	511
C₂S	50	176	247
C₃A	888	1302	1357
C₄AF	289	410	427

Fonte: adaptado de MEHTA (2008).

A partir da análise dos dados do calor de hidratação em um grande número de cimentos, Verbeck e Foster (1950) apud Mehta (2008) calcularam as taxas relativas à evolução do calor em função de quatro fases principais do cimento Portland. Como o calor do cimento é uma característica aditiva, pode ser previsto a partir de uma expressão do tipo:

$$H = aA + bB + cC + dD \quad (\text{Equação 2})$$

onde H representa o calor de hidratação a uma dada idade sob dadas condições; A, B, C e D são os teores percentuais de C₃S, C₂S, C₃A, e C₄AF presentes no cimento; e a, b, c e d são coeficientes que representam a contribuição de 1% do composto

correspondente ao calor de hidratação. Os valores dos coeficientes serão diferentes para as várias idades de hidratação.

Normalmente para projetos de estruturas em concreto massa onde há uma limitação com relação à elevação de temperatura em seu interior, relacionada ao calor de hidratação, para minimizar a fissuração por tensões de origem térmica são especificados cimentos com baixo calor de hidratação.

No Brasil, os cimentos Portland, de acordo com a NBR 13116:1994, são considerados como de baixo calor de hidratação, desde que os valores máximos de calor de hidratação liberado aos 3 e 7 dias, sejam, respectivamente 260J/g e 300J/g. Esses cimentos são designados pelas sigla e classe originais de seu tipo, acrescidas de “BC”. A determinação do calor de hidratação é realizada pelo método da garrafa de *Langavant*, normalizado pela NBR 12006:1990. Tanto a ASTM C150-05 quanto a BS 1370:1979 limitam o calor de hidratação em 250J/g na idade de 7 dias e 290J/g aos 28 dias. A norma europeia EN 197-3 limita o calor de hidratação a 270J/g para 41 horas.

Tabela 12 – Classificação de cimentos com baixo calor de hidratação

Método da garrafa de <i>Langavant</i>	Idade do ensaio (horas)			
	41	72	168	672
NBR 13116:1994 (a)	-	260	300	
ASTM C150-05 (b)	-	250	-	290
BS 1370:1979 (b)	-	250	-	290
EN 197-3 (a)	270	-	-	-

Notas: (a) Ensaio pelo método da garrafa de *Langavant*;

(b) ensaio pelo calor de dissolução.

Fonte: Elaborado pelo auto

A Tabela 13 mostra a influência da composição do tipo de cimento no calor de hidratação baseado nas composições dos cimentos americanos e constantes da Tabela 13

Tabela 13 – Composição do cimento

Cimento	Composição (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
I	49	25	12	8
II	30	46	5	13
III	56	15	12	8

Nota: Dados adaptados de Manual do concreto, U.S. Bureau of Reclamation, 1975, p. 45-46.

Fonte: MEHTA (2008)

A taxa de hidratação e a quantidade de calor durante as reações de hidratação são influenciadas pela composição química, pela relação água-cimento (a/c), finura das partículas de cimento (área específica), temperatura e pressão do sistema ou ambiente em que as reações são desenvolvidas e têm influência direta na cinética de hidratação dos cimentos Portland.

5.4. Calorimetria

A calorimetria é definida como a medida da quantidade de calor e da taxa de produção de calor sendo uma forma genérica de estudar processos, pois todos os processos (físicos, químicos e biológicos) geralmente estão relacionados a mudanças de entalpia. Uma das aplicações mais antigas e mais comuns de calorimetria é o estudo da hidratação do cimento. Atualmente existem muitos tipos de calorímetros e que podem ser usados no campo de materiais cimentícios sendo que alguns deles têm muitos usos práticos.

A técnica mais comum é a calorimetria isotérmica (ou calorimetria por condução isotérmica de calor) em que a taxa de produção de calor (potência térmica) de pequenas amostras de pasta ou argamassa é medida diretamente a uma dada temperatura constante. (WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG, 2016).

Já nos calorímetros semiadiabáticos, amostras de concreto ou argamassas são isoladas termicamente para que a sua hidratação possa ser seguida pela mudança de temperatura medida diretamente na amostra. Esta é uma técnica relativamente simples para determinar a hidratação de amostras de maior volume como concreto, por exemplo, mas também pode ser usada para determinar o calor de hidratação de argamassas, por exemplo, no calorímetro de Langavant

padronizado conforme EN 196-9 (2010). No Brasil o ensaio pelo método da garrafa de Langavant é realizado segundo a NBR 12006 (1990).

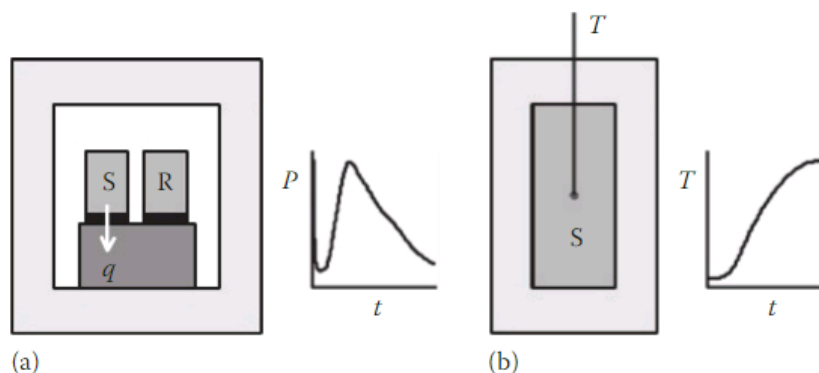
Para estudos de concreto massa, por exemplo, onde as perdas de calor no interior da estrutura são insignificantes, podem ser utilizados calorímetros adiabáticos, ou seja, sem perda de calor para o ambiente. Em vez de serem isolados, como os calorímetros semiadiabáticos, os calorímetros adiabáticos normalmente são totalmente envolvidos por um isolamento adiabático que evita qualquer fluxo de calor da amostra para o meio. A partir dos calorímetros adiabáticos pode ser determinado o desenvolvimento das temperaturas em amostras de concretos ou argamassas resultante das reações de hidratação do cimento com a possibilidade de determinação do calor de hidratação a partir das temperaturas desenvolvidas da mistura real: cimento, agregados, aditivos, adições, e no período desejado. O volume da amostra de concreto ou argamassa normalmente utilizado é de 1 m³ e, neste caso, não há troca de calor entre a amostra e o meio. Em alguns calorímetros a amostra é mantida em banho térmico aquecido no mesmo grau em que se eleva a temperatura da amostra. No Brasil, este método é normalizado pela NBR 12819: 1993, intitulada: “Concreto e argamassa - Determinação da elevação adiabática da temperatura”.

Já os calorímetros de solução são utilizados para a determinação do calor de hidratação tipicamente após sete (07) dias como especificado, por exemplo, na norma europeia EN 196-8 (2010) ou na norma americana ASTM C186 (2017). No Brasil a determinação do calor de hidratação a partir do calor de dissolução é descrito na NBR 8809 (2013). A partir desta técnica, o calor de hidratação é determinado a partir de uma amostra de pasta de cimento hidratada durante sete (07) dias e do pó do cimento anidro. A calorimetria de solução diminuiu substancialmente nas últimas décadas, pois os ácidos necessários para dissolver as amostras representam riscos ocupacionais graves (WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG, 2016). Este método deixou de ter interesse para os cimentos com adições minerais uma vez que o calor liberado durante a hidratação pode não ser somente o da dissolução do clínquer (CINCOTTO, 2018) e por esta razão não foi explorado nesta pesquisa.

Atualmente, a calorimetria isotérmica e semiadiabática são os métodos calorimétricos utilizados com maior frequência para o estudo da hidratação do cimento considerando que estes equipamentos estão presentes em quase todos os

laboratórios relacionados aos materiais de construção civil (WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG, 2016). Estes calorímetros quantificam a cinética de hidratação do cimento de maneira diferente e, conforme mostra a Figura 15 na calorimetria isotérmica (calor de condução) a taxa de produção de calor (P) em uma pequena amostra (S) é medida por um sensor de fluxo de calor à medida que o calor é conduzido a um dissipador de calor que é colocado em um ambiente termostático onde temperatura constante é definida a partir de certos limites preestabelecidos. Também é necessário ter uma amostra de referência (R) com as mesmas características (especialmente a mesma capacidade de calor) que a amostra, mas sem qualquer produção de calor. Este arranjo reduz significativamente o ruído ou interferência nas determinações das curvas ou perfis térmicos e a saída do calorímetro é a diferença entre o sinal da amostra e o sinal de referência.

Figura 15 - Ilustração esquemática de (a) calorimetria isotérmica [calor de condução] e (b) calorimetria semiadiabática. P : produção de calor; R : referência; S : amostra; T : temperatura; t : tempo.



Fonte: WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG (2016).

No calorímetro semiadiabático, a amostra (S) é isolada e a temperatura (T) aumenta durante a hidratação do cimento e é avaliada como uma medida da taxa de hidratação e, neste caso, devem ser feitas correções para as perdas de calor para o ambiente. A taxa de perda de calor pode ser estimada por cálculos adotando um coeficiente de perda de calor estimado para o sistema ou pode ser diretamente medido com sensores de fluxo de calor colocados no isolamento do equipamento.

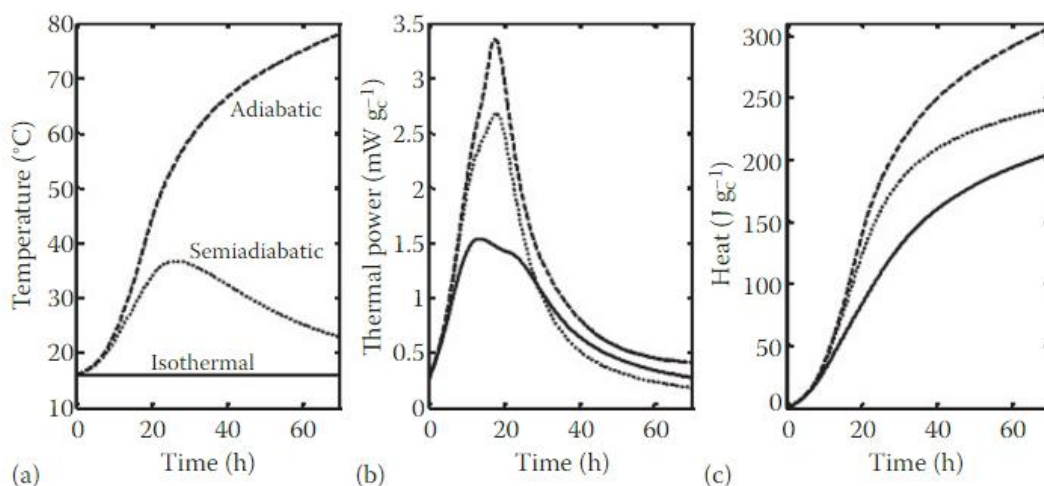
Uma das principais diferenças entre calorimetria isotérmica e calorimetria semiadiabática é o volume da amostra. A calorimetria isotérmica usa amostras pequenas com volume variando de 20 ml a 125 ml de pasta ou argamassa e, em

alguns casos, agregados de concreto de pequena dimensão. Na calorimetria semiadiabática é possível o uso de amostras de concreto com agregados de maiores dimensões (até diâmetro de 19 mm, por exemplo) e fornecem boa correlação para avaliar qualitativamente retardamento ou aceleração, por exemplo, de diferentes amostras de concreto e argamassa. Dependendo do volume do recipiente do calorímetro semiadiabático, para uma melhor relação sinal-ruído é recomendável remover os agregados graúdos com diâmetros maiores que 4 mm usando uma peneira, após a mistura do concreto ou argamassa. Em alguns calorímetros semiadiabáticos são utilizadas amostras com maiores volumes (cerca de 500-1000 g de argamassa de cimento para 10 kg de concreto); Desta forma, a calorimetria isotérmica tende a ser utilizada em pesquisa e desenvolvimento de cimentos, enquanto que a calorimetria semiadiabática pode ser usada por fabricantes de argamassas e concretos em campo (WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG, 2016).

Os calorímetros isotérmicos medem a potência térmica (taxa de produção de calor), enquanto que os calorímetros semiadiabáticos medem a temperatura (mudança) durante a hidratação do cimento. É possível calcular a taxa de calor produzido nestes dois calorímetros, mas, para isso, precisamos tomar a derivada (para passar de semiadiabática para isotérmica) ou integrar (para passar de isotérmica para semiadiabática); Em ambos os casos há necessidade de se conhecer o calor específico da amostra. O sinal de energia térmica de um calorímetro isotérmico mostra maiores detalhes do que o sinal de temperatura de um calorímetro adiabático ou semi-adiabático, pois o primeiro avalia diretamente a taxa do processo, enquanto que um calorímetro adiabático ou semiadiabático mede a integral da taxa (WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG, 2016).

Supondo que a taxa de hidratação é uma função apenas do grau de hidratação e da temperatura, é possível calcular o resultado semiadiabático a partir dos dados isotérmicos e vice-versa (o calor específico e a energia de ativação precisam ser determinados). Exemplos de tais cálculos são dados por Wadsö (2003). Para resumir, os calorímetros isotérmicos, semiadibáticos e adiabáticos são usados para estudar o processo de hidratação do cimento e seguem diferentes trajetórias tempo-temperatura conforme mostra Figura 16.

Figura 16 - Um exemplo de como (a) temperatura, (b) energia térmica e (c) desenvolvimento de calor acumulado ao longo do tempo em um calorímetro isotérmico, semiadiabático e adiabático. Nota-se que a pasta ou argamassa é geralmente utilizada em calorimetria isotérmica, enquanto a argamassa ou concreto é usado em calorimetria semi adiabática.



Fonte: WADSÖ; WINNEFELD; RIDING; SANDBERG (2016).

5.4.1. Conceituação de maturidade

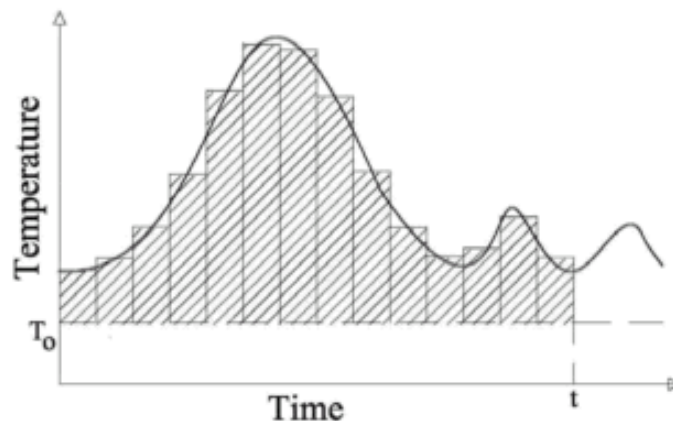
O método de maturidade é uma técnica utilizada para estimar o desenvolvimento da resistência mecânica do concreto endurecido em função do desenvolvimento das temperaturas no elemento estrutural. Sendo a hidratação do cimento um processo exotérmico e que resulta na geração de calor e no consequente aumento de temperatura nos elementos cimentícios de argamassa ou concreto, a taxa de reação ou hidratação do cimento Portland é influenciada pela temperatura dos reagentes, onde quanto maior for a temperatura ambiente da reação maior será a velocidade de desenvolvimento da hidratação. Assim, o aumento da temperatura do concreto ou argamassa resultará em um aumento correspondente na taxa de reação de hidratação.

As primeiras funções de maturidade do concreto foram desenvolvidas no final da década de 1940 por McIntosh, Nurse e Saul (TANK, 1991; CARINO, 2004). O termo "maturidade" e a função de maturidade Nurse-Saul se originaram a partir deste trabalho e a primeira função amplamente aceita pela indústria foi para o uso da quantificação do histórico tempo-temperatura do concreto. No entanto, foi Saul que afirmou que sob certas condições, uma determinada mistura de concreto com a mesma maturidade terá a mesma resistência mecânica.

Para a utilização do método de maturidade, é necessário o conhecimento prévio do desenvolvimento da resistência mecânica em relação ao tempo em pelo menos uma condição isotérmica de cura. Para as outras condições isotérmicas, o ganho de resistência é estimado a partir de funções de maturidade, relacionando os parâmetros de tempo e temperatura. A temperatura é a única variável que afeta a velocidade do desenvolvimento da resistência mecânica ao longo do tempo. A composição dos materiais, proporção de mistura, condições de umidade, ou outros fatores que possam influenciar o ganho de resistência, neste caso não são considerados.

Conforme mostra a Figura 17, a maturidade do concreto pode ser estimada simplesmente determinando a área sob a curva tempo-temperatura usando a seguinte equação:

Figura 17 – Função de Maturidade Nurse-Saul



Fonte: CARINO (2004)

$$M = (T - T_0)\Delta t$$

Equação 3

Onde:

M=maturidade na idade t;

T= temperatura média do concreto durante um intervalo de tempo Δt ;

T_0 =Temperatura de base (*datum temperature*);

Pela Equação 3 a maturidade do concreto é quantificada em unidades de tempo (horas) e temperatura (°C), por exemplo, (°C-h). A temperatura de base ou *datum temperature* é denominada como a temperatura mais baixa na qual a reação de hidratação ocorrerá. McIntosh (1949) propôs inicialmente o valor de -1,1°C para essa temperatura. Carino e Lew (2001) propuseram o valor de -10°C para a temperatura de base. Normalmente é utilizada a temperatura de base de 0°C. A ASTM C1074:2011 descreve a prática padrão de estimar a resistência mecânica do concreto pelo método de maturidade e para determinação da temperatura de referência para concreto que será estudado.

5.4.2. Conceito de idade equivalente

O conceito de idade equivalente expressa o histórico de tempo e temperatura do concreto em unidades de tempo em vez de usar unidades de tempo-temperatura como descrito pelo método de maturidade. A idade equivalente de um concreto é definida como o número de dias ou horas a uma temperatura padrão especificada necessária para produzir um valor de maturidade igual ao valor alcançado por um período de cura a temperaturas diferentes da temperatura especificada. De acordo com a norma ASTM C1074-11, a idade real do concreto é transformada em sua idade equivalente a temperaturas especificadas por meio de uma função de maturidade (TANK, 1991).

Rastrup (1954) introduziu o termo idade equivalente (t_e), admitindo que o concreto atinja o mesmo grau de maturidade que atingiria caso fosse mantido a uma temperatura de referência até a idade t_e . Neste caso, calcula-se o tempo necessário para atingir-se o mesmo grau de maturidade que seria atingido caso a temperatura durante a cura do concreto fosse à temperatura de referência.

Normalmente utiliza-se o valor de 20°C para essa temperatura nos países europeus, no entanto, nos Estados Unidos, a prática aplica-se ao valor de 23°C (CARINO, LEW, 2001). Assim, a função de Nurse-Saul, em idade equivalente, assume forma da Equação 4.

$$t_e = \sum_0^t \left(\frac{T - T_0}{T_r - T_0} \right) \Delta t$$

Equação 4

Onde:

t_e = idade equivalente na temperatura de referência T_r (h);

T_r = temperatura de referência (°C);

T =temperatura média no intervalo de tempo Δt (°C);

T_0 = Temperatura de base (°C)

Δt =intervalo de tempo (h)

Freiesleben-Hansen e Pedersen apud CARINO (1991) baseados no modelo de Arrhenius para cinética das reações, definiram a maturidade em função de um índice de maturidade, em termos de uma idade equivalente, que representa o tempo de cura equivalente a partir da relação entre as velocidades de hidratação do cimento na temperatura desejada e na temperatura de referência (T_r), incluindo um parâmetro relacionado à sensibilidade térmica da mistura, denominado energia de ativação aparente (E_a) das reações de hidratação do cimento conforme mostra a Equação 5.

$$t_e = \sum e^{-\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_a}\right) - \left(\frac{1}{T_r}\right)\right]} \Delta t \quad \text{Equação 5}$$

t_e = idade equivalente na temperatura de referência T_r (h);

E_a =energia de ativação aparente (J/mol)

T_a = média da temperatura em um intervalo de tempo Δt (K);

T_r =temperatura de referência (K);

Δt =intervalo de tempo (h)

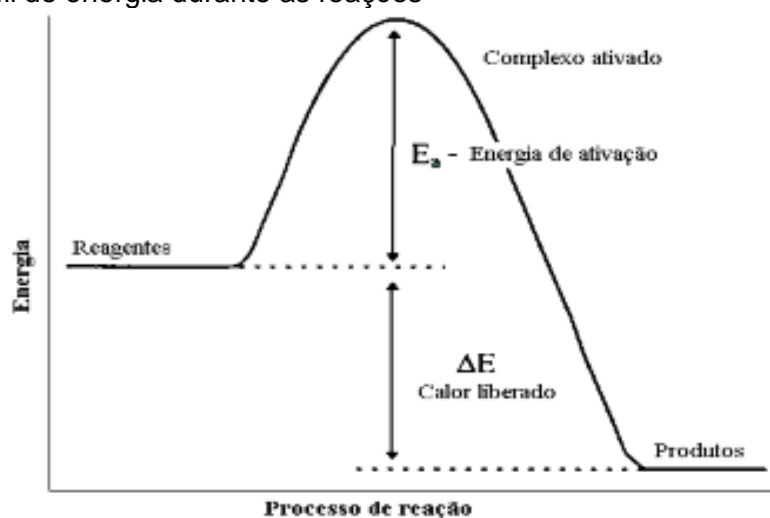
R =constante universal dos gases (8,314 J/K.mol)

A função de FHP, embora seja de maior complexidade, é a que representa melhor o real efeito da temperatura na velocidade das reações de hidratação do cimento. Entretanto, para sua utilização, é necessário o conhecimento de um fator relacionado à sensibilidade térmica da reação ou energia de ativação aparente. A ASTM C1074:2011 foi desenvolvida para aplicação do método da maturidade de forma a avaliar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas de concretos e argamassas. O cálculo de energia de ativação a partir de dados de resistências à compressão, na realidade, é uma aproximação onde é calculada a sensibilidade térmica das misturas cimentícias durante o desenvolvimento das propriedades mecânicas.

5.4.3. Energia de ativação

Em 1888, o químico sueco Svante Arrhenius sugeriu que as moléculas devem possuir uma certa quantidade mínima de energia para reagir (BROWN et. al, 2012). A energia de ativação é a energia mínima necessária para iniciar uma reação química, ou seja, as moléculas devem possuir uma quantidade de energia cinética para reagir e, esta energia, é aquela necessária para transformar os reagentes em produtos (ATKINS, 2009). Como as reações de hidratação do cimento são exotérmicas os reagentes estão em um estado de maior de energia do que o estado dos produtos como pode ser observado na Figura 18. Assim, energia de ativação é a diferença entre a energia necessária para ativar a reação e o nível de energia dos reagentes, onde o calor total gerado na reação é a diferença entre a energia dos reagentes e o nível de energia dos produtos (CARVALHO, 2002). De acordo com o modelo de colisão, ocorre uma transferência de energia cinética através das colisões entre as moléculas. O fator de frequência traduz o número de colisões e a probabilidade de que elas possuam uma orientação favorável para que ocorra a reação com átomos convenientemente posicionados para formar novas ligações (BROWN et al, 2012). O conceito de energia de ativação (E) foi deduzido a partir de estudos em gases e a sua equação é utilizada em sistemas sólidos-água para determinação da energia de ativação aparente (E_a).

Figura 18 – Perfil de energia durante as reações



Fonte: BROWN et al, 1998 apud CARVALHO (2002)

A sensibilidade térmica da reação devido à temperatura é indicada pela energia de ativação aparente onde maiores valores de E_a indicam a necessidade de uma quantidade maior de energia para iniciar a reação, implicando assim que esta reação será mais vulnerável à influência da temperatura. Este conceito foi deduzido através de estudo em gases e a teoria não se aplica a sistemas sólido-água, mas utiliza-se a sua equação para aplicação neste sistema.

O conceito de reação quimicamente ativada não é de fácil entendimento dentro da química dos ligantes em função da espontaneidade das reações de hidratação do cimento. Este conceito é interessante para o entendimento da influência da temperatura durante a evolução da hidratação dos cimentos e interessante para a determinação da maturidade em concretos e argamassas.

Em função do elevado grau de complexibilidade das reações de hidratação do cimento Portland, a energia de ativação aparente relaciona a modificação de uma determinada propriedade ao longo do tempo em função da temperatura em que as reações ocorrem sendo possível a utilização da evolução da liberação do calor acumulado ou grau de hidratação (SILVA, 1998).

A maioria dos trabalhos publicados comprovam que a energia de ativação aparente, E_a , da hidratação do cimento Portland pode ser determinada a partir das curvas relativas entre o progresso da hidratação e o calor de hidratação liberado a uma dada temperatura (REGOURD, 1980). Na hidratação do cimento Portland estão envolvidas uma série de reações correlacionadas podendo ser utilizado o conceito de energia de ativação aparente. Trata-se de um valor médio da energia de ativação devido às várias reações que ocorrem simultaneamente.

Segundo os autores JAWED et al (1993), D'ALLOIA e CHANCILLARD (1998) e BENAMEUR et al (2000), a energia de ativação não é considerada constante em todos os estágios da hidratação do cimento. Esta teoria é bastante questionada, pois a energia de ativação é um parâmetro de Arrhenius considerada constante (ATKINS, 1998).

Pesquisadores têm estudado a energia de ativação das reações de hidratação em vários estágios. JAWED et al (1983), encontraram valores de 40 kJ/mol para a energia de ativação durante os primeiros estágios de hidratação e 20 kJ/mol para o período de difusão controlada ou estágio final. De acordo com estes estudiosos, em geral tem-se que a energia de ativação aparente para o período de

difusão controlada é duas vezes menor que no período de intensas reações químicas (início da hidratação).

D'LAOIA e CHANVILLARD (1998), utilizando ensaios calorimétricos, encontraram valores da ordem de 38,6 kJ/mol para cimento americano Portland tipo I (PC I) para teores de grau de hidratação menores que 40%. Fora dessa amplitude a E_a não poderia ser considerado constante. BENAMEUR, et al (2000), estabeleceram que a energia de ativação é, aproximadamente, constante numa amplitude do grau de hidratação entre 5% até 50%.

Baseados nos estudos utilizando-se diferentes tipos de cimentos Portland, GAUTHIER e REGOURD (1982) concluem que a E_a pode ser tomada como constante durante a hidratação do concreto. Os valores encontrados pelos pesquisadores variam de 42 a 47 kJ/mol (dependendo do tipo de cimento). BYE (1983) encontrou valores numa amplitude de 40 a 50 kJ para o cimento Portland. FREIESLEBEN e PEDERSEN (1985) propuseram que a E_a depende da temperatura de cura do concreto em um intervalo de -10°C até 80°C .

$$T_c > 20^{\circ}\text{C}: E_a(T_c) = 33,50 \text{ kJ / mol} \quad \text{Equação 6}$$

$$T_c < 20^{\circ}\text{C}: E_a(T_c) = 33,50 + 1,47 (20 - T_c) \text{ kJ / mol} \quad \text{Equação 7}$$

Verifica-se que em muitos casos os valores de energia aparente de ativação de Freiesleben e Pedersen (1985) são utilizados independentes do tipo de cimento ou adições minerais empregadas.

A maior parte dos concretos apresentam valores compreendidos entre 41 kJ/mol e 67 kJ/mol, variando de acordo com os materiais cimentícios utilizados na mistura (CARINO, 1991). A ASTM 1074 (2011) recomenda, para misturas de cimento Tipo I, valores de energia aparente de ativação entre 40 kJ/mol e 45 kJ/mol, sem adições minerais.

A energia de ativação aparente pode ser estimada através de equações matemáticas e em função da temperatura ambiente em que ocorrem as reações e grau de hidratação como propuseram os pesquisadores KJELLEN e DETWILER, (1993). KIM et al (2001) propuseram que a energia de ativação varia segundo o tempo, grau de hidratação e temperatura de cura, por meio de uma função não linear. Jonasson et al (1995) propuseram uma equação para avaliar os valores de

energia aparente de ativação para os padrões dos cimentos suíços. Foi observado que para um concreto a uma temperatura de 20°C, os valores de energia aparente de ativação foram superiores em, aproximadamente, 32% em relação aos valores obtidos pela formulação de Freiesleben-Hansen e Pedersen (1977).

WIRKIN et al (2002) apud Silva (2004), compararam valores de energia de ativação obtidos experimentalmente por testes mecânicos e calorimétricos. O procedimento previu o uso de três temperaturas de cura (10°C, 20°C e 40°C). Os autores concluíram que os dois testes resultaram em valores similares de E_a , observando uma diferença máxima perto de 3 kJ/mol. A determinação da energia de ativação pode ser realizada tanto por testes mecânicos, como por testes calorimétricos. Os valores de energia de ativação obtidos a partir de testes mecânicos são interessantes porque são de maior familiaridade que os testes calorimétricos. A ASTM 1074:2011 apresenta o método através de determinação da resistência mecânica para calcular a E_a de concretos e argamassas, utilizando-se a teoria de ULM e COUSSY (1995) sob temperatura de cura diferentes. A energia de ativação aparente pode ser determinada através de testes em condições adiabáticas segundo D'ALOIA e CHANCILLARD (1998) ou ainda através de medidas isotérmicas segundo BENAMEUR et al (2000). Os últimos dois métodos calorimétricos (isotérmico e adiabático) são similares e diferenciam apenas na maneira de se encontrar as curvas de grau de hidratação no tempo para diferentes temperaturas de cura. Em pesquisas realizadas para determinação da energia de ativação em cimentos nacionais Peres et al (2006) obtiveram os resultados de 35,4 kJ/mol para CP I, 31,4 kJ/mol para CP II F 32, 31,3 kJ/mol para CP II Z 32, 57,0 J/mol para CP III, 50,4 kJ/mol para CP IV e 43,9 kJ/mol para CP V. Valores de E_a apresentados na literatura demonstram a existência de uma dependência de E_a com a relação água-cimento dos concretos ou argamassas, o tipo de cimento, a presença de aditivos químicos, a presença de adições minerais (Barbosa, M.P et al; 2005). O procedimento ASTM C 1074 não indica que E_a varie com o tipo de agregado gráudo, pois somente a resistência da argamassa seria afetada por variações de temperatura e, por conseguinte a sensibilidade térmica do concreto seria dada pela argamassa e, desta forma o procedimento ASTM C 1074 obtém E_a através de ensaios realizados em argamassa.

6 PROGRAMA EXPERIMENTAL

6.1. Materiais utilizados

Para avaliara influência do tipo de cimento no desenvolvimento do calor de hidratação considerando-se os métodos calorimétricos selecionados para o estudo, foram elaborados em laboratório seis tipos de cimento sendo um sem adição (nomeado como referência), três misturas com adição de escória de alto forno e duas misturas com adição de metacaulim. Todas as misturas partiram de um cimento de referência CP V ARI, da InterCement, (nomeado CP V - REF para este estudo), adquirido no comércio de São Paulo em 17.07.2017. Em Janeiro de 2018 foi adquirido, no mesmo local, outra amostra do cimento da InterCement nomeado no estudo como CP V ARI. O metacaulim foi obtido na empresa Metacaulim do Brasil, a escória de alto forno disponibilizada pelo IPT e o aditivo químico fornecido pela empresa GCP do Brasil.

6.2. Estrutura geral do programa experimental

Para atingir os objetivos do estudo os ensaios foram divididos em três etapas fundamentais sendo:

- Caracterização dos materiais;
- Preparação das amostras de cimentos;
- Estudo em pastas e argamassa.

A Tabela 14 apresenta o detalhamento da caracterização dos materiais utilizados no estudo e realizados no LMCC do IPT, excetuando-se a caracterização do aditivo químico que foi realizado pela GCP do Brasil.

Tabela 14 – Detalhamento da caracterização dos materiais utilizados no estudo

	Material	Origem
Coleta do Material	CP V – REF ⁽¹⁾	Comércio em São Paulo
	CP V ARI	
	Escória de alto forno	LMCC do IPT
	Metacaulim	Metacaulim do Brasil
	Areia normal brasileira	LMCC do IPT
	Aditivo ADVA 585	GCP do Brasil
		Material
Caracterização dos materiais	CP V - REF CP V ARI CP IV M15	Difratometria de raios-X (DRX) Análise química (AQ) Ensaio Físicos (EF) Análise termogravimétrica (TG/DTA) Distribuição granulométrica por difração de raios-X (DGL)
	Metacaulim	Fluorescência de raios-X (FRX) Distribuição granulométrica por difração de raios-X (DGL) Ensaio Chapelle (ECH)
	Escória de alto forno	Análise química (AQ) Distribuição granulométrica por difração de raios-X (DGL)
	CP II E6	Massa específica (ME) e Finura (Blaine)
	CP II E34	
	CP III E70	
	CP II M8	
	CP IV M15	
Aditivo ADVA 585	Aparência, pH, peso específico e teor de sólidos	

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir do cimento Portland CP V-REF foram feitas as misturas com cada uma das adições, conforme as especificações da NBR 5732 utilizando-se a escória de alto forno e o metacaulim. Todas as misturas foram realizadas no LMCC do IPT. Além das misturas a partir do cimento CP V- REF utilizou-se o cimento CP V-ARI sem adições que é de lote diferente do CP V-REF. A Tabela 15 apresenta a identificação das amostras de cimento preparadas em laboratório.

Tabela 15 – Composição dos cimentos elaborados em laboratório

Identificação dos cimentos	Composição dos cimentos			Classificação segundo a NBR 5732
	CP V-REF (%)	Escória de alto forno (% em massa)	Metacaulim (% em massa)	
CP V– REF	100	-	-	CP V ARI
CP II E6	84	6	-	CP II E
CP II E34	66	34	-	CP II E
CP III E70	30	70	-	CP III E
CP II M8	82	-	8	CP II Z
CP IV M15	85	-	15	CP IV
CPV ARI	-	-	-	CP V ARI

Fonte: Elaborado pelo autor

6.2.1. Preparação das amostras de cimento

Na preparação das amostras de cimento com as adições minerais foi utilizado o cimento CP V - REF misturando-se um teor da respectiva adição mineral conforme consta da Tabela 15. A homogeneização das amostras foi realizada em um misturador em Y conforme mostra a Foto 2.

Foto 2 – Misturador tipo Y – Laboratório de Materiais de Construção Civil do IPT



6.3. Técnicas analíticas aplicadas

A seguir são apresentados os ensaios aplicados para a caracterização química, física e mineralógica de todos os materiais utilizados no estudo.

6.3.1. Análise química por via úmida (AQ)

Os ensaios foram aplicados nas amostras de cimento CP V - REF, CP V ARI, CP IV M15, escória de alto forno e metacaulim e de acordo com diretrizes das normas: NBR-NM: 11-2:2012; 13:2012; 16:2012; 18:2012; 19:2012; 20:2012; 22:2012; NBR: 13810:1997; 13737:1996; 14656:2001 e ASTM C114:2015 e ASTM 512:2012. Estas determinações objetivaram caracterizar os materiais e assim assegurar a aplicação de materiais qualificados para o escopo do estudo. Os ensaios foram realizados pelo LMCC do IPT.

6.3.2. Análise química por fluorescência de raios-X (FRX)

A análise química quantitativa por fluorescência de raios-X foi aplicada ao metacaulim com base nas diretrizes gerais da NBR 14656:2001. Os ensaios foram realizados pelo LMCC do IPT

No procedimento adotado para caracterização por FRX, o material é fundido formando uma pastilha ou pérola que é então introduzida no equipamento. A pastilha é irradiada provocando a excitação dos elementos químicos presentes na amostra e que emitem as suas linhas espectrais características, cuja intensidade das emissões está relacionada à concentração de cada elemento químico na amostra. A partir da composição elementar obtida, os resultados são expressos em óxidos dos metais correspondentes.

Para este ensaio utilizou-se espectrômetro de fluorescência de raios-X marca *Panalytical* modelo *MinipaCement*, com pastilhas fundidas em máquina de fusão marca *Claisse* modelo M4, utilizando-se fundente à base de mistura de tetraborato de lítio/metaborato de lítio marca *MAXXIFLUX* (66,57% de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 32,73% de LiBO_2 e 0,50% de LiBr), com proporção de 0,7g de amostra e 6,75g de fundente. Para análise quantitativa, o espectrômetro foi calibrado utilizando-se padrões internos e padrões IPT 32, 42, 51, 57, 61 e 63.

6.3.3. Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX)

A análise mineralógica por difratometria de raios-X (DRX) foi realizada para as amostras de cimento CP V - REFCP V - REF, CP V ARI e CP IV M15. O

equipamento utilizado é Panalytical modelo Empyrean, operando na radiação $K\alpha$ do cobre (com comprimento de onda de $1,54056\text{\AA}$), 40kV - 40mA, varredura de 5° a 70° e tempo de corrida de 2° $2\theta/\text{min}$. Módulo Bragg-Brentano HD, fenda divergente de $1/4^\circ$, máscara de 20mm, fenda *soller* 0.02 RAD, e fenda anti-divergente de $1/2^\circ$, controlado por um sistema Panalytical, acoplado a um microcomputador. Foi empregado o método do pó, onde todo o material ensaiado foi previamente seco em estufa, finamente dividido e moído até granulometria abaixo de ABNT 325# ($0,044\mu\text{m}$). A identificação dos compostos foi executada por meio do *software X'PertHighScorePlus* (versão 2.2a) da Panalytical e padrões difratométricos fornecidos pelo ICCD (*International Center for Diffraction Data*) com atualização até 2017. Utilizou-se a base de dados de minerais e cimento. Os ensaios foram realizados no LMCC do IPT.

6.3.4. Ensaio físicos e mecânicos

Os ensaios físicos e mecânicos foram realizados para as amostras de cimento CP V - REF, CP V ARI e CP IV M15 segundo as normas NBR 11579:2013; NBR 16606:2017; NBR 16607:2017; NBR 11582:2016; NBR 16605:2017 e NBR 16372:2015. Os ensaios foram realizados no LMCC do IPT.

6.3.5. Área específica através da permeabilidade ao ar (Blaine)

Este ensaio foi aplicado às amostras de cimento CP V - REF, CP V-ARI, CP II E6, CP II E34, CP III E70, CP II M8, CP IV M15. Neste método de ensaio a área específica do cimento é determinada através da permeabilidade ao ar segundo as diretrizes da ABNT NBR 16372:2015.

6.3.6. Determinação da atividade pozolânica – Ensaio *Chapelle*

A determinação da atividade pozolânica foi realizada no metacaulim empregando-se o método *Chapelle* conforme a norma ABNT NBR 15894-1:2010. O resultado deste ensaio é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material "pozolânico". O ensaio foi executado no LMCC do IPT.

6.3.7. Análise termogravimétrica (DTA-TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para as amostras de cimento CP V - REF, CP V ARI e CP IV M15. A técnica fundamenta-se na ocorrência de perda de massa de voláteis resultante das transformações de fases que ocorrem durante o aquecimento da amostra que podem ser quantificadas simultaneamente e são específicas de cada fase do material. Para esta determinação empregou-se o material *in natura*, utilizando-se o equipamento ou termobalança *NETZSCH*, modelo *STA 449F3 Jupiter* e conforme as diretrizes gerais de ASTM E 794-01:2012. A amostra é aquecida progressivamente na termobalança em atmosfera de gás inerte (nitrogênio) com registro contínuo das perdas de massa do material. Utilizou-se cadinho de alumina, sem tampa e com fluxo de gás de nitrogênio (50mL/min) da temperatura ambiente até 1000°C. A taxa de aquecimento adotada foi de 10°C/min.

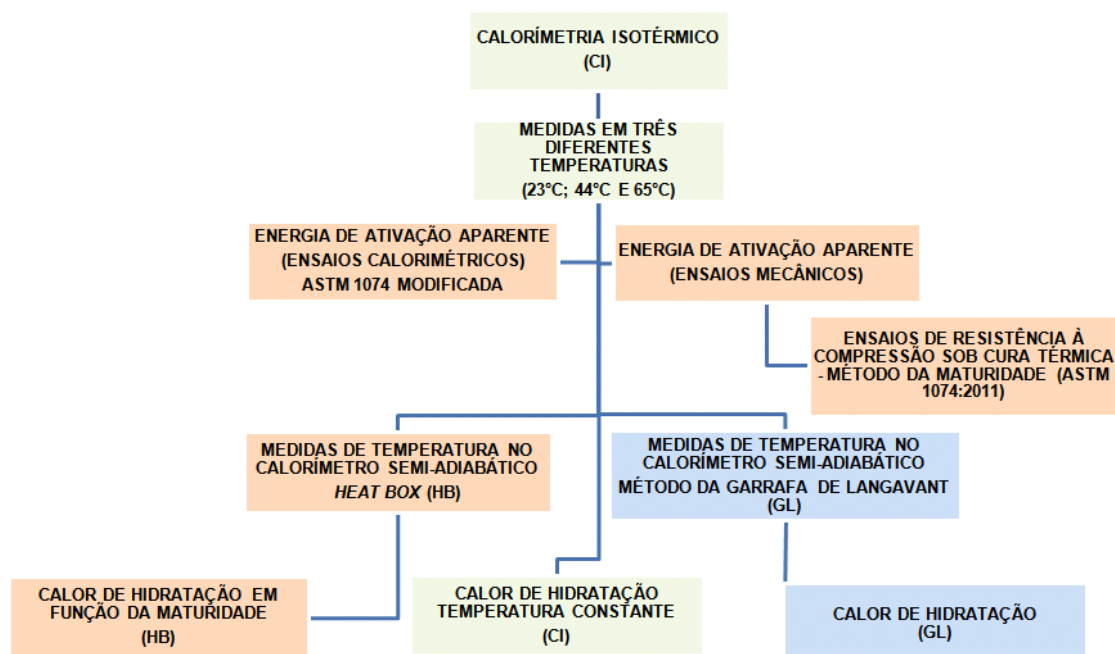
A identificação dos compostos foi realizada com o auxílio computacional do *Software Proteus* versão 6.1.0. Para a amostra de escória de alto forno empregou-se material passante em peneira ABNT nº 200 (0,075mm) e adotou-se a mesma taxa de aquecimento até a temperatura de 1000°C.

7 PREPARAÇÃO DAS PASTAS E ARGAMASSAS E DETALHAMENTO DA EXECUÇÃO DOS ENSAIOS CALORIMÉTRICOS

A partir da definição ou seleção dos tipos de cimento em laboratório realizou-se o estudo em pasta e argamassa para os diferentes métodos calorimétricos focando na influência do tipo de cimento no desenvolvimento do calor de hidratação. Para o estudo em pasta e argamassa considerou-se a relação água-cimento (a/c) de 0,50. Para os estudos em argamassa utilizou-se a areia normatizada do IPT na proporção de $\frac{1}{4}$ em massa para cada granulometria normalizada disponível comercialmente e aditivo químico da GCP.

As pastas e as argamassas foram submetidas aos ensaios calorimétricos conforme consta do esquema apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Esquema geral dos ensaios calorimétricos – Calorimetria isotérmica (CI); calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de *Langavant* (GL) e calorimetria semiadiabática pelo HeatBox.



Nota: ARG: Argamassa

HB: Heat Box; CI: Calorímetro isotérmico; GL: Método da garrafa de Langavant

Fonte: Elaborado pelo autor

Os estudos foram realizados conforme os parâmetros detalhados abaixo:

- Calorimetria de condução isotérmica: seis (06) pastas e duas (02) argamassas para três temperaturas de ensaio pré-definidas e elaboradas com o cimento CP V – REF;
- Calorimetria de condução isotérmica: uma (01) pasta para três temperaturas de ensaio pré-definidas e elaboradas a partir do mesmo tipo e fabricante do cimento CP V- ARI e adquirido após seis meses para determinação da energia de ativação aparente através de ensaios mecânicos;
- Calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de Langavant: duas (02) argamassas elaboradas com o cimento CP V-REF.
- Calorimetria semiadiabática (HeatBox): duas (03) argamassas elaboradas a partir do cimento CP V-REF;
- Calorimetria semiadiabática (HeatBox): uma (01) argamassa elaborada a partir do mesmo tipo e fabricante do cimento CP V - ARI e adquirido após seis meses para determinação da energia de ativação aparente através de ensaios mecânicos.

Os ensaios foram realizados no LMCC do IPT, com exceção dos ensaios de calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant que foram realizados na Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP.

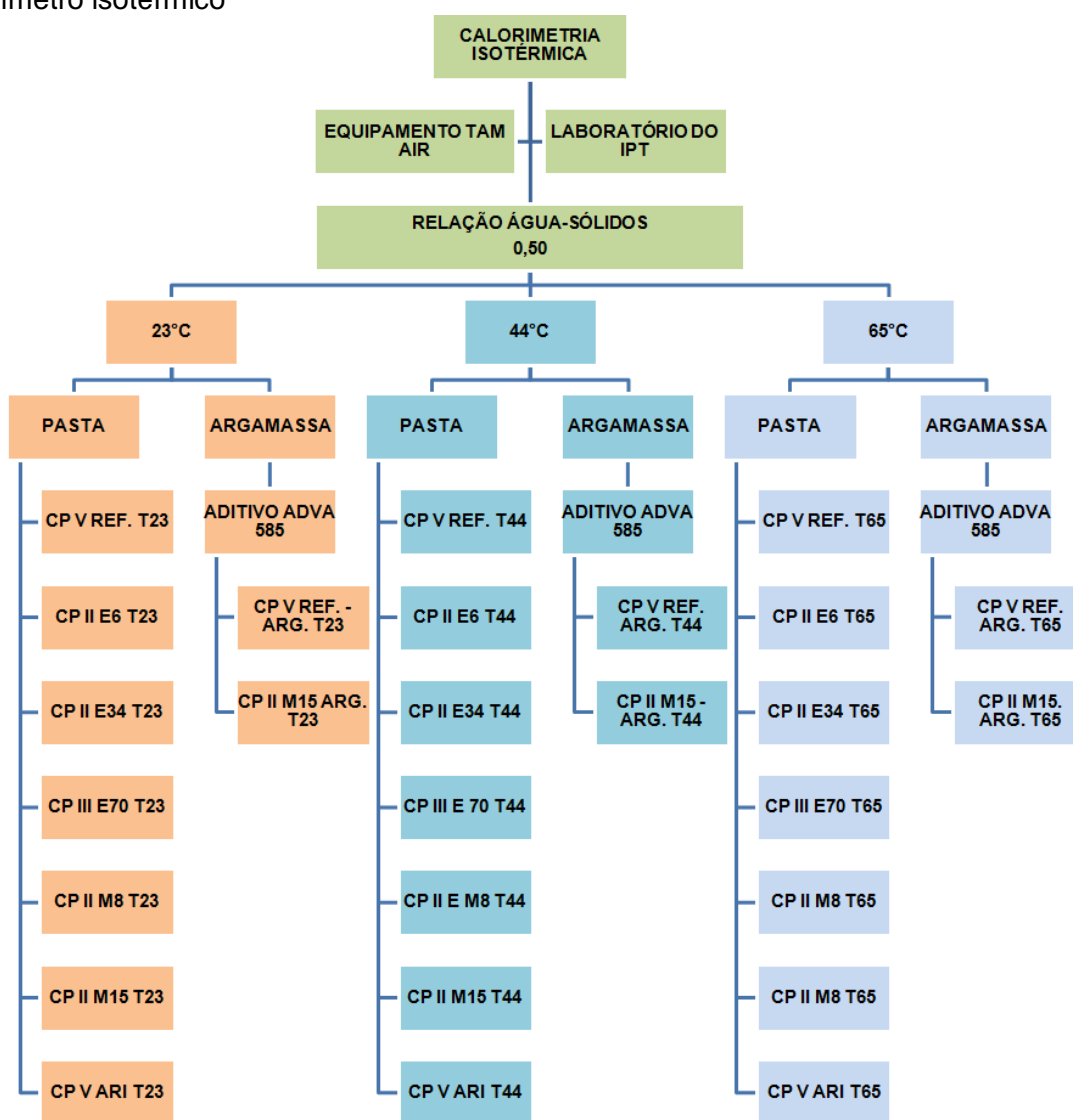
As análises e discussões dos resultados foram realizados a partir das curvas de evolução do calor de hidratação para as pastas e as argamassas de forma independente entre si, comparando-se as evoluções do calor de hidratação segundo o método selecionado, focando-se na influência das adições minerais estudadas, e vantagens e limitações verificadas em cada um dos métodos empregados para estudos em materiais cimentícios.

7.1. Calorimetria de condução isotérmica (CI)

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados no LMCC do IPT para as seis pastas e duas argamassas elaboradas em laboratório a partir do cimento CP

V-REF conforme mostra a Figura 20. Foram realizados ensaios para as três temperaturas de ensaio: 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 20 – Esquema geral dos ensaios calorimétricos em pastas e argamassas no calorímetro isotérmico



Nota: (a) T23, T44 e T65 = Temperatura constante de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C, respectivamente.

(b) CP V REF, CP II E6, CP II E34, CP II M8, CP II M15 e CPV ARI elaborados conforme consta da Tabela 15.

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir da realização dos ensaios em calorímetro isotérmico para as pastas e argamassas com os diferentes tipos de cimento foram obtidas as curvas de fluxo de calor e curvas de calor acumulado em função do tempo até a idade de 168 horas. Considerando as quantidades de calor obtidas nos ensaios pode-se avaliar a

influência da temperatura em relação à cinética de hidratação para as pastas e argamassas estudadas, em relação ao tipo de cimento.

Para este estudo utilizou-se o calorímetro isotérmico *TAM Air* fabricado pela *TA Instruments* com oito canais e ampola de vidro de volume de 25 mL para recipiente para as amostras, conforme mostra a Foto 3.

Foto 3 – (a) Calorímetro isotérmico de condução Tam Air; (b) ampola de vidro com volume de 25mL.



(a)



(b)

Como os ensaios foram realizados para três temperaturas constantes de 23°C, 44°C e 65°C, para as duas últimas temperaturas foi necessário pré-aquecer os materiais para assegurar o amassamento das misturas nas temperaturas alvo de ensaio. Os materiais utilizados para a confecção das argamassas foram pré-aquecidos em estufa de laboratório em temperatura sempre superior em aproximadamente 10°C, em relação à temperatura nominal de ensaio e assim, não obstante as perdas inevitáveis de calor durante a preparação das pastas e colocação da amostra no calorímetro, a amostra se mantivesse na temperatura de ensaio. Observar a ilustração do controle da temperatura com termômetro (Foto 5). No caso do ensaio a 23°C considerou-se a temperatura dos materiais igual a temperatura ambiente do laboratório, que é controlada pelo condicionador de ar, que foram mantidos previamente neste ambiente em cerca de 24h. A temperatura de 23°C foi adotada como temperatura de referência e igual a temperatura ambiente do laboratório. Os ensaios foram realizados com duração de 168 horas (07 dias).

Foto 4 – Preparação das amostras secas previamente à sua colocação na estufa.



Foto 5 – Determinação da temperatura das misturas secas previamente à adição da água.



Foto 6 – (a) Utensílios para confecção das pastas e argamassas para realização dos ensaios em calorímetro isotérmico; (b) Estufa utilizada para pré-aquecimento dos materiais.



(a)



(b)

Para as temperaturas de ensaio de 44°C e 65°C, após o pré aquecimento dos materiais, foi preparado um banho térmico para a preparação das pastas e argamassas e assim minimizar a perda de calor da amostra para o ambiente e diminuir a interferência no sinal do calorímetro especialmente no início do ensaio. As interferências no calorímetro são causadas, principalmente, pelas diferenças de temperatura entre a amostra, temperatura de ensaio e temperatura ambiente. As pastas foram misturadas mecanicamente em recipiente de plástico, enquanto que

as argamassas foram misturadas em recipiente metálico devido ao desgaste provocado pelo atrito da areia e, em seguida, são colocadas em ampolas de vidro.

A mistura é feita com auxílio de um agitador mecânico marca IKA, modelo RW20 digital, sendo: dois minutos de agitação em rotação crescente (de 500 rpm até 1400 rpm) com pulverização simultânea da mistura seca sobre a água de amassamento e, em seguida, um minuto de agitação com rotação mais elevada (aproximadamente 1400 rpm). Se houver uso de aditivo, o mesmo é previamente misturado com a água para garantir a sua melhor dispersão na mistura.

Foto 7 – Aquecimento do banho térmico por meio da utilização de resistência térmica



Foto 8 – Isolamento do banho térmico por meio de caixa de isopor para minimizar a perda de calor para o ambiente



Foto 9 – Aquecimento da água deionizada para confecção das pastas e argamassas

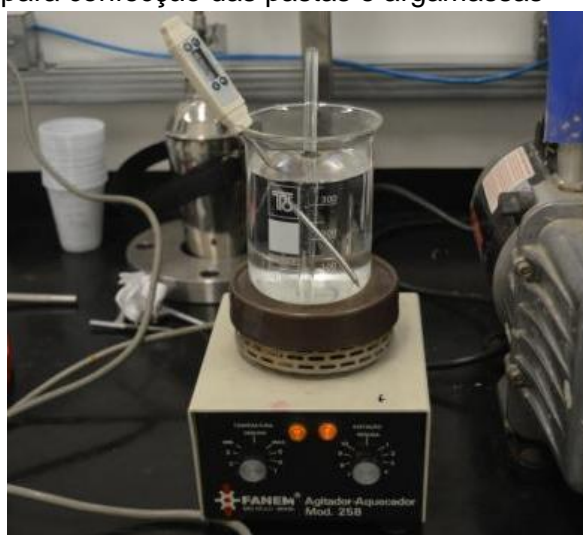


Foto 10 – Determinação da massa das amostras



No ensaio realizado a 23°C, a preparação da pasta é realizada sem o banho-maria. Em relação às pastas preparadas a 44°C e 65°C, as misturas são feitas em

um recipiente que mantido parcialmente submerso no banho-maria, cuja temperatura da água deve estar aproximadamente 10°C acima da temperatura nominal de ensaio.

Foto 11 – Ilustração da velocidade de rotação do misturador de 1415 rpm.



Foto 12 – Mistura das pastas e argamassas em banho térmico.

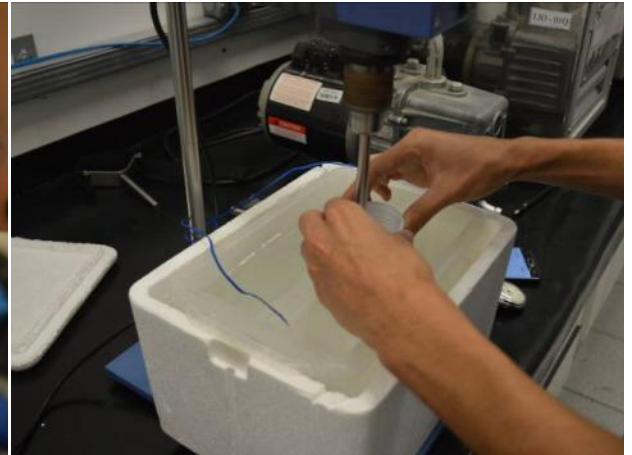


Foto 13 – Determinação da temperatura da amostra na ampola previamente à sua colocação no calorímetro isotérmico.

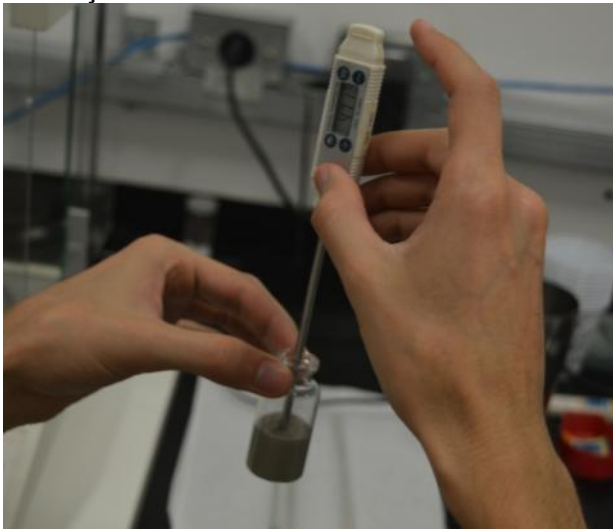


Foto 14 - Determinação da temperatura da amostra na ampola previamente à sua colocação no calorímetro isotérmico.



Após a etapa de preparação, a pasta é transferida para uma ampola de vidro, previamente tarada, com o auxílio de um funil. Anota-se a massa efetiva de pasta de ensaio, adicionada na ampola, para o tratamento dos dados após o ensaio. Por fim, a ampola com a amostra é lacrada e colocada no calorímetro. No caso das pastas a 44°C e 65°C, a temperatura da pasta na ampola é medida e ajustada para a temperatura nominal de ensaio com o auxílio do banho térmico. Somente após esse ajuste, a ampola com a amostra é lacrada e colocada no calorímetro. O ensaio é

realizado pelo período de 07 dias (168 horas) e em sistema hermético, de forma a não permitir trocas de calor com meio externo.

Para homogeneizar os ensaios executados em paralelo, são cronometradas as operações desde início da preparação da pasta (com a adição do material sólido na água) até o início dos registros automatizados pelo calorímetro. Neste estudo todas as pastas foram preparadas sempre com 50 g da amostra do cimento e 25 g de água. Para as argamassas utilizou-se 50 g de cimento, 150 gramas de areia normal brasileira, do IPT, sendo 25% peneira #16, 25% peneira #30, 25% peneira 50 e 25% peneira #100, operando-se sempre com o traço de argamassa em massa de 1:3:0,5.

A partir de dados exploratórios, obtidos preliminarmente foi avaliado o comportamento das curvas do calor de hidratação utilizando-se o calorímetro isotérmico, das argamassas em relação às pastas e definiu-se por adotar 0,40% de aditivo em relação ao consumo de cimento para a confecção das pastas.

7.1.1. Estudo exploratório – Determinação das curvas de calor de hidratação para o cimento CP V ARI

Além dos ensaios realizados para os cimentos elaborados em laboratório a partir do cimento CP V-REF, foi realizado ensaio em calorímetro isotérmico nas temperaturas de 23°C, 44°C e 65°C para o cimento CP V ARI e adquirido no comércio para avaliar se houve alguma mudança no comportamento do mesmo tipo de cimento após um período de 06 meses e em relação ao cimento CP V REF. Este cimento foi utilizado no estudo da determinação da energia de ativação aparente segundo a ASTM 1074:2011, a partir de ensaios de resistência à compressão para corpos-de-prova curados a 23°C, 44°C e 65°C e pela ASTM 1074:2011 modificada para o cálculo da energia de ativação aparente utilizando a evolução do grau de hidratação calculado a partir de ensaios em calorímetro isotérmico ao invés de propriedades mecânicas como é sugerido por esta norma.

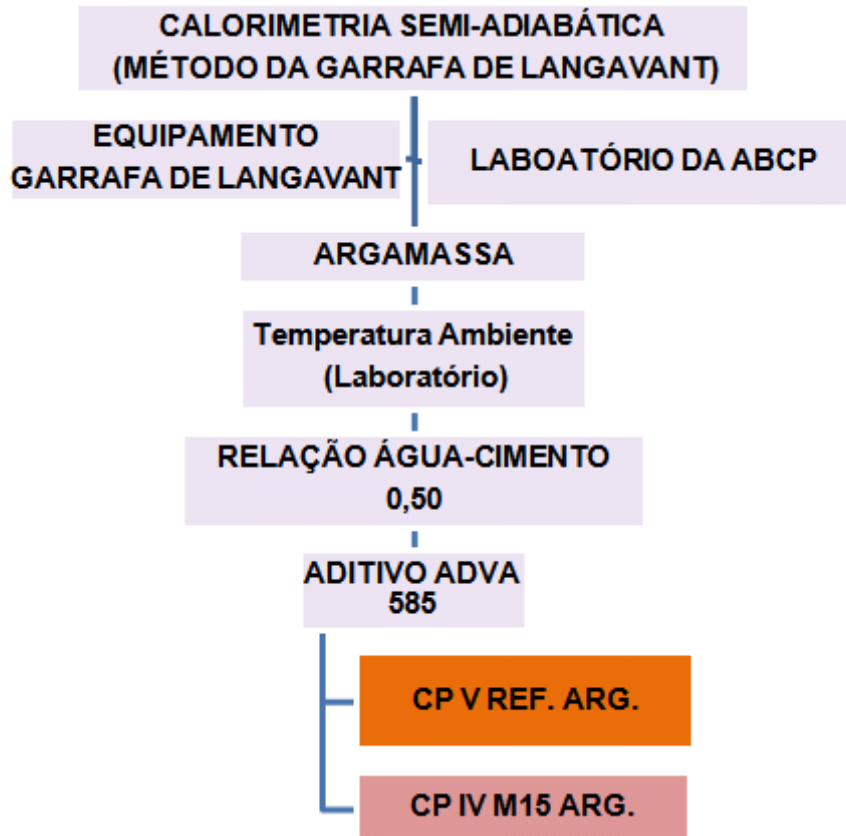
7.2. Calorimetria semiadiabática – Método da garrafa de *Langavant* (GL)

Foram realizados ensaios de calorimetria semiadiabática pelo método da garrafa de *Langavant* para duas amostras de argamassa elaboradas a partir do cimento CP V – REF, denominados CP V REF. ARG e CP IV M15. ARG.

Por meio deste ensaio da garrafa de *Langavant*, o aumento de temperatura de uma amostra de argamassa é medido ao longo do tempo e comparado com o aumento de uma amostra inerte com o mesmo calor específico de uma amostra de cimento completamente hidratada e mantida confinada em um cilindro metálico confeccionado com folha de flandres em um calorímetro de referência. O desenvolvimento do calor de hidratação pode ser calculado desde que o calorímetro tenha sido calibrado previamente à realização do ensaio. Os ensaios em argamassas são prescritos pela EN-196-1 (2005) e no Brasil é realizado segundo a NBR 12006:1990. É considerado o valor do calor de hidratação na idade de 41h para avaliar se um cimento pode ser classificado como de baixo ou moderado calor de hidratação. No Brasil há poucos laboratórios que realizam este tipo de ensaio devido o custo para aquisição das garrafas de *Langavant* e manutenção da calibração periódica.

Este método é utilizado para ensaios em argamassas de, no máximo, 1,5 kg e utilizado para classificação dos cimentos quanto a sua capacidade de geração de calor com o desenvolvimento da hidratação, nas primeiras idades de cura. A determinação é feita durante um período de 07 dias. Este método de ensaio não é realizado para concretos já que o volume de aproximadamente 200 mL destas garrafas é pequeno. A partir da evolução das temperaturas com a hidratação do cimento calcula-se o desenvolvimento do calor de hidratação acumulado ao longo do tempo. O esquema de realização do ensaio é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Esquema de realização do ensaio calorimétrico de argamassas em calorímetro semiadiabático: método da garrafa de *Langavant*.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os ensaios foram realizados conforme a NBR 12006:1990, no laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). O aditivo ADVA 585 foi utilizado na confecção das amostras para aumentar a consistência e melhorar a qualidade de preenchimento dos moldes pelas argamassas quando da realização dos ensaios. Os ensaios foram realizados conforme a NBR 12006:1990, no laboratório da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP). O laboratório da ABCP possui um conjunto de 10 garrafas de *Langavant* sendo duas garrafas de referência e oito garrafas para ensaio de amostras de argamassa e que possibilita a realização de até 04 ensaios simultâneos paralelos para a determinação do calor de hidratação acumulado. As garrafas são calibradas anualmente em relação às duas amostras de referência.

Para cada par de amostras de argamassa ensaiadas são utilizadas duas misturas idênticas, sendo considerada a média das temperaturas medidas nas amostras como resultado final. A partir da média das temperaturas determinadas durante o ensaio e conhecendo as características térmicas da garrafa de *Langavant*

de referência é realizado o cálculo do calor de hidratação acumulado para as amostras em relação ao tempo de ensaio. A partir da realização dos ensaios pela garrafa de *Langavant* foram obtidas as curvas de elevação de temperatura e o calor de hidratação acumulado (J/g) em função do tempo. Na execução deste método são realizadas misturas na proporção de 350 g de cimento para 1050 g de areia normal brasileira (composto pelas quatro frações em massas iguais), 0,40% de aditivo em relação a massa de cimento de 175g de água deionizada.

Foto 15 – Conjunto de garrafas de *Langavant* para realização de determinação do calor de hidratação em argamassas



Foto 16 – Garrafa de referência mantida fechada a vácuo - Ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant*



Foto 17 – Detalhe da garrafa para colocação da amostra de argamassa



Foto 18 – Detalhe do local onde é colocado o molde metálico com a argamassa

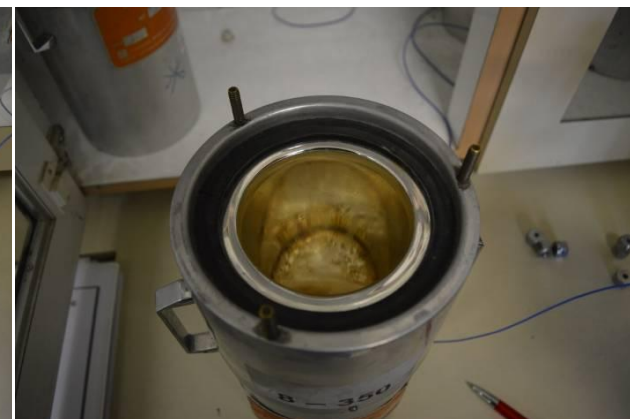


Foto 19 – Detalhe do isolamento da garrafa de *Langavant* fixado no sistema de fechamento.



Foto 20 – Detalhe da passagem do sensor de temperatura que é colocado no centro da amostra de argamassa.

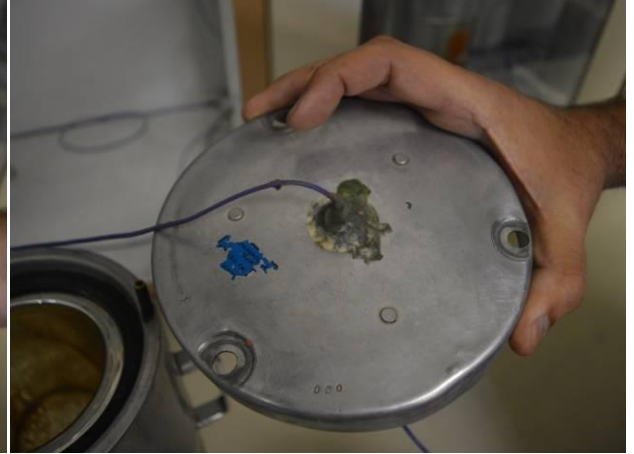


Foto 21 – Detalhe da amostra de argamassa e molde confeccionado com folha de flandres



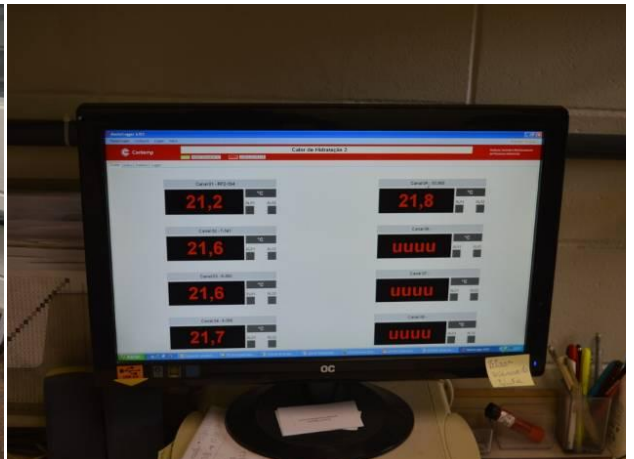
Foto 22 – Detalhe superior da amostra de argamassa. Notar tubo de ensaio fixado na argamassa por onde é colocado o sensor de temperatura no centro da amostra



Foto 23 – Equipamento utilizado para mistura das argamassas. Notar o recipiente de água deionizada utilizado para confecção das argamassas



Foto 24 - Visualização da interface do software de aquisição das leituras de temperaturas nas garrafas



7.3. Calorimetria semiadiabática – HeatBox (HB)

Os ensaios de calorimetria semiadiabática foram realizados no LMCC do IPT para três (03) argamassas elaboradas a partir do cimento CP V-REF e sendo denominadas CP V-REF (HB), CP IV M15 (HB) e CP III E34 (HB) e uma (01) argamassa elaborada com o cimento CP V ARI denominada CP V ARI (HB).

O calorímetro semiadiabático HeatBox utilizado neste estudo emprega corpo-de-prova cilíndrico com dimensões de 15 cm de diâmetro e 30 cm de altura com volume de 0,01m³ ou 5,3l. Este calorímetro possui isolamento térmico e a evolução da temperatura da amostra é medida durante a hidratação do cimento. As amostras utilizadas neste calorímetro podem ser de argamassa ou concreto.

A saída primária de dado de um calorímetro semiadiabático é a temperatura da amostra durante o período de ensaio que permite calcular o calor total produzido a partir do conhecimento do calor específico, energia de ativação aparente (Ea) da amostra e das perdas de calor através das paredes isoladas do equipamento. As perdas de calor podem ser medidas por sensores de fluxo de calor no isolamento ou calculadas a partir de coeficiente de perda de calor (WADSO, 2003), como é o caso calorímetro HeatBox.

As perdas de calor neste equipamento são calculadas a partir de um coeficiente de perda de calor que se verifica através das paredes do isolamento térmico, preenchendo-se o molde a ser utilizado na execução de ensaio com água na temperatura de 40 até 45°C, aproximadamente, e antes da realização dos respectivos ensaios. . Após a determinação da temperatura em que se utiliza um sensor térmico instalado no centro do molde e imerso na água, procede-se o cálculo do coeficiente de perda de calor empregando-se o software denominado HeatBox 2.00, Esta prática permite calcular a evolução do calor de hidratação real da mistura em função da maturidade, a partir da definição da massa específica, calor específico da amostra e energia aparente de ativação para o cimento utilizado.

7.3.1. Determinação do coeficiente de perda de calor do equipamento HeatBox

A calibração do molde das amostras foi realizada colocando-se água pré-aquecida, e o decréscimo de temperatura durante a realização deste procedimento foi registrado por meio de Datalogger em intervalos de 40 s. A calibração foi

realizada considerando-se as premissas de não haver mudanças bruscas de temperatura na sala de ensaio. Previamente ao início da calibração o equipamento estava em equilíbrio com a temperatura ambiente da sala de ensaio. Com um sensor de temperatura (termopar tipo J-ferro/constantan) registrou-se simultaneamente a temperatura da amostra e a temperatura ambiente e, previamente ao início dos ensaios, determinou-se a massa da água empregada. As medidas da temperatura na amostra de água pré-aquecida foram finalizadas após 05 dias, no mínimo, quando a temperatura ambiente e a temperatura da amostra já estavam praticamente em equilíbrio. A seguir os dados das leituras das temperaturas são inseridos no software Heat-Box conjuntamente com a massa de água da amostra para a obtenção do coeficiente de perda de calor do equipamento.

O molde adotado para realização dos ensaios em argamassas e concreto tem dimensões de 15 cm de diâmetro por 30 cm de altura e pode ser confeccionado com qualquer tipo de material desde que seja previamente determinada a sua calibração para a determinação do coeficiente de perda de calor do HeatBox. Preliminarmente foi realizado um estudo com molde com tubo de PVC que foi desqualificado devido às dificuldades para a sua confecção e garantia de impermeabilidade do molde em suas conexões. Para os demais ensaios adotou-se molde metálico confeccionado com folha de flandres e idêntico ao material utilizado para os ensaios pelo método da garrafa de Langavant, realizados pela ABCP.

Foto 25 – Confeção de molde com tubo de PVC



Foto 26 – Molde de tubo de PVC com “CAP” colado

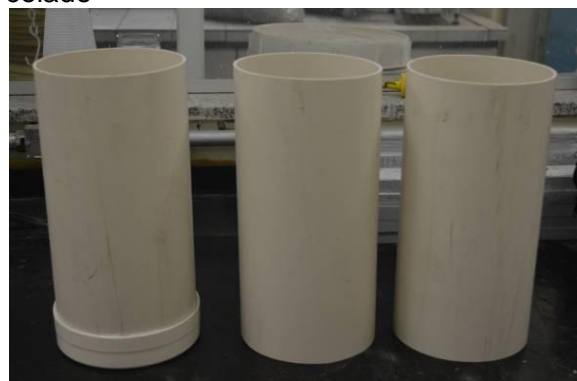


Foto 27 – Molde metálico confeccionado com folha de Flandres



Foto 28 – Detalhe dos moldes metálicos utilizados para realização dos ensaios no HeatBox



Foto 29 – Aquecimento da água através de resistência térmica e monitoramento da temperatura durante o seu aquecimento



Foto 30 – Determinação da massa de água empregada na calibração do molde metálico



Foto 31 – Detalhe do termopar tipo "J" e tubo de cobre de proteção utilizado para determinação das temperaturas.

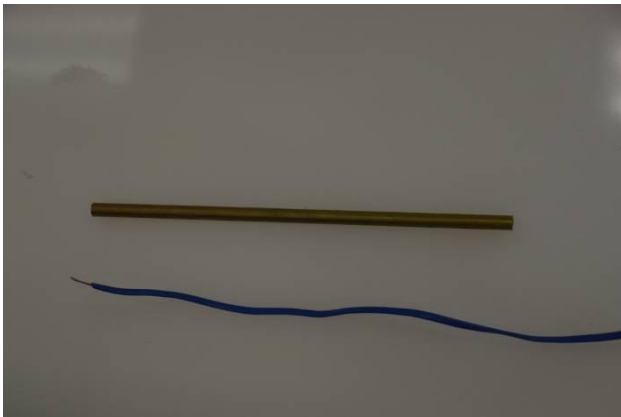


Foto 32 – Detalhe do termopar tipo "J" acoplado no tubo de cobre de proteção, a ser inserido no molde metálico.



Foto 33 – Fechamento do molde com tampa metálica e vedação através de massa de modelar para minimizar a perda de água por evaporação na realização dos ensaios



Foto 34 – Datalogger para registro da temperatura da amostra e temperatura ambiente durante a realização dos ensaios

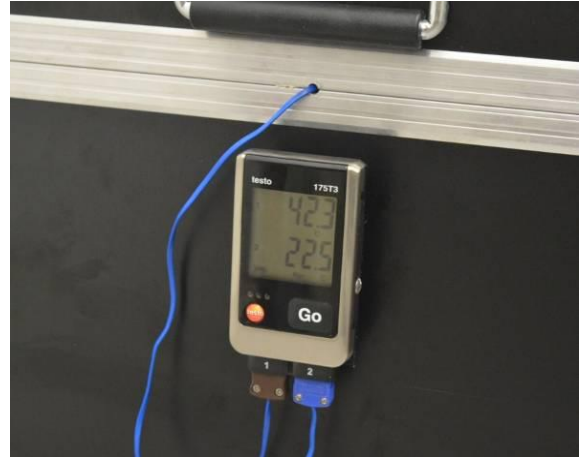


Foto 35 – Colocação do molde com a amostra no HeatBox



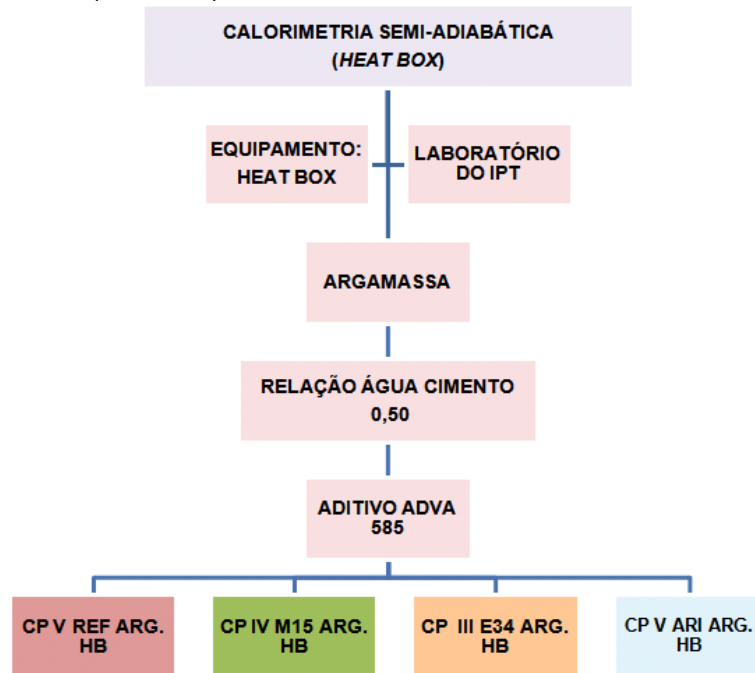
Foto 36 – Ensaio de calibração em andamento, com o HeatBox devidamente fechado



7.3.2. Ensaios em argamassa com utilização do equipamento HeatBox

Após a calibração do equipamento com a utilização do molde metálico foram ensaiadas as argamassas no HeatBox conforme esquema apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Esquema de realização dos ensaios calorimétricos em argamassas no calorímetro semiadiabático (HeatBox).



Fonte: Elaborado pelo autor

Foram realizados estudos em argamassas para traço 1:3:0,5, em massa, com as proporções dos materiais equivalentes ao traço utilizado para determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant (Item 7.2), durante 168 horas. A composição adotada para a confecção da argamassa foi: 4 kg de cimento, 12 kg de areia, 2 kg de água e adição de 0,40 % de aditivo ADVA 585 em relação a massa de cimento. As fotos abaixo apresentam detalhes dos procedimentos adotados.

Foto 37 – (a) Conjunto das quatro frações da *Areia normal brasileira*; (b) areia grossa (#16); (c) areia média (#30); (d) areia média fina (#50) e (e) areia fina (#100)



(a)



(b)

(c)

(d)

(e)

Foto 38 – Termômetro utilizado para determinação das temperaturas dos materiais de argamassa



Foto 39 – Termômetro utilizado para medir a temperatura ambiente



Foto 40 – Determinação da temperatura das quatro frações da *Areia normal brasileira*, utilizadas para confecção das argamassas (a) areia grossa [#16]; (b) areia média [#30]; (c) areia média fina [#50] e (d) areia fina [#100]



(a)



(b)



(c)



(d)

Foto 41 – Pesagem do cimento e de determinação da sua temperatura



Foto 42 – Água pesada e determinação da sua temperatura

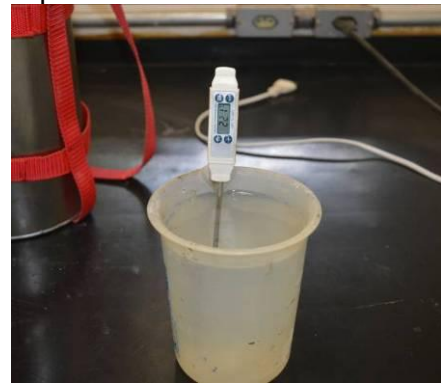


Foto 43 – (a) e (b) Pesagem do aditivo ADV 585



(a)



(b)

Foto 44 – Pesagem da areia



Foto 45 – Mistura manual dos materiais secos em sacos plásticos



Foto 46 – Misturador HILT TE 5 empregado para misturar a argamassa



Foto 47 – Mistura da argamassa em balde de plástico



Foto 48 – Adensamento da argamassa em mesa vibratória, em duas etapas com duração de 05 segundos para cada camada



Foto 49 – Determinação da temperatura da argamassa recém-preparada



Foto 50 – Determinação da massa da argamassa no molde metálico



Foto 51 – Massa de modelar utilizada para minimizar a evaporação de água da amostra e óleo mineral utilizado na instalação do termopar



Foto 52 – Utilização de óleo mineral no tubo de ensaio instalado no centro da amostra para favorecer a condução de calor



Foto 53 - Colocação da tampa metálica previamente ao início da coleta de dados do ensaio

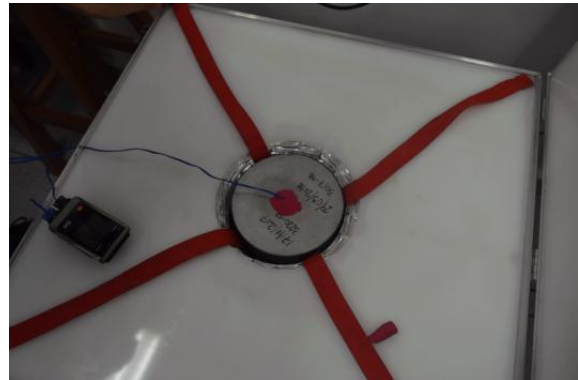


Foto 54 – Ensaio do HeatBox em andamento. Detalhe do Datalogger fixado na tampa do equipamento



Foto 55 - Amostra ao final do ensaio no HeatBox



Através deste método de ensaio foram obtidas as curvas de evolução da temperatura das argamassas estudadas e, a partir destas curvas, foi realizada a determinação das curvas de calor de hidratação em função da sua maturidade

aplicando-se os dados de energia de ativação, calor específico e condutividade térmica da amostra.

7.3.3. Estudo exploratório – Determinação da energia de ativação aparente (E_a) para o cimento CP V ARI através de ensaios mecânicos e calorimétricos

A partir da ASTM C1074: 2011 foi determinada a energia de ativação aparente (E_a) para as amostras de argamassa confeccionadas com cimento CP V ARI. Este método consiste em se determinar os valores de qualquer propriedade mecânica; no caso do estudo, realizou-se a sua determinação por meio dos resultados de resistência à compressão da argamassa, para diferentes temperaturas de cura térmica, em idades previamente determinadas e em relação ao tempo de fim de pega nas temperaturas definidas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C. Os ensaios necessários para determinar experimentalmente a temperatura de referência (*datum temperature*) ou a energia de ativação aparente podem ser efetuados utilizando-se amostras de argamassa e os resultados são aplicáveis ao concreto a ser estudado (FREIESLEBEN HANSEN, P., AND PEDERSEN, J., 1977; CARINO, 1984; TANK, 1991).

A abordagem básica é estabelecer a resistência à compressão em relação à idade correspondente para os corpos-de-prova de argamassa curados em ambiente térmico e mantidos a temperaturas constantes e distintas. As temperaturas adotadas da água e do banho-térmico, por exemplo, são definidas a partir das temperaturas máximas e mínimas presumíveis para o concreto “*in loco*”. Segundo a ASTM 1074:2011, para esta estimativa definem-se pelo menos três temperaturas de cura térmica. A temperatura do segundo banho térmico é assumida como a média entre a temperatura máxima e mínima adotadas. A proporção de mistura da argamassa de areia/cimento (em massa) deve ser a mesma adotada para a relação agregado graúdo/cimento de uma mistura de concreto a ser estudado (TANK, 1991).

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados no LMCC do IPT e segundo a NBR 7215:1996 para corpos-de-prova cilíndricos de diâmetro de 50 mm e altura de 100 mm, produzidos com argamassa de cimento e Areia Normal do IPT na proporção em massa de 1:3, sendo 0,50 a relação água-cimento adotada.

Para avaliar o efeito da temperatura no ganho de resistência à compressão, os corpos-de-prova foram curados imersos em água saturada de cal, cujos

recipientes, ou câmaras de cura, permaneceram em estufa nas respectivas temperaturas controladas de 23°C, 44°C e 65°C.

A partir da determinação do tempo de pega, foram realizadas as rupturas dos testemunhos para resistência média à compressão de três corpos-de-prova seguindo as orientações da NBR 7215:1996. Para definir as idades para romper os corpos-de-prova toma-se como primeira ruptura a ser realizada o dobro do tempo de fim de pega. As idades sequenciais de rompimento são aproximadamente o dobro da idade dos testes anteriores. Assim, por exemplo, se a primeira ruptura é com 12 h (fim de pega) de cura, os ensaios sucessivos de resistência à compressão devem ser realizados em 1, 2, 4, 8, 16, e 32 dias de cura. As câmaras térmicas foram monitoradas mantendo-se a temperatura de cura o mais constante possível durante a realização dos ensaios. No caso da confecção das argamassas adotou-se o traço em massa de 1:3:0,5 com adição de 0,4% de aditivo em relação à massa de cimento.

O valor de E_a obtido a partir dos ensaios mecânicos de acordo com as diretrizes da ASTM 1074:2011 foi comparado com os valores teóricos sugeridos pela própria norma técnica, além de verificar a sua correlação com os valores de E_a obtidos a partir dos ensaios de calorimetria isotérmica para o mesmo cimento.

a) Determinação do tempo de fim de pega: 23°C, 44°C e 65°C

Os ensaios para determinação do tempo de pega foram realizados para a amostra de argamassa do cimento CP V ARI-ARG segundo a NM 9:2003, no LMCC do IPT considerando as temperaturas de cura de 23°C, 44°C e 65°C. Os ensaios para a temperatura de 23°C foram realizados em temperatura ambiente, enquanto que as determinações para as temperaturas de 44°C e 65°C foram realizadas empregando-se um aparato de molde colocado em banho-térmico com temperatura da água controlada por meio de um termostato.

As misturas foram realizadas através de misturador mecânico da marca Hilt, modelo TE 5. Para as temperaturas de cura de 44°C e 65°C os materiais foram mantidos previamente aquecidos em estufa com temperatura controlada cerca de 24 horas de antecedência à realização dos ensaios.

A quantidade de argamassa dosada foi o suficiente para preencher o molde até a altura mínima de 150 mm em duas etapas intermediadas por adensamento em mesa vibratória por 05 segundos, no máximo, para eliminação de vazios, de forma a deixar a superfície plana.

Para a cura a 23°C (ambiente) os ensaios de tempo de fim de pega foram realizados com intervalos máximos de 01 hora até o início do tempo de pega, sendo que após o início de pega os intervalos foram de, no máximo, 30 minutos até atingir a resistência à penetração que denota o fim da pega. Para as temperaturas de cura de 44°C e 65°C o intervalo de frequência das leituras foi diminuído pela metade e em tempos regulares de modo a se obter uma curva contínua. A temperatura ambiente foi medida durante toda a realização do ensaio. A temperatura da amostra foi monitorada através da instalação de termopar no centro da amostra e, previamente à realização da penetração através da agulha, mediu-se a temperatura superficial com termômetro digital. Após cada utilização da agulha de Proctor o sistema é fechado para minimizar as perdas de calor para o ambiente.

Foto 56 – Molde utilizado para determinação do tempo de pega através da utilização da agulha de Proctor



Foto 57 – Recipiente com água e com as laterais termicamente isoladas com isopor para minimizar a perda de calor para o ambiente

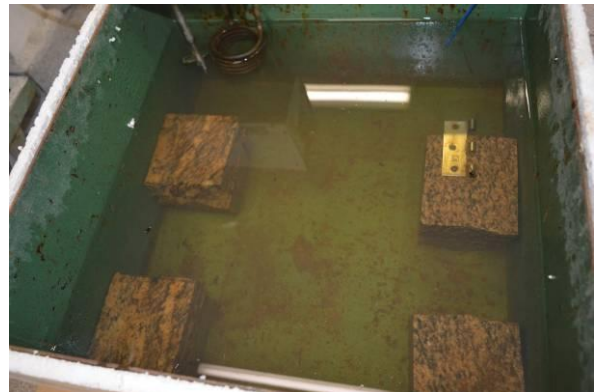


Foto 58 – Instalação de termostato para manutenção da temperatura constante do banho térmico



Foto 59 – Detalhe do termostato ou regulador de temperatura do banho térmico



Foto 60 – Mistura manual dos materiais secos para a argamassa em uma de saco plástico



Foto 61 – Determinação da temperatura dos materiais secos



Foto 62 – Estufa climatizada para pré-aquecimento dos materiais utilizados para determinação do tempo de pega para 44°C e 65°C



Foto 63 – Acondicionamento dos aparatos e materiais secos em estufa destinados à dosagem e moldagem das argamassas para acondicionamento térmico



Foto 64 – Misturador utilizado para confecção das argamassas



Foto 65 – Tipo de misturador utilizado para confecção das argamassas



Foto 66 - Determinação da massa de água utilizada para confecção das argamassas



Foto 67 – Mistura dos materiais em balde plástico previamente a colocação da argamassa no molde



Foto 68 - Determinação da temperatura da argamassa no balde plástico



Foto 69 – Adensamento através de mesa vibratória



Foto 70 - Determinação da temperatura da argamassa e tempo de pega com agulha de Proctor

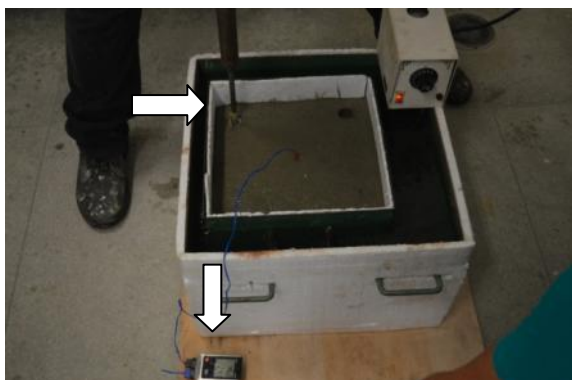


Foto 71 – Monitoramento da temperatura ambiente e temperatura da amostra com sensor de temperatura



Foto 72 - Conjunto de agulhas de Proctor utilizado para realização dos ensaios em argamassa



Foto 73 – Determinação do tempo de pega através da penetração pela agulha de Proctor



Foto 74 – Determinação da temperatura superficial da amostra através de termômetro digital



Foto 75 – Fechamento do aparato com isopor e madeira para minimizar a perda de calor para o ambiente



- b) Determinação da resistência à compressão sob cura térmica: 23°C, 44°C e 65°C

Após a determinação do tempo de fim de pega para cada temperatura de ensaio foram definidas as idades de rompimento para cada conjunto de corpos-de-prova a serem moldados para cada temperatura de ensaio, sendo: 23°C (temperatura ambiente do laboratório); 44°C e 65°C em estufa climatizada. As misturas, moldagens e rompimentos foram realizados no LMCC do IPT e segundo a NBR 7215:1997.

Foram moldados 20 corpos-de-prova sendo 18 corpos-de-prova para rompimento em 06 idades definidas a partir do tempo de fim de pega (para ensaios em triplicata) e dois corpos-de-prova para controle da temperatura através de instalação de sensor térmico no seu interior, excetuando-se para os corpos-de-prova curados a 44°C.

Os corpos-de-prova foram curados através de imersão em água saturada com cal tanto na estufa, com temperatura de cura controlada, quando no ambiente do laboratório.

Foto 76 – Mistura dos materiais realizado em balde de plástico



Foto 77 – Determinação da temperatura da argamassa fresca



Foto 78 – Conjunto de moldes de corpos-de-prova das argamassas



Foto 79 – Detalhe do desmoldante aplicado previamente nas paredes do molde



Foto 80 – Colocação da argamassa nos moldes



Foto 81 – Adensamento da argamassa no molde



Foto 82 – Instalação de sensores de temperatura para aquisição *on line* da temperatura durante o período de cura



Foto 83 – Registro das temperaturas através de datalogger com intervalo de 40 s



Foto 84 – Tamponamento dos corpos-de-prova moldados com placa de vidro para minimizar a evaporação de água nas primeiras horas



Foto 85 – Cura dos corpos-de-prova por imersão em água saturada com cal à temperatura de 23°C

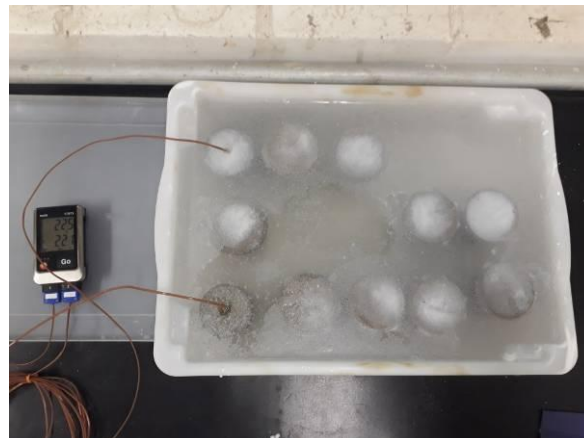


Foto 86 – Cura térmica dos corpos-de-prova em temperatura de 65°C mantidos em estufa com climatização controlada. Notar sensores de temperatura instalados

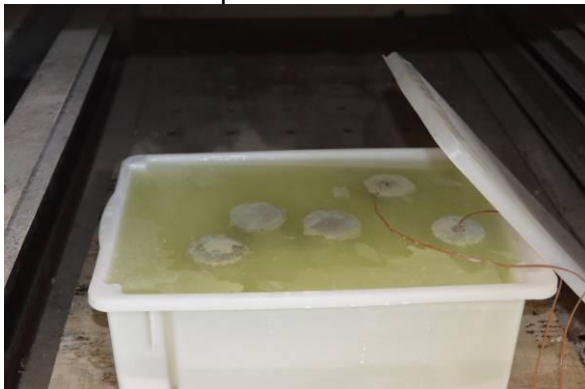


Foto 87 – Cura térmica dos corpos-de-prova em temperatura de 44°C mantidos em estufa com climatização controlada

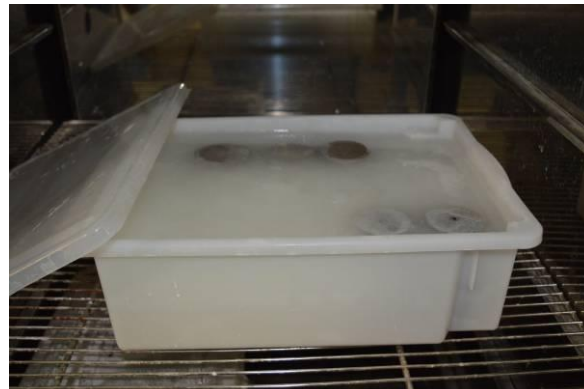


Foto 88 – Detalhe dos corpos-de-prova após retirada da cura e previamente ao seu capeamento com enxofre



Foto 89 – Corpos-de-prova de argamassa sendo preparados para ensaio mecânico



Foto 90 – Detalhe dos corpos-de-prova com capeamento de enxofre



Foto 91 – Capeamento dos corpos-de-prova para nivelamento das suas superfícies previamente aos ensaios de resistência à compressão



Foto 92 – (a) Máquina de Ensaio Universal utilizada para romper os corpos-de-prova (b) Detalhes do rompimento dos corpos-de-prova à compressão



(a)



(b)



(c)

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Caracterização física, química e mineralógica das amostras

A Tabela 16 apresenta os resultados da análise química das amostras CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI.

Tabela 16 – Resultados de caracterização química das amostras de cimento – CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI

Resultados (%)													
Método	1	2	3	4					5		4	6	7
Determinação	PF	RI	SO ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O ⁽¹⁾	CaO (livre)	CO ₂
CP V REF	3,47	0,44	3,13	18,90	63,00	3,14	2,60	4,59	0,49	1,06	1,19	1,85	2,03
CP IV M15	3,47	14,6	2,72	24,0	53,90	2,68	2,63	9,28	0,42	1,18	n.d.	1,50	1,83
CP V ARI	3,80	0,56	4,28	18,43	61,82	3,04	2,86	4,37	0,51	0,98	1,15	2,15	2,26

Nota: n.d = não determinado

(1) equivalente alcalino = % Na₂O + 0,658 x %K₂O

1 - NBR-NM 18:2012

5 - ASTM C 114-15

2 - NBR-NM 22:2012

6 - NBR-NM 13:2012

3 - NBR-NM 22:2012

7 - NBR 20:2012

4 - NBR-NM 11-2:2012

Fonte: Elaborado pelo autor

Não foi identificada a presença de enxofre na forma de sulfeto (S²⁻) para as amostras CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI.

A Tabela 17 apresenta os resultados de caracterização química dos constituintes menores da escória de alto forno.

Tabela 17 – Resultados de caracterização química da escória de alto forno – constituintes menores

Resultados (%)												
Método	Componentes menores											
	FRX							1	2	1	3	
Determinação	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Mn ₂ O ₃	SrO	ZnO	P ₂ O ₅	Cl ⁻	S ²⁻	F ⁻	Na ₂ O	K ₂ O
Escória de alto forno	0,52	0,01	n.d.	0,70	0,21	< 0,01	0,06	0,002	0,84	0,17	0,20	0,45

Notas: n.d = não determinado.

1 - NBR 13737/96 e ASTM D 512/12.

3 - ASTM C 114-15

2 - NBR-NM 19/12

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 18 apresenta os resultados de análise química por fluorescência de raios-X para o metacaulim utilizado para confeccionar em laboratório as amostras CP IV M15 e CP II M8.

Tabela 18 - Resultados de análise química por fluorescência de raios-X (FRX).

Resultados (%)											
Método	1	2									
Determinação	PF	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Mn ₂ O
Metacaulim	2,37	62,5	0,20	2,34	0,36	n.d	2,00	28,5	1,61	n.d.	n.d.

Nota: n.d=não determinado.

1 - NBR-NM 18:2012- Gravimetria.

2 – FRX

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado da atividade pozolânica pelo método de *Chapelle* está apresentado na Tabela 6.

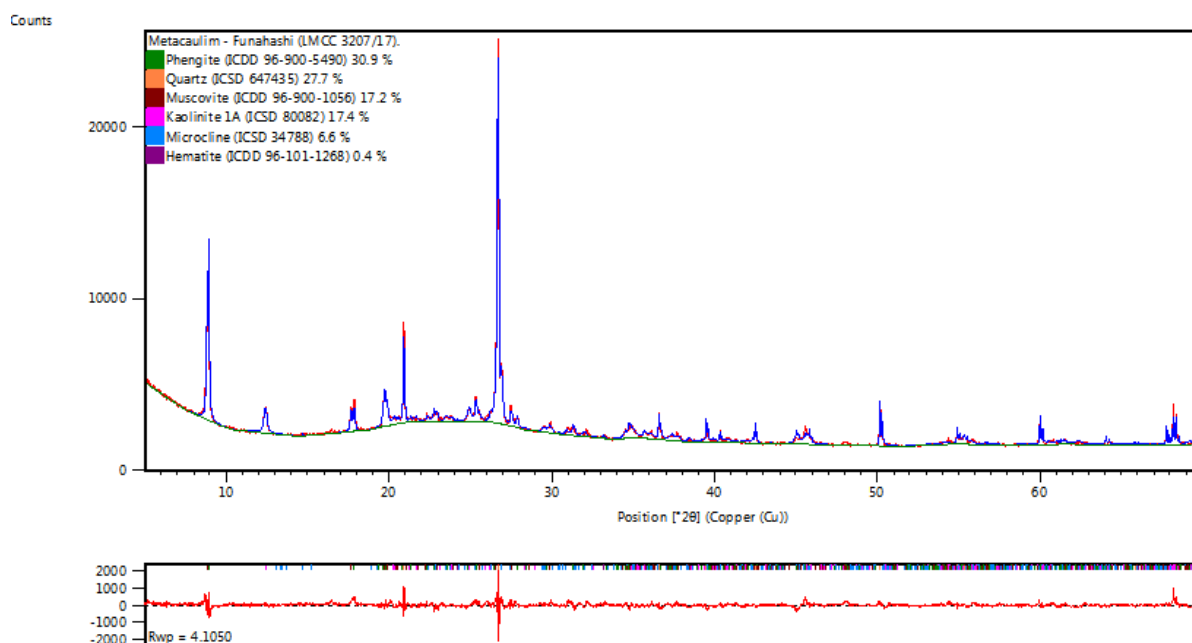
Tabela 19 – Resultado de ensaio da atividade pozolânica - metacaulim

Metacaulim	Resultado
	Atividade pozolânica (mg Ca(OH) ₂ /g amostra)
	951

Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado da determinação da atividade pozolânica é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico. Conforme a norma ABNT NBR 15894-1:2010 para o metacaulim destinado ao uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta, o índice de atividade pozolânica *Chapelle* deverá ser maior ou igual a 750mg Ca(OH)₂/g de material. O metacaulim utilizado neste estudo atende o estabelecido por norma.

A composição mineralógica da amostra de metacaulim foi determinada a partir de difração de raios-X aplicando-se o refinamento de dados pelo método de Rietveld. A Figura 23 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de metacaulim.

Figura 23 – Difratoograma de raios-X da amostra de metacaulim

A partir do método de ensaio foram identificados os minerais conforme consta da Tabela 20 e conforme a sua respectiva ficha de referência.

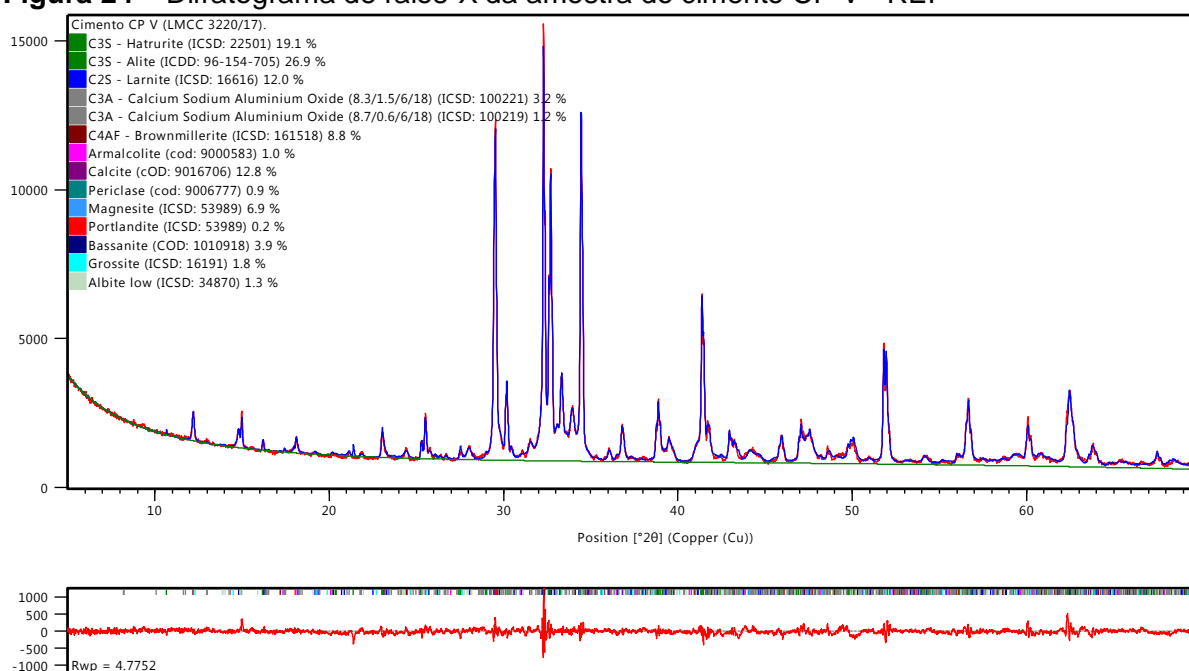
Tabela 20 – Amostra de metacaulim dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas

Amostra	Ficha ICSD-ICDD	Fórmula das espécies químicas	Fases mineralógicas	(%)
Metacaulim	ICDD 96-900-5490	$K_{1,90}Na_{0,10}Al_{9,12}Mg_{0,80}Fe_{1,12}Si_{12,96}O_{47,84}F_{0,16}H_{7,84}$	Mica	30,9
	ICSD 647435	SiO_2	Quartzo	27,7
	ICDD 96-900-1056	$K_{3,72}Na_{0,28}Al_{10,92}Fe_{0,64}Si_{12,40}O_{47,32}F_{0,68}$	Moscovita	17,2
	ICSD 80082	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$	Caulinita 1A	17,4
	ICSD 34788	$(K_{0,94}Na_{0,06})(Al_{0,95}Si_{3,05}O_8)$	Feldspato	6,6
	ICDD 96-101-1268	$Fe_{12,00}O_{18,00}$	Hematita	0,4

Fonte: Elaborado pelo autor

As composições mineralógicas das amostras anidras dos cimentos CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI foram determinadas a partir de difração de raios-X aplicando-se o refinamento de dados pelo método de Rietveld. A Figura 24 apresenta o difratograma de raios-X da amostra do cimento CP V-REF.

Figura 24 – Difratoograma de raios-X da amostra do cimento CP V - REF



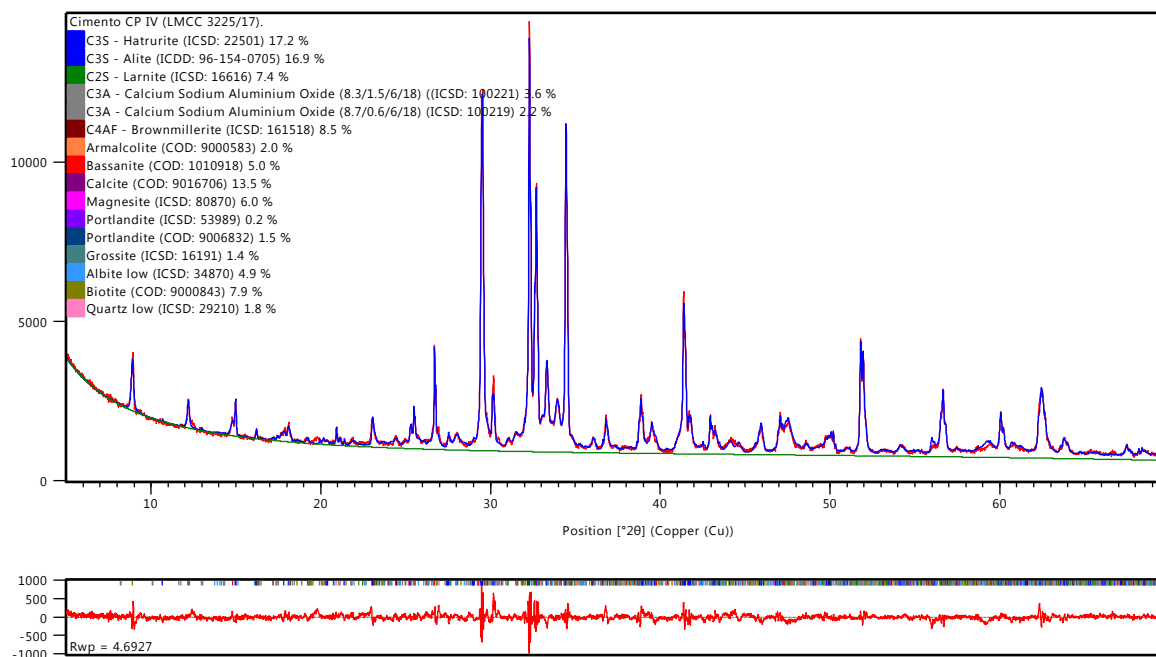
A partir do método de ensaio foram identificados os seguintes minerais para a amostra de cimento CP V - REF: silicatos de cálcio anidros (C2S e C3S), aluminatos de cálcio anidros (C3A), ferroaluminato de cálcio anidro (C4AF), armalcolite, calcita, periclásio, magnesita, portlandita, bassanita, grosssite e feldspato, conforme constam da Tabela 21 com a sua respectiva ficha de referência.

Tabela 21 – Amostra CP V-REF dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas

Amostra	Ficha ICSD-ICDD	Fórmula das espécies químicas	Fases mineralógicas	(%)
CP V - REF	ICSD:22501	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Silicato anidro (C ₃ S)	19,1
	ICDD: 96-154-705	$\text{O}_{30,00} \text{Ca}_{18,00} \text{Si}_{6,00}$	Silicato anidro (C ₃ S)	26,9
	ICSD: 16616	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	Silicato anidro (C ₂ S)	12,0
	ICSD: 100221	$\text{Ca}_{8,25} \text{Na}_{1,5} (\text{Al}_6 \text{O}_{18})$	Aluminato anidro (C ₃ A)	3,2
	ICSD: 100219	$\text{Ca}_{8,688} \text{Na}_{0,625} (\text{Al}_6 \text{O}_{18})$	Aluminato anidro (C ₃ A)	1,2
	ICSD: 161518	$\text{Ca}_2((\text{Fe}_{1,63} \text{Al}_{0,37})\text{O}_5)$	Ferroaluminato anidro (C ₄ AF)	8,8
	Cod: 9000583	$\text{Fe}_{2,00} \text{Mg}_{2,00} \text{Ti}_{8,00} \text{O}_{20,00}$	Armalcolite	1,0
	Cod. 9016706	$\text{Ca}_{6,00} \text{C}_{6,00} \text{O}_{18,00}$	Calcita	12,8
	ICSD: 9006777	$\text{Mg}_{4,00} \text{O}_{4,00}$	Periclásio	0,9
	ICSD: 53989	$\text{Mg}(\text{CO}_3)$	Magnesita	6,9
	ICSD: 53989	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita	0,2
	Cod. 1010918	$\text{Ca}_{12,00} \text{S}_{6,00} \text{O}_{30,00} \text{H}_{3,00}$	Bassanita	3,9
	ICSD: 16191	$\text{Ca}(\text{Al}_4 \text{O}_7)$	Grosssite	1,8
ICSD: 34870	$\text{NaAlSi}_3 \text{O}_8$	Feldspato	1,3	

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 25 – Difratoograma de raios-X da amostra do cimento CP IV M15



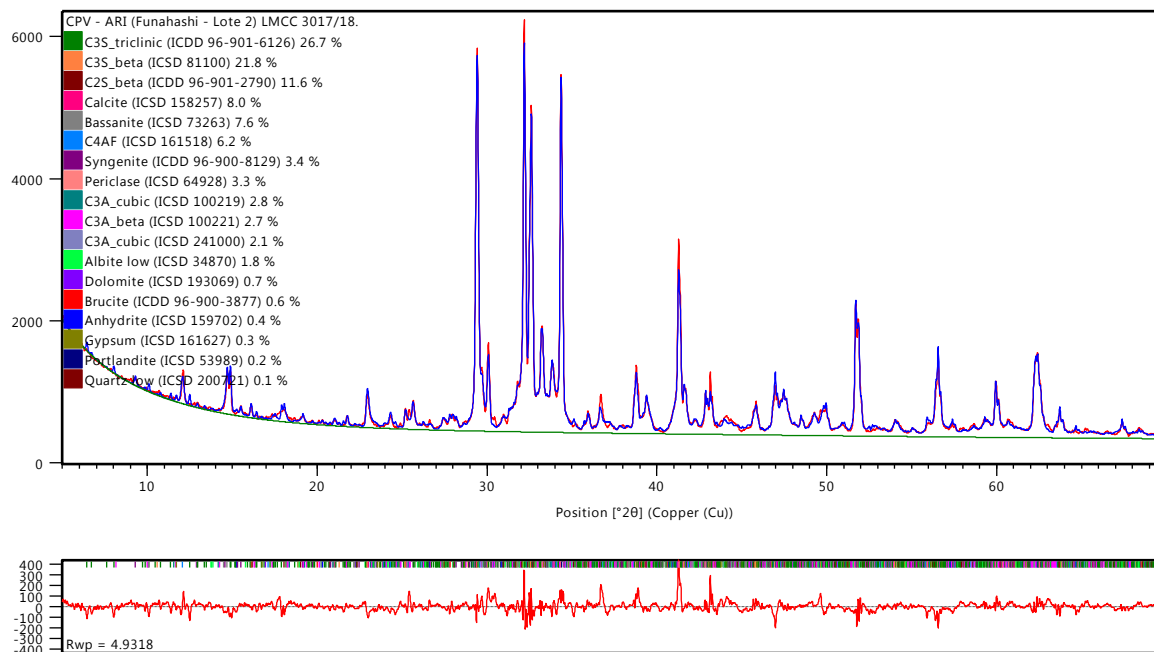
A partir do método de ensaio foram identificados os seguintes minerais para a amostra de cimento composto com adição de metacaulim CP IV M15: silicatos de cálcio anidros (C2S e C3S), aluminatos de cálcio anidros (C3A), ferroaluminato de cálcio anidro (C4AF), armalcolite, bassanita, calcita, magnesita, portlandita, grosssite, feldspato, mica e quartzo conforme constam da Tabela 28.

Tabela 22 – Amostra CP IV M15 - dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas

Amostra	Ficha ICSD-ICDD	Fórmula das espécies químicas	Fases mineralógicas	(%)
CP IV M15	ICSD:22501	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Silicato anidro (C_3S)	17,2
	ICDD: 96-154-705	$\text{O}_{30,00}\text{Ca}_{18,00}\text{Si}_{6,00}$	Silicato anidro (C_3S)	16,9
	ICSD: 16616	$\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$	Silicato anidro (C_2S)	7,4
	ICSD: 100221	$\text{Ca}_{8,25}\text{Na}_{1,5}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$	Aluminato anidro C_3A	3,6
	ICSD: 100219	$\text{Ca}_{8,688}\text{Na}_{0,625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$	Aluminato anidro (C_3A)	2,2
	ICSD: 161518	$\text{Ca}_2((\text{Fe}_{1,63}\text{Al}_{0,37})\text{O}_5)$	Ferroalumiatoanidro(C_4AF)	8,5
	Cod: 9000583	$\text{Fe}_{2,00}\text{Mg}_{2,00}\text{Ti}_{8,00}\text{O}_{20,00}$	Armalcolite	2,0
	Cod. 9016706	$\text{Ca}_{6,00}\text{C}_{6,00}\text{O}_{18,00}$	Calcita	13,5
	ICSD: 9006777	$\text{Mg}_{4,00}\text{O}_{4,00}$	Periclásio	0,9
	ICSD: 53989	$\text{Mg}(\text{CO}_3)$	Magnesita	6,0
	ICSD: 53989	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita	0,2
	Cod. 9006832	$\text{Ca}_{1,00}\text{O}_{2,00}$	Portlandita	1,5
	Cod. 1010918	$\text{O}_{28,00}\text{Al}_{16,00}\text{Ca}_{4,00}$	Bassanita	5,0
	ICSD: 16191	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Grosssite	1,4
	ICSD: 34870	$\text{Mg}_{6,55}\text{Fe}_{3,46}\text{Al}_{5,29}\text{Ti}_{1,34}\text{Si}_{11,36}\text{K}_{4,0}\text{O}_{48,00}$	Feldspato	4,9
Cod. 9000843	SiO_2	Mica	7,9	
Cod. 29210	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Quartzo	1,8	

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 26 – Difratoograma de raios-X da amostra do cimento CP V-ARI



A partir do método de ensaio foram identificados os seguintes minerais para a amostra de cimento CP V ARI: silicatos de cálcio anidros (C2S e C3S), calcita, bassanita, ferroaluminato de cálcio anidro (C4AF), singenita, periclásio, aluminatos de cálcio anidros (C3A), feldspato, dolomita, brucita, anidrita, gesso, portlandita e quartzo conforme constam da Figura 27.

Tabela 23 – Amostra CP V ARI - dados quantitativos dos minerais identificados por DRX com suas respectivas fichas (Elaborado pelo autor)

Amostra	Ficha ICSD-ICDD	Fórmula das espécies químicas	Fases mineralógicas	(%)
CP V ARI	ICDD 96-901-6126	$\text{Ca}_{54,00}\text{Si}_{18,00}\text{O}_{90,00}$	Silicato anidro (C ₃ S)	26,7
	ICSD 81100	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{O}$	Silicato anidro (C ₃ S)	21,8
	ICDD 96-901-2790	$\text{Ca}_{8,00}\text{Si}_{4,00}\text{O}_{16,00}$	Silicato anidro (C ₂ S)	11,6
	ICSD 158257	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Calcita	8,0
	ICSD 73263	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$	Bassanita	7,6
	ICSD 161518	$\text{Ca}_2[(\text{Fe}_{1,63}\text{Al}_{0,37})\text{O}_5]$	Fases ferríferas (C ₄ AF)	6,2
	ICDD 96-900-8129	$\text{K}_{4,00}\text{Ca}_{2,00}\text{S}_{4,00}\text{O}_{18,00}\text{H}_{4,00}$	Singenita	3,4
	ICSD 64928	MgO	Periclásio	3,3
	ICSD 100219	$\text{Ca}_{8,688}\text{Na}_{0,625}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$	Aluminatos anidros (C ₃ A)	2,8
	ICSD 100221	$\text{Ca}_{8,25}\text{Na}_{1,5}(\text{Al}_6\text{O}_{18})$	Aluminatos anidros (C ₃ A)	2,7
	ICSD 241000	$\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$	Aluminatos anidros (C ₃ A)	2,1
	ICSD 34870	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Feldspato	1,8
	ICSD 193069	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomita	0,7
	ICDD 96-900-3877	$\text{Mg}_{3,00}\text{O}_{6,00}\text{H}_{6,00}$	Brucita	0,6
	ICSD 159702	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$	Anidrita	0,4
	ICSD 161627	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	Gesso	0,3
	ICSD 53989	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita	0,2
	ICSD 200721	SiO_2	Quartzo	0,1

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 24 apresenta os resultados de resistência à compressão com os cimentos CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI, realizados segundo a NBR 7215:1996.

Tabela 24 – Resultados de resistência à compressão (CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI)

Amostra	Resultados de resistência à compressão (MPa)						
	Idade (dias)	Corpo-de-prova				Média	DRM ⁽¹⁾ (%)
		1	2	3	4		
CP V-REF	1	26,5	22,3*	26,4	25,8	26,2	1,5
	3	40,3	41,3	37,7	39,4	39,7	5,0
	7	45,8	47,3	46,0	45,2	46,1	2,6
	28	52,5	55,6	52,8	48,9 ⁽²⁾	53,6	3,7
CP IV M15	3	40,7	38,9	40,3	39,7	39,9	2,5
	7	53,9	53,4	54,6	52,8	53,7	1,7
	28	59,3	57,6	59,1	58,1	58,5	1,5
CP V ARI ⁽³⁾	1	24,4	25,0	22,1	-	24,4	7,1
	4	34,8	37,1	37,9	-	36,6	4,9
	9	38,2	40,5	40,2	-	39,6	3,5
	17	42,9	41,7	43,3	-	42,6	2,1

Notas:

- (1) DRM: desvio em relação à média;
- (2) Conforme item 3.6.4 da NBR 7215/09 quando o desvio relativo máximo for superior a 6%, calcular uma nova média, desconsiderando o valor discrepante;
- (3) Resultados dos ensaios realizados para a determinação das resistências mecânicas na temperatura de cura de 23°C e utilizados para determinação da energia de ativação aparente, limitados à idade de 17 dias.

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 25 apresenta os resultados dos ensaios físicos realizados para as amostras CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI.

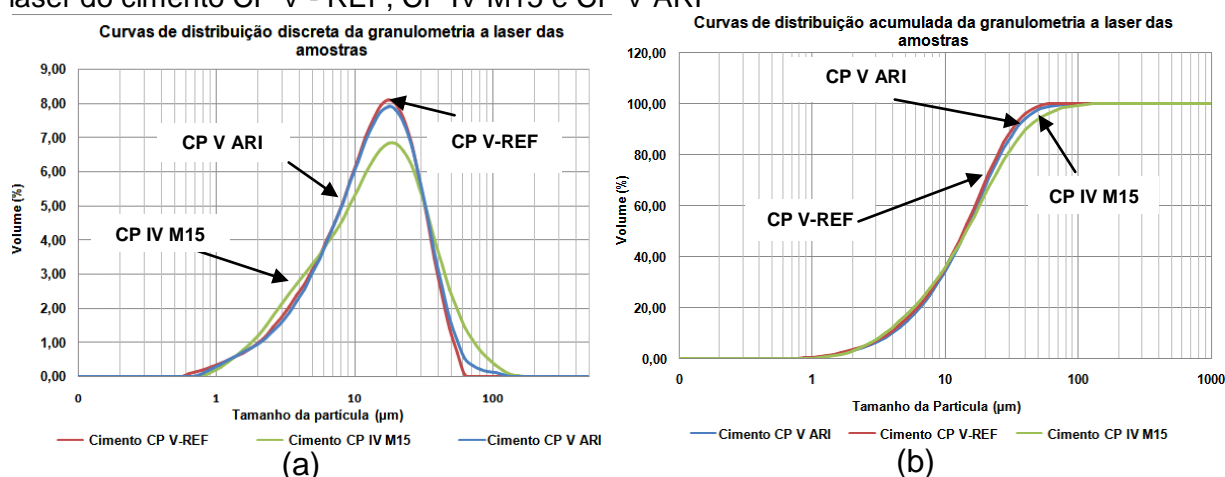
Tabela 25 – Resultados de ensaios físicos das amostras CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI

Ensaio	Resultados, por amostra		
	CP V-REF	CP IV M15	CP V ARI
Índice de finura por meio de peneira 75µm (%)	0,3	0,4	n.d.
Pasta de consistência normal (% massa de cimento)	31,2	36,1	33,9
Início de pega (h:min)	03h05min	03h20min	02h45min
Fim de pega (h:min)	04h15min	04h30min	03h45min
Expansibilidade a quente (mm)	1,0	0,0	n.d.
Expansibilidade a frio (mm)	0,0	0,0	n.d.
Massa específica (g/cm ³)	3,11	3,00	3,06
Finura pelo método de permeabilidade Blaine (cm ² /g)	5420	6990	4680

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 26 apresenta os resultados de massa específica e finura pelo método de permeabilidade Blaine para as amostras CP II E34, CP II E6, CP II E70 e CP II M8. A Figura 27 traz as curvas de distribuição discreta (a) e acumulada (b) da granulometria por difração de laser para os cimentos CP V-REF, VP IV M15 e CP V ARI.

Figura 27 – (a) Curvas de distribuição discreta da granulometria a laser do cimento CP V - REF, CP IV M15 e CP V ARI e (b) Curvas de distribuição acumulada da granulometria a laser do cimento CP V - REF, CP IV M15 e CP V ARI



A Tabela 26 apresenta a caracterização física das amostras dos cimentos.

Tabela 26 – Resultados de caracterização física das amostras de cimento: massa específica, área específica, índice de finura e granulometria a laser.

Norma	1	2	3	Granulometria por difração de laser		
				D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
Método	Le Chatelier	Blaine	Peneira 75µm			
Determinação	Massa específica (g/cm ³)	Área específica (cm ² /g)	Índice de finura			
CP V REF	3,11	5420	0,3	3,74	13,7	31,6
CP IV M15	3,00	6990	0,4	3,51	14,4	40,3
CP V ARI	3,06	4680	n.d.	3,95	14,2	33,8
CP II E34	3,05	4630	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CP II E6	3,05	5030	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CP II E70	3,00	4230	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CP II M8	3,02	5950	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Notas:

n.d = não determinado.

1 - NBR 16605/17

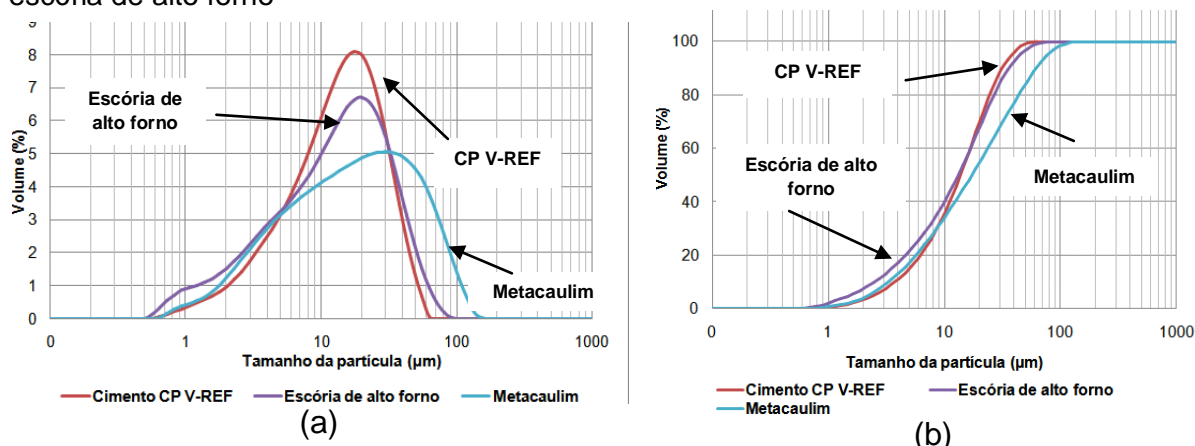
3 - NBR 11579/13

2 - NBR 16372/15

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 28 apresenta as curvas de distribuição discreta e acumulada da granulometria a laser das amostras de escória de alto forno de metacaulim.

Figura 28 – Curvas de distribuição discreta (a) e acumulada (b) da granulometria a laser da escória de alto forno



A Tabela 27 apresenta a caracterização da granulometria por difração de laser das amostras de CP V-REF, metacaulim e escória de alto forno.

Tabela 27 – Resultados de caracterização da granulometria a laser das amostras de CP V-REF, metacaulim e escória de alto forno

Parâmetros	Resultados de granulometria a laser		
	D ₁₀ (µm)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)
CP V REF	3,74	13,7	31,6
Escória de alto forno	2,51	13,2	36,0
Metacaulim	3,29	17,3	61,8

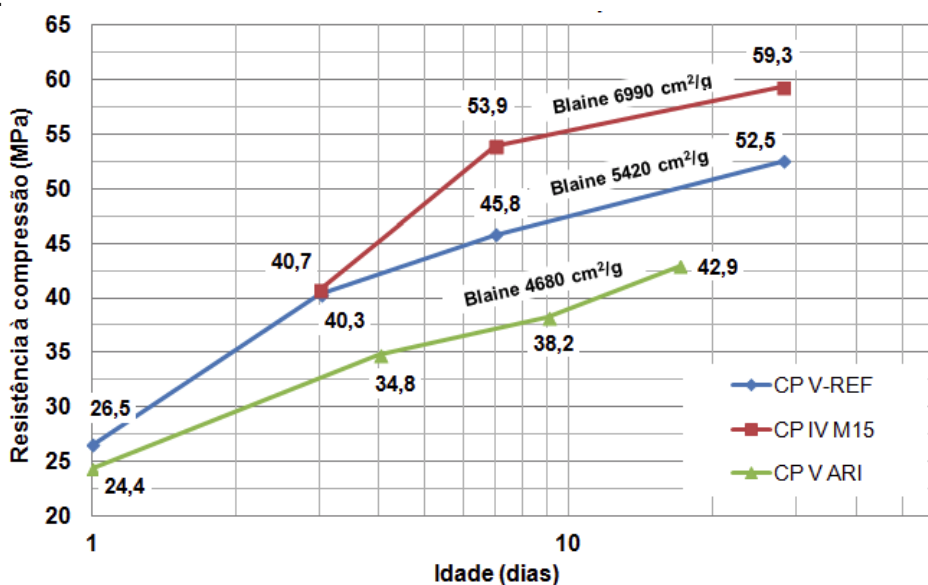
Fonte: Elaborada pelo autor

As amostras dos cimentos CP V-REF, CP IV M15 e CP V-ARI apresentam, no mínimo, 90% das partículas menores que 45µm. Apenas o cimento composto com metacaulim apresentou 90% das partículas com diâmetro inferior ou igual a 61,8µm. O diâmetro de partículas do cimento está diretamente associado à sua reatividade, assim partículas com menores diâmetros hidratam-se de forma mais rápida que partículas tipicamente presentes em cimentos mais grossos. O cimento CP V-REF atende à especificação da NBR 11.5733:1991 que limita o resíduo na peneira 75µm menor que 6% para cimento tipo CP V ARI. Pela distribuição granulométrica a laser verifica-se que o cimento CP V-ARI é ligeiramente mais fino que o cimento CP V-

REF. O cimento composto com escória apresenta menor finura do conjunto de cimentos analisados.

O cimento CP IV M15 e CP II M8 apresentam área específica pelo método Blaine 29% e 9,8%, respectivamente maiores em relação ao cimento CP V-REF, enquanto que nos cimentos com adição de escória nomeados CP II E6, CP II E34 e CP III E70 verifica-se redução de 7,2%, 14,6% e 22,0%, respectivamente, em relação ao cimento CP V-REF. Segundo Cincotto (2011), a evolução da hidratação se dá em função do tamanho das partículas de cimento onde até 10 horas são consumidas as partículas de $3\mu\text{m}$, até 24 h aquelas de $7\mu\text{m}$ e as partículas maiores que $45\mu\text{m}$ se hidratam com maior dificuldade. As partículas com diâmetro superior a $90\mu\text{m}$ não se hidratam. A partir dos ensaios de resistência à compressão verifica-se que os cimentos CP V-REF e CP V-ARI apresentam desempenho diferentes em relação à resistência à compressão. O cimento CP V-REF e CP V-ARI possuem praticamente o mesmo teor de silicatos (C3S) de 46% e 48,5%, respectivamente. O cimento CP V-REF apresenta maior finura ($5420\text{ cm}^2/\text{g}$) determinada pelo método de permeabilidade Blaine de cm^2/g e em relação ao cimento CP V-ARI ($4680\text{ cm}^2/\text{g}$) e por esta razão apresenta maior resistência à compressão como mostra a Figura 29.

Figura 29 – Influência da área específica (cm^2/g) determinada pelo método de Blaine nos resultados de resistência à compressão das amostras de cimento: CP V-REF; CP IV M15 e CP V ARI.



8.2. Caracterização do aditivo ADVA 585

De acordo com as informações da GCP do Brasil, o aditivo ADVA 585 foi fabricado em 26/06/2017 e com validade até 25/06/2018. Dados de caracterização do fornecedor do produto utilizado, lote SG 06-240L, são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Dados de caracterização do aditivo ADVA 585

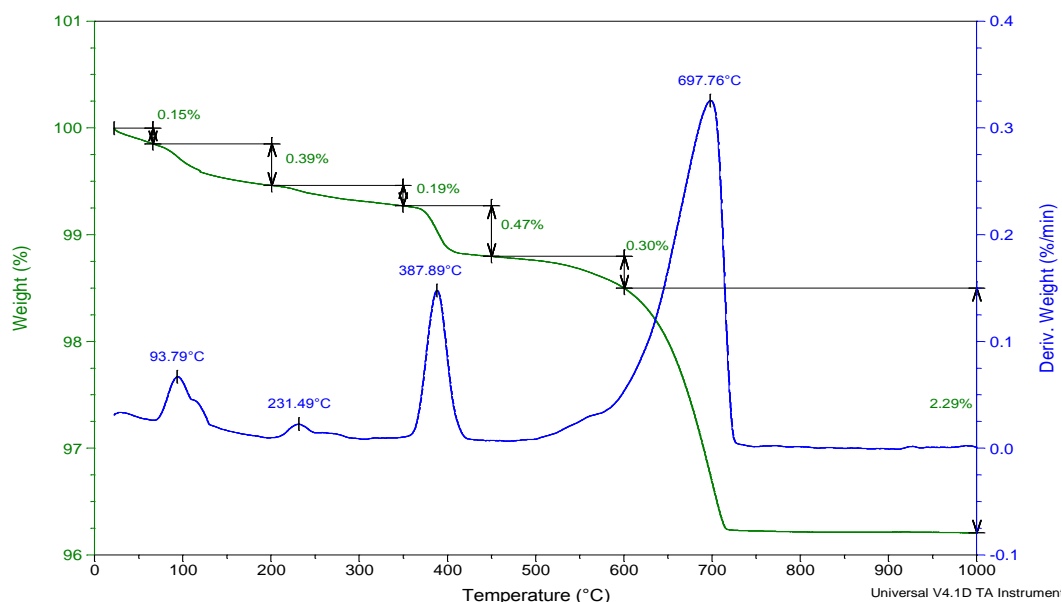
Denominação do teste	Método de ensaio ⁽¹⁾	Unidade	Especificação		Resultado
			Mínimo	Máximo	
Aparência	GMT 4001	-	Líquido alaranjado		✓
pH 25°C	GMT 4004	-	3,00	6,00	4,53
Peso específico 25°C	GMT 4003	g/cm ³	1,055	1,105	1,080
Teor de sólidos	GMT 4030	%	32,39	35,81	33,85

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota: (1) Informação que consta do boletim disponibilizado pela GCP do Brasil.

8.3. Análise termogravimétrica das amostras de cimento, escória de alto forno e metacaulim

A análise termogravimétrica para os cimentos CP V-REF, CP IV M15 e CP V ARI foi realizada com base em diretrizes gerais da ASTM E 794:2001. A Figura 30 mostra o gráfico dos eventos térmicos relativos aos compostos químicos constituintes do cimento CP V-REF.

Figura 30 – Curvas TG-DTG da amostra de cimento CP V-REF

A curva termogravimétrica apresenta eventos de perda de massa que estão detalhados na Tabela 29.

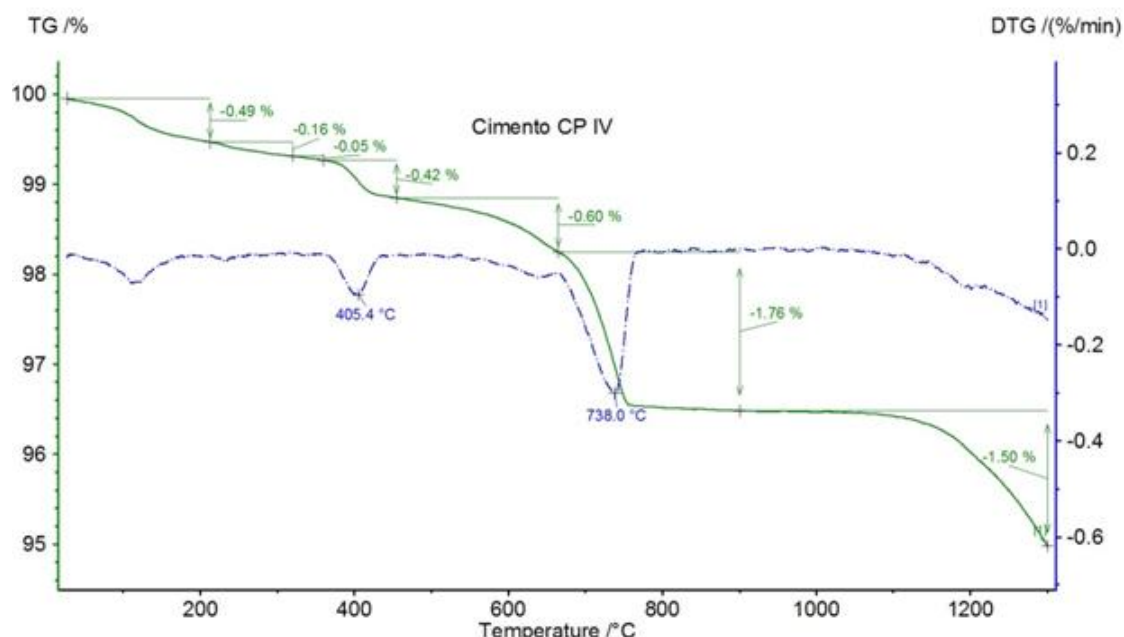
Tabela 29 – Dados da análise termogravimétrica (TG-DTG) do cimento CP V - REF

Identificação	Perda de massa (%) em função da faixa de temperatura (°C)						Resíduo (%)	
	°C	23-65	65-200	200-350	350-450	450-600		600-1000
Cimento CPV-REF	%	-0,15	-0,39	-0,19	-0,47	-0,30	-2,29	96,21

Fonte: Elaborado pelo autor

A perda de massa entre 23°C e 65°C representa a perda relacionada à água livre presente; entre 65°C e 350°C refere-se à perda de água de constituição dos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos, inclusive parte do C-S-H. Entre 350°C e 450°C pode ser atribuída também à desidratação majoritária do C-S-H presente na amostra; entre 450°C e 600°C ocorre a desidratação da portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e a descarbonatação do material se dá entre 600°C até 1000°C.

A Figura 31 representa a curva termogravimétrica do cimento CP IV M15.

Figura 31 – Curvas TG-DTG da amostra de cimento CP IV M15

A Tabela 30 apresenta os resultados detalhados da análise termogravimétrica do cimento CP V ARI, de acordo com a Figura 31.

Tabela 30 – Dados da análise termogravimétrica (TG-DTG) do cimento CP IV M15

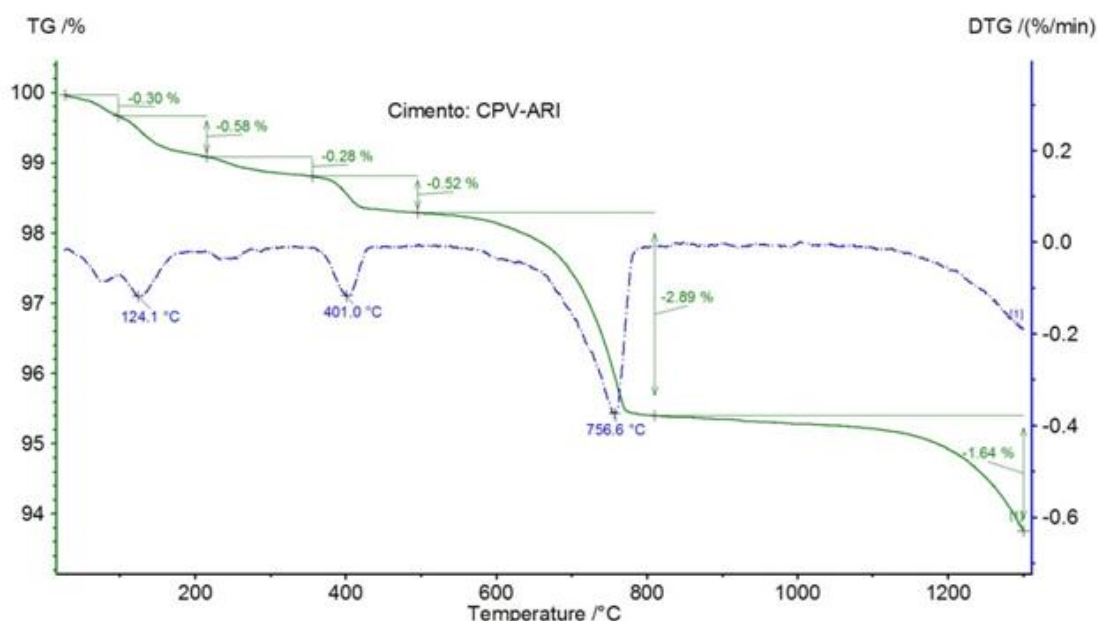
Identificação	Perda de massa (%) em função da faixa de temperatura (°C)								Resíduo (%)
	°C	27-215	215-320	320-360	360-455	455-665	665-900	900-1300	
Cimento CP IV M15	%	-0,49	-0,16	-0,05	-0,42	-0,60	-1,76	-1,50	95,02

Fonte: Elaborada pelo autor

A curva termogravimétrica apresenta eventos térmicos de com perdas de massa do cimento CP IV M15, detalhados na Tabela 30.

Entre 27°C e 215°C tem-se a perda relacionada à água livre das fases aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos e parte do C-S-H. Entre 360°C e 455°C a perda de massa pode ser atribuída também à desidratação majoritária do C-S-H, entre 665°C e 900°C tem-se a termodecomposição da portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e ocorre a descarbonatação do cimento entre 900°C até 1300°C.

A Figura 31 apresenta a curva termogravimétrica do cimento CP V ARI.

Figura 32 – Curvas TG-DTG da amostra de cimento CP V ARI

A Tabela 31 apresenta os resultados detalhados da análise termogravimétrica do cimento CP V ARI, de acordo com a Figura 32.

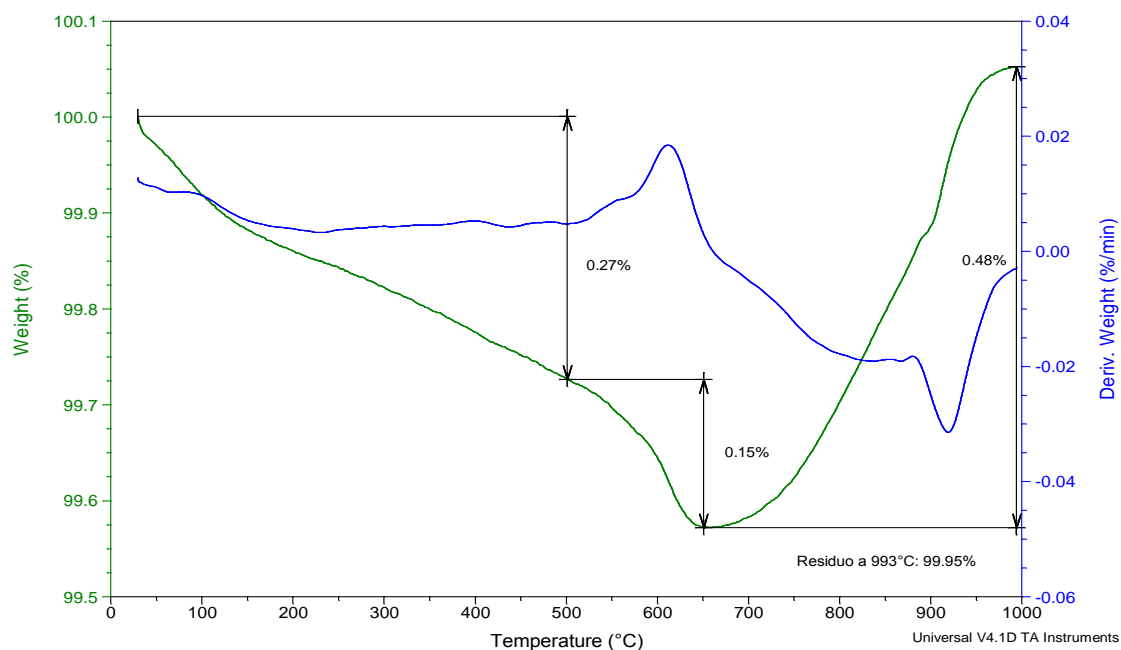
Tabela 31 – Dados da análise termogravimétrica (TG-DTG) da amostra CP V ARI

Amostra	Perda de massa (%) em função da faixa de temperatura (°C)							Resíduo (%)
	°C	28-98	98-215	215-355	355-495	495-810	810-1300	
Cimento CPV-ARI	%	-0,30	-0,58	-0,28	-0,52	-2,89	-1,64	93,79

Fonte: Elaborado pelo autor

Entre 28°C e 98°C tem-se a perda de massa relacionada à água livre; entre 98°C e 215°C refere-se à perda de água relacionada aos aluminatos, silicatos e sulfoaluminatos, inclusive parte do C-S-H. Entre 355°C e 495°C a perda de massa pode ser atribuída também a desidratação majoritária do C-S-H. A desidratação da portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ ocorre entre 495°C e 810°C e a descarbonatação do material ocorre entre 810°C e 1300°C.

A Tabela 32 apresenta os resultados detalhados da análise termogravimétrica para a escória de alto forno, de acordo com a Figura 33.

Figura 33 – Curvas de TG-DTG da escória de alto forno**Tabela 32** – Dados de perdas de massa a partir das curvas TG-DTG da escória de alto forno

Amostra	Perdas de massa (%) em função da faixa de temperatura (°C)			Perda total (%)
	°C	23-500	500-650	
Escória de alto forno	°C	0,27	0,15	-0,48
	%			

Fonte: Elaborado pelo autor

A perda de massa que verificada entre 23°C e 500°C pode estar relacionada à liberação de água de adsorção e decomposição de $[Mg(OH)_2]$. O fenômeno relacionado à faixa de temperatura entre 500°C a 650°C é atribuído à perda de água combinada da portlandita, presente no material em decorrência de hidratação de C_2S (constituente da escória de alto-forno) e/ou hidratação CaO presente no material. Entre 650°C a 950°C ocorre recristalização de fases minerais da escória. Quando a escória permanece estocada por longas idades com suscetível pré-hidratação de C_2S , pode ocorrer também a carbonatação da portlandita, verificada pela perda de massa na TG nesta faixa de temperatura.

A Tabela 33 apresenta os resultados detalhados da análise termogravimétrica para o metacaulim, de acordo com a Figura 34.

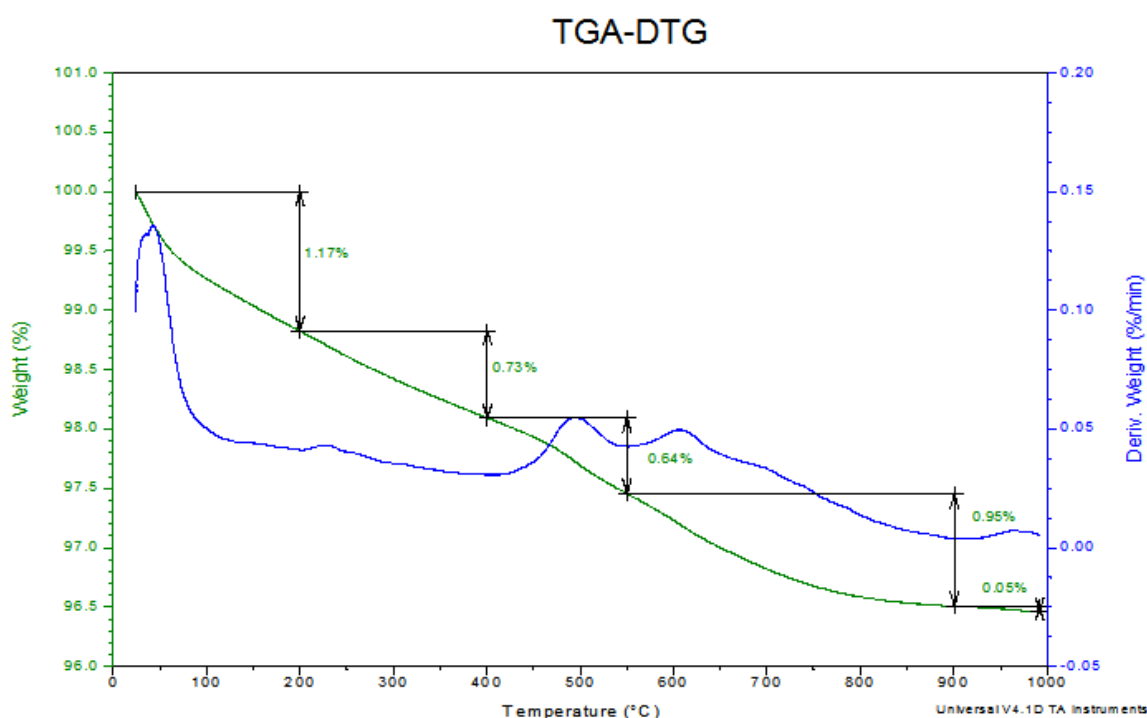
Tabela 33 – Dados de perdas de massa a partir das curvas TG-DTG do metacaulim

Amostra	Perda de massa (%) em função da faixa de temperatura (°C)						Resíduo (%)
	°C	23-200	200-400	400-550	550-900	900-997	
Metacaulim	%	-1,17	-0,73	-0,64	-0,95	-0,05	96,46

Fonte: Elaborada pelo autor

A perda de massa total do metacaulim obtido pela análise térmica (TG/DTG) foi de 3,54%. A perda de massa que verificada entre 23°C e 200°C pode estar relacionada à liberação de água de adsorção e as perdas de massa nas faixas superiores de temperatura estão relacionadas predominantemente à desidratação residual de caulinita no material (Figura 34).

De acordo com Gobbi (2014) que caracterizou metacaulim semelhante, a perda de massa partir de 100°C está relacionada à saída de água de adsorção da superfície externa das partículas do metacaulim e entre 380°C e 625°C ocorreu a desidroxilação da caulinita remanescente. A partir de 625°C a perda de massa não está relacionada a qualquer decomposição, pois não se verificou picos característicos na termogravimetria derivada, e atribuiu a variação de massa à ruídos de ensaio.

Figura 34 – Curvas de TG-DTG do metacaulim

8.4. Ensaios calorimétricos – Pastas e argamassas

8.4.1. Ensaio em calorímetro semiadiabático pelo método da garrafa de Langavant

Os ensaios foram realizados no laboratório da ABCP e segundo a NBR 12006:1990. Para a realização deste ensaio utilizam-se duas argamassas idênticas e com o mesmo tipo de cimento que será avaliado sendo o resultado final a média entre as duas determinações. Os ensaios foram realizados para duas argamassas confeccionadas com o cimento CP V – REF e CP IV M15. A Tabela 34 apresenta os resultados do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant realizado para o cimento CP V-REF e a Figura 35 apresenta a respectiva curva de calor de hidratação.

Tabela 34 – Resultados do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant – Cimento CP V-REF (Elaborado pelo autor)

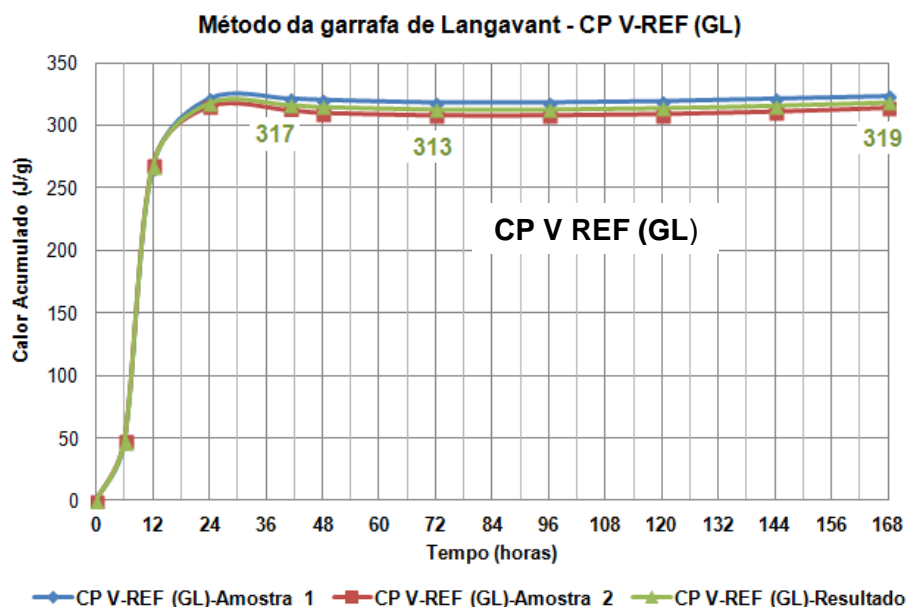
Idade (horas)	Amostra 1 (J/g)	Amostra 2 (J/g)	Δ CH 1-2 ⁽²⁾ (J/g)	Resultado médio (J/g)	DRM(%)(²)
6	46	48	2	47	2,13%
12	266	268	2	267	0,37%
24	321	315	6	318	0,94%
41	321	312	9	317	1,42%
48	320	310	10	315	1,59%
72	318	308	10	313	1,60%
96	318	308	10	313	1,60%
120	319	309	10	314	1,59%
144	321	311	10	316	1,58%
168	323	314	9	319	1,41%

Notas: (1) Diferença do calor de hidratação determinado entre as amostras 1 e 2.

(2) Maior diferença percentual em relação à média.

Fonte: Elaborado pelo autor

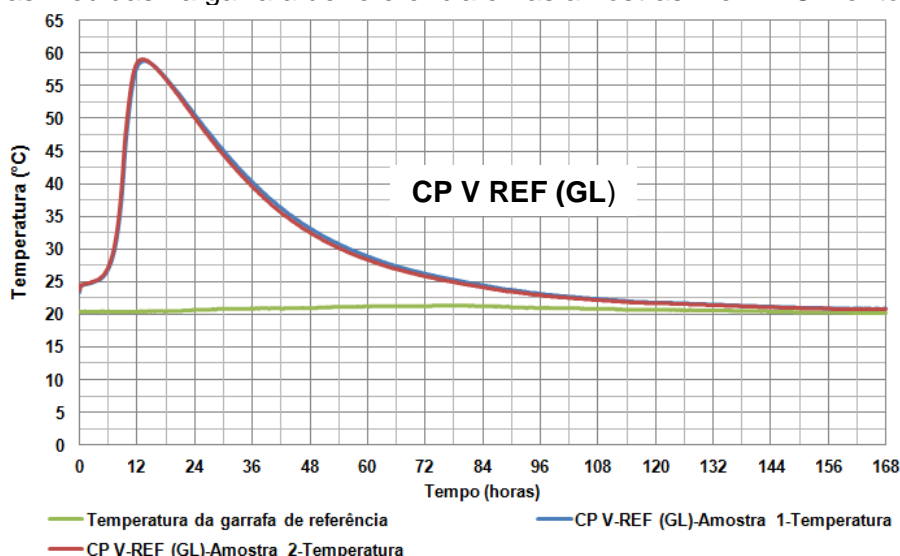
Figura 35 – Curva de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Cimento CP V-REF



Verificou-se que diferença percentual em relação à média de 1,4% para a idade de 41 horas e 1,6% para a idade de 168 horas e 1,6% para a idade de 72 horas. A diferença determinada entre as duas amostras é de 9 J/g para as idades de 41 horas e 168 horas e de 10 J/g para a idade de 72 horas. A NBR 12006 não prescreve limites entre ensaios paralelos para as idades de ensaio.

A Figura 36 mostra o desenvolvimento das temperaturas das amostras paralelas do cimento CP V-REF, durante a realização do ensaio.

Figura 36 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Temperaturas medidas na garrafa de referência e nas amostras 1 e 2 – Cimento CP V-REF



Através das medidas realizadas com o sensor de temperatura nas amostras do cimento CP V-REF nota-se que a máxima temperatura determinada para a amostra 1 é de 58,9°C e para a amostra 2 é de 59,10°C na idade de 13 horas, o que denota resultados de ensaios muito similares. A Tabela 35 apresenta os resultados do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant o cimento CP IV M15 e a Figura 37 apresenta o desenvolvimento do calor de hidratação acumulado calculado.

Tabela 35 – Resultados do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Cimento CP IV M15

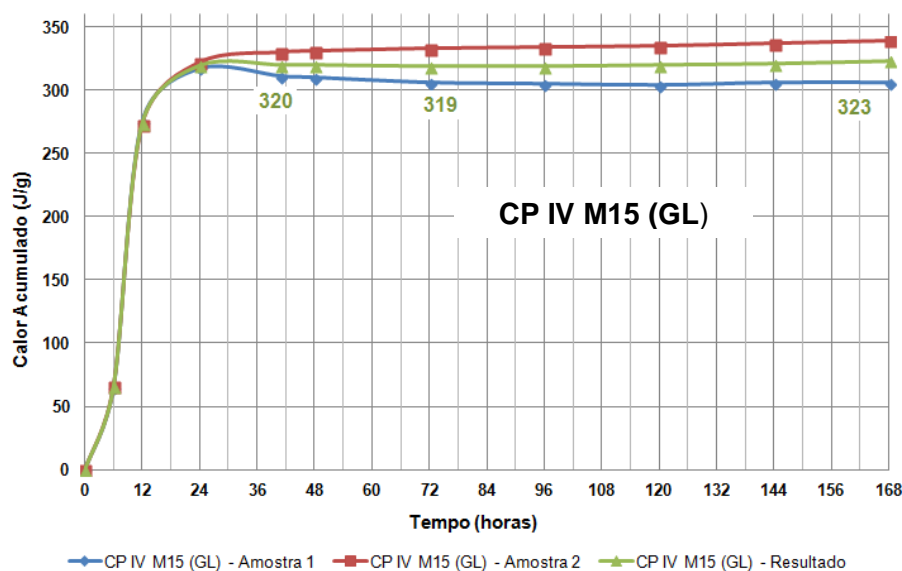
Idade (horas)	Amostra 1 (J/g)	Amostra 2 (J/g)	Resultado médio (J/g)	$\Delta\text{CH 1-2}^{(2)}$ (J/g)	DRM ⁽²⁾ (%)
6	65	66	66	1	0,76%
12	275	273	274	2	0,36%
24	317	322	320	5	0,78%
41	311	330	320	19	3,13%
48	310	331	320	21	3,44%
72	306	333	319	27	4,39%
96	305	334	319	29	4,70%
120	304	335	320	31	5,00%
144	306	337	321	31	4,98%
168	306	339	323	33	5,26%

Notas: (1) Diferença do calor de hidratação determinado entre as amostras 1 e 2.

(2) Maior diferença percentual em relação à média.

Fonte: Elaborado pelo autor

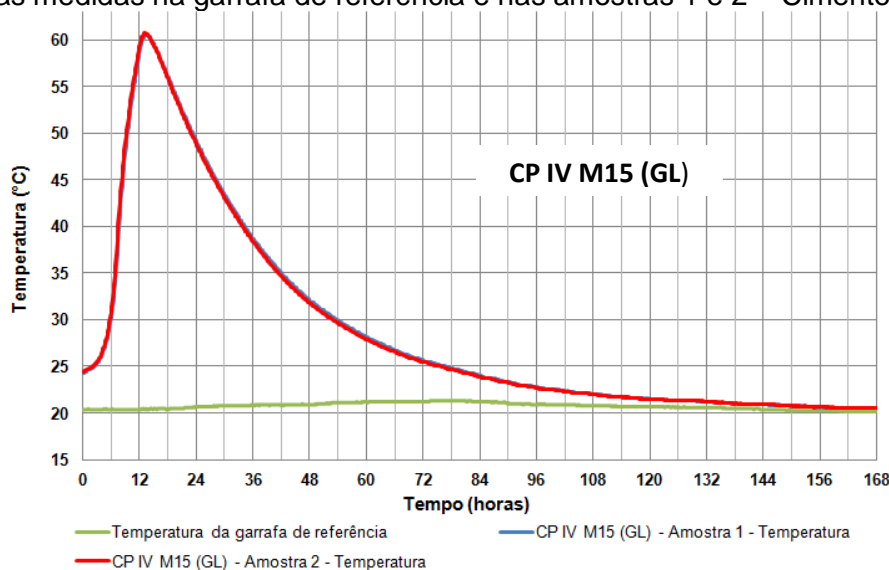
Figura 37 – Curva de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Cimento CP IV M15



Verifica-se que diferença percentual em relação à média de 3,13% para a idade de 41 horas, 4,39% para a idade de 72 horas e 5,26% para a idade de 168 horas. A diferença determinada entre as duas amostras confeccionadas a partir do cimento CP IV M15 é de 19J/g para a idade de 41 horas, 27 J/g para 72 horas e 33 J/g para a idade de 168 horas. A NBR 12006 não prescreve limites entre ensaios paralelos para as idades de ensaio.

A Figura 38 mostra o desenvolvimento das temperaturas das amostras paralelas do cimento CP V-REF durante a realização do ensaio.

Figura 38 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Temperaturas medidas na garrafa de referência e nas amostras 1 e 2 – Cimento CP IVM15



Pelas medidas realizadas por meio do sensor de temperatura nas amostras do cimento CP IV M15 verifica-se que a máxima temperatura determinada para a amostra 1 é de 60,5°C para a idade de 14 horas e para amostra 2 é de 60,7°C na idade de 13 horas.

Figura 39 – Ensaio de calor de hidratação através do método da garrafa de *Langavant* – Cimentos CP V-REF (GL) x CP IV M15 (GL)

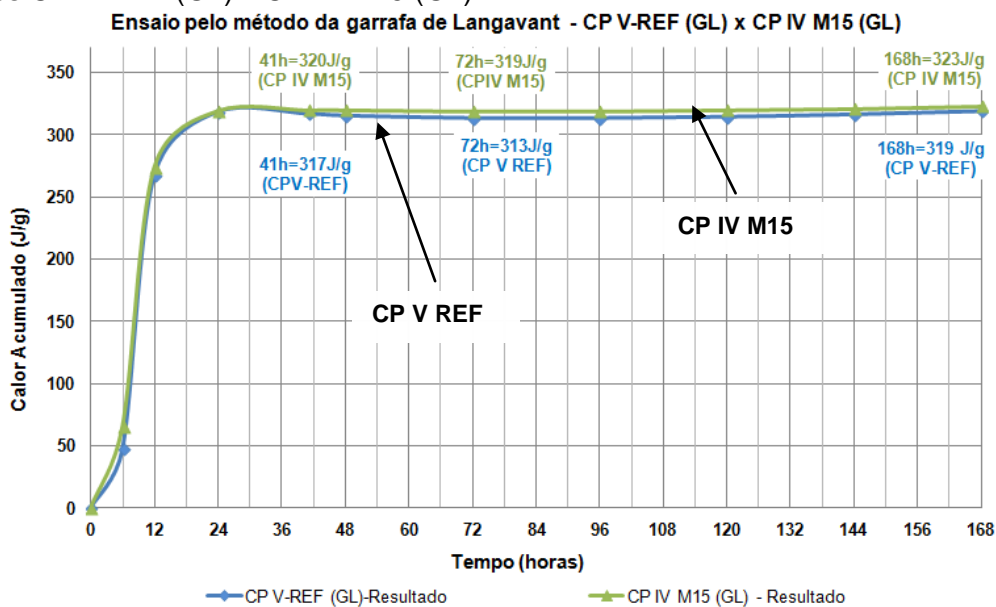


Figura 40 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Desenvolvimento das temperaturas das amostras de cimentos: CP V-REF (GL) x CP IV M15 (GL)

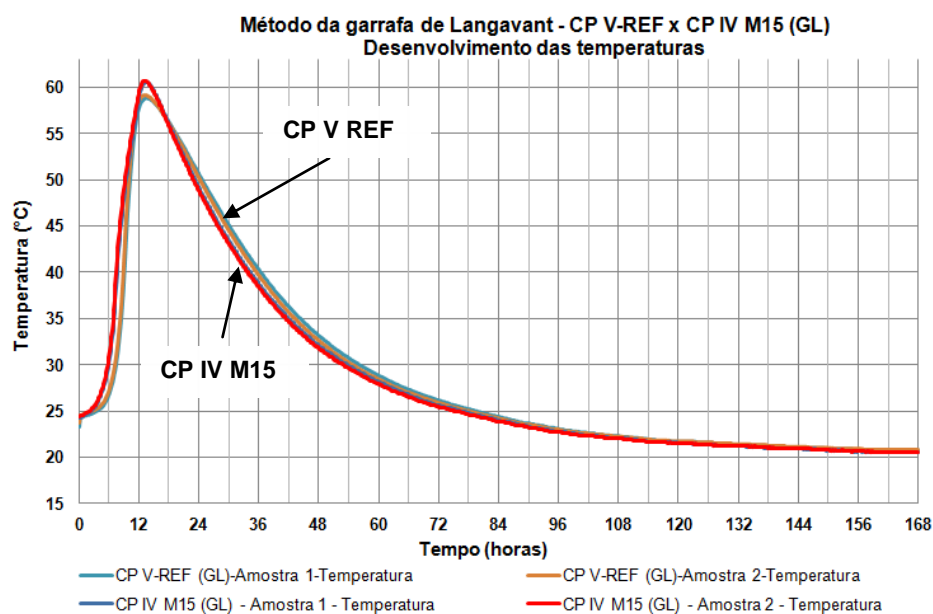


Tabela 36 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* para os cimentos CP V-REF e CP IV M15 (Elaborado pelo autor)

Idade (horas)	CP V - REF	CP IV M15
	(J/g)	
41	317	320
72	313	319
168	319	323
T_{máx} (GL) (°C)⁽¹⁾	59,1	60,7

Nota: (1) Temperatura máxima de ensaio medida na amostra.

Através do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* verifica-se que o cimento CP IV M15 apresenta calor de hidratação pouco superior ao cimento CP V-REF. Através da realização dos ensaios verificou-se que em algumas determinações do calor de hidratação houve um ligeiro decréscimo no calor de hidratação acumulado total a partir do período de 24 horas (Figura 37 e Figura 39) e pode estar relacionado às condições de ensaio e dificuldades da sua determinação para maiores idades.

Através da Figura 39 verifica-se que o cimento CP IV M15 apresenta um aumento ligeiramente superior ao calor de hidratação inicial acumulado até a idade de 6 horas coerente com sua maior área superficial o que favorece a nucleação dos produtos de hidratação aumentando a taxa de reação no início da hidratação.

A partir dos ensaios realizados verificou-se que o cimento CP V-REF e o cimento CP IV M15 não podem ser classificados como cimento de baixo calor de hidratação, pois ultrapassa-se o limite estabelecido pela NBR 13116:1994, de, no máximo, 260 J/g para idade de 72 horas e de 300 J/g para a idade de 168 horas. Segundo a norma EN 197-1:2011 não pode ser classificado como cimento de baixo calor de hidratação considerando o limite de 270J/g para a idade de 41 horas. A Figura 43 e a Tabela 38 apresentam a evolução das curvas de calor de hidratação e incremento de calor considerando o efeito Fíller verificado para o cimento CP IV M15 com adição de 15 % de metacaulim em relação ao cimento CP V-REF.

Figura 41 – Dados de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* – Análise do efeito Fíller

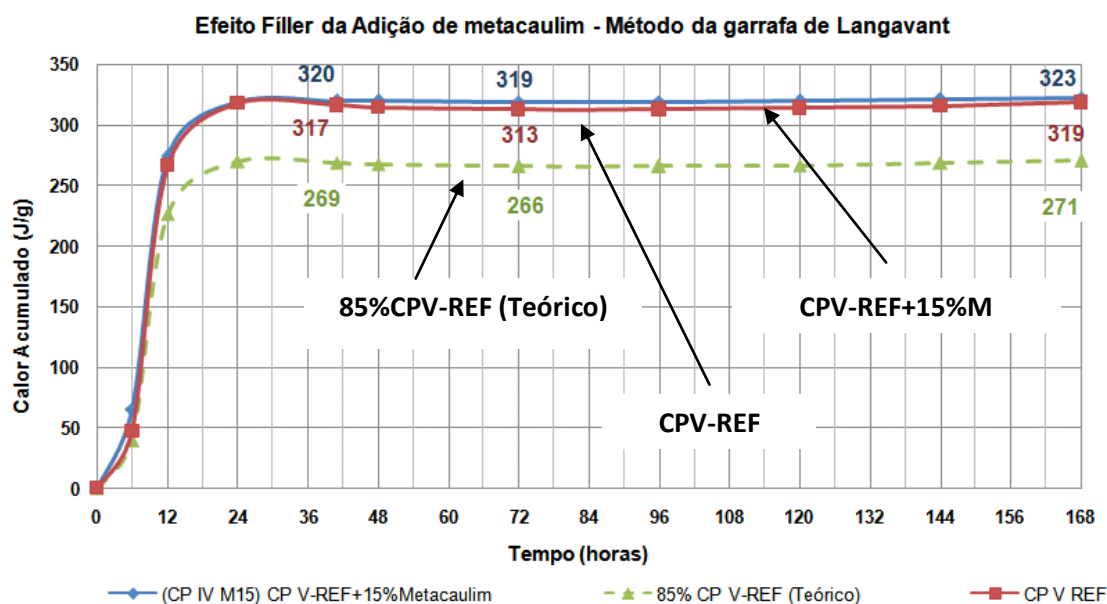


Tabela 37 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo método da garrafa de *Langavant* para os cimentos CP V-REF e CP IV M15

Idade (horas)	85% CP V-REF (Teórico) ⁽¹⁾	CP V-REF+15%M ⁽²⁾	Incremento de calor (J/g) ⁽³⁾	Aumento percentual (%) ⁽⁴⁾
6	40	66	26	39,0%
12	227	274	47	17,2%
24	270	320	49	15,4%
41	269	320	51	15,9%
48	268	320	52	16,3%
72	266	319	53	16,6%
96	266	319	53	16,6%
120	267	320	53	16,6%
144	269	321	52	16,3%
168	271	323	52	16,2%

Notas: (1) Calor de hidratação teórico normalizado para avaliação do efeito Fíller sendo considerado como 85% do calor acumulado determinado para o cimento CP V-REF;

(2) CP V-REF + 15% de metacaulim = CP IV M15;

(3) Incremento de calor resultante devido ao efeito Fíller [(Incremento de calor=CH CPV- REF+15%M – 85% CP V-REF (Teórico)];

(4) Aumento percentual do calor de hidratação pelo efeito Fíller.

Fonte: elaborado pelo autor

O calor verificado é maior quando há adição de metacaulim no sistema e, através da Figura 43, nota-se que há um aumento no grau de hidratação e velocidade das reações nas primeiras horas e relacionado ao período de aceleração das reações de hidratação. A presença do metacaulim no sistema propicia uma maior interação da água com o cimento devido à sua maior área específica

superficial e devido à sua alta reatividade atua com um indutor da reação. Nas primeiras 6 horas nota-se um aumento de 39% e, após este período o incremento de calor é de 16,3%, aproximadamente, ou seja, 52J/g.

8.4.2. Ensaio calorimétrico – Calorímetro semiadiabático – Método HeatBox

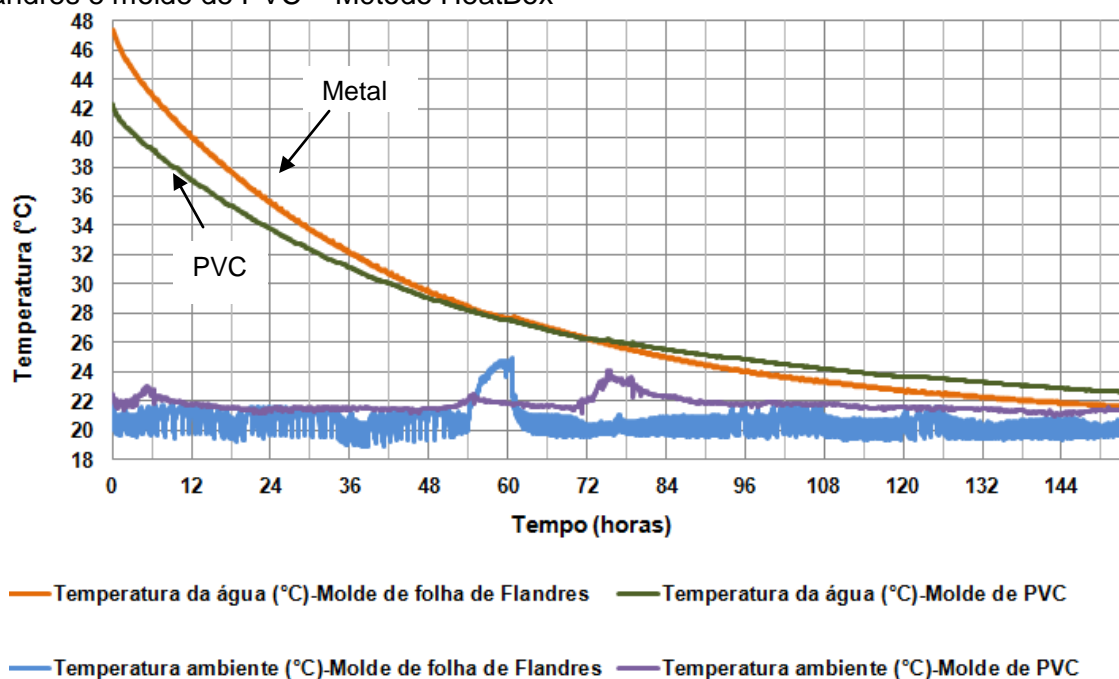
Os ensaios foram realizados para as argamassas confeccionadas no IPT com os cimentos CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V ARI no IPT seguindo a prática recomendada pelo fabricante do equipamento.

a) Estudo exploratório – Avaliação do tipo de molde: PVC x Folha de Flandres

Previamente ao início dos ensaios realizou-se a calibração do calorímetro considerando dois tipos de molde de materiais distintos, sendo um molde de policloreto de vinila (nomeado PVC) e outro molde confeccionado com lata de folha de flandres (nomeado Metal). Após o monitoramento da temperatura da água pré-aquecida utilizada para avaliação das perdas de calor pelo calorímetro para cada um dos moldes, o coeficiente de calibração foi calculado através do software HeatBox 2.00 e, posteriormente, este é utilizado para cálculo da evolução do calor de hidratação.

A Figura 42 mostra as curvas das temperaturas medidas na água pré-aquecida e colocada no interior do molde para cálculo do coeficiente de calibração do HeatBox.

Figura 42 – Curvas das temperaturas medidas durante a calibração do molde de folha de Flandres e molde de PVC – Método HeatBox



A partir dos dados de monitoramento da queda de temperatura da água é calculado o fator de calibração pelo *software* HeatBox, conforme consta da Tabela 38.

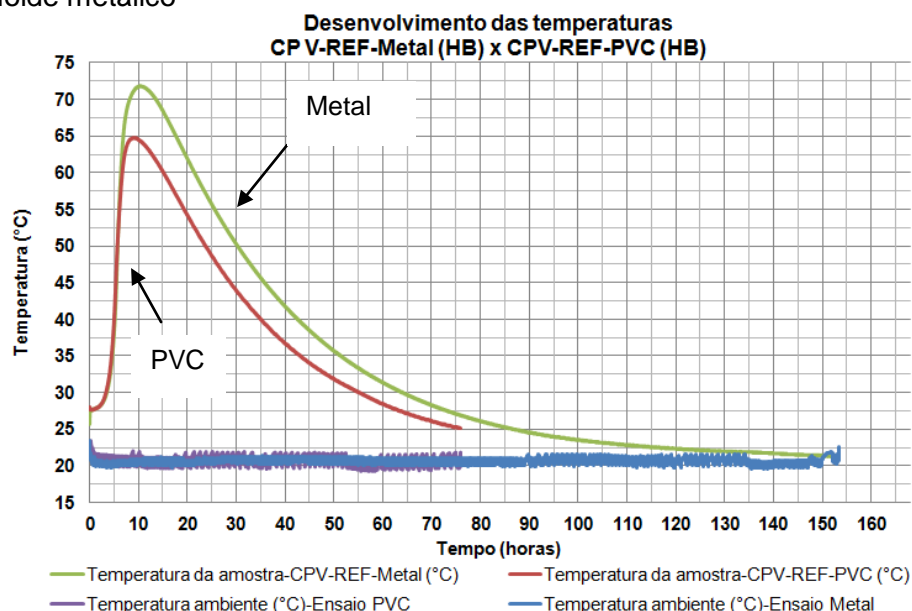
Tabela 38 – Características dos moldes de PVC e de metal utilizados para realização dos ensaios.

Tipo de molde	Dimensões (cm)		Temperatura da água aquecida (°C)	Massa da amostra de água, com o molde incluído (kg)	Fator de calibração ⁽¹⁾
	Diâmetro	Altura			
PVC	15	30	42,3	5,01	$2,234 \times 10^3$
Metal	15	30	47,4	5,35	$1,467 \times 10^3$

Nota: (1) Fator de calibração calculado automaticamente pelo *software* HeatBox 2.00

A Figura 43 mostra os resultados de monitoramento das temperaturas medidas para as duas amostras de argamassa com a utilização de cimento CP V-REF considerando a utilização dos dois tipos de molde.

Figura 43 – Desenvolvimento das temperaturas das amostras considerando o molde de PVC e o molde metálico



Para a determinação das curvas do calor de hidratação em função da maturidade através do software HeatBox 2.0 há necessidade do conhecimento da condutividade térmica da amostra, calor específico e energia de ativação aparente para a amostra que será estudada. O consumo de cimento foi determinado a partir do volume da amostra e massa específica de cada um dos materiais constituintes considerados na dosagem.

Como não foram realizadas as determinações do calor específico e condutividade térmica das amostras estudadas, adotou-se a condutividade como sendo a média ponderada de cada material constituinte nos traços com proporção em massa de 1:3:0,5 (cimento:areia:água). Os dados foram obtidos a partir de estudo realizado por Gambale (2010) e Furnas (1997) conforme mostra a Tabela 39.

Tabela 39 – Parâmetros adotados para cálculo de calor de hidratação pelo método HeatBox

Parâmetro	Cimento ⁽¹⁾	Areia Normal Brasileira ⁽²⁾	Água ⁽³⁾	Argamassa
Condutividade térmica (kJ/m.h.°C)	5,3	12,8	2,6	10,0
Calor específico (kJ/kg.°C)	0,67	0,95	4,19	1,07

Notas: Foi desprezado o efeito do aditivo para estimativa das propriedades térmicas.

(1) e (3) FURNAS (1997);

(2) GAMBALE (2010).

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 40 apresenta os dados utilizados para cálculo da evolução do calor de hidratação para todas as argamassas estudadas.

Tabela 40 – Parâmetros adotados para cálculo do calor de hidratação pelo método HeatBox

Massa específica (kg/m³)	Condutividade térmica (kJ/m.h.°C)	Calor específico (kJ/kg.°C)
2252	10,0	1,07

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir do monitoramento das temperaturas e do conhecimento prévio da massa da amostra no molde, consumo de cimento e massa específica da argamassa e energia de ativação é calculado o desenvolvimento do calor de hidratação. Para os cálculos iniciais e para avaliação da influência do tipo de molde adotou-se o valor de energia de ativação aparente de 33,5 J/mol como dependente da temperatura de cura do concreto em um intervalo de -10°C até 80°C para temperatura de referência de 20°C (Freiesleben, Pedersen; 1985). O método de Arrhenius produz um índice de maturidade em termos de uma "idade equivalente", que representa o tempo de cura equivalente, a uma temperatura de referência, necessária para produzir uma maturidade igual à alcançada durante um período de cura a temperaturas diferentes da temperatura de referência.

Tabela 41 – Dados de ensaio do calorímetro HeatBox adotando molde de PVC e molde de metal

Parâmetro	Massa da amostra (kg)	Temperatura da amostra fresca (°C)	Temperatura máxima medida (°C)	$\Delta T^{(2)}$ (°C)	Tempo de ensaio ⁽¹⁾ (minutos)
CP V REF (HB)	11,520	27	71,8	44,8	20,5
CP V REF-PVC (HB)	8,875	28	64,8	36,8	25,0

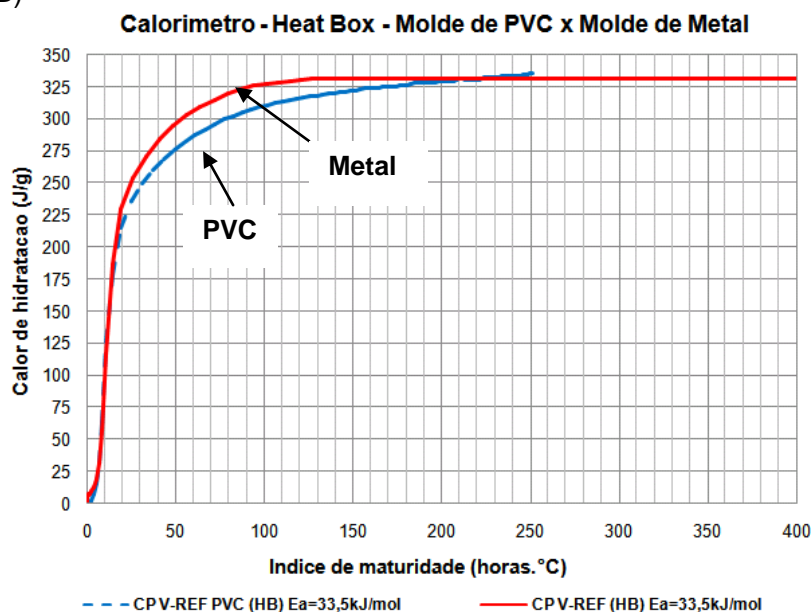
Notas: (1) Tempo entre a adição da água até o fechamento do calorímetro HeatBox.

(2) Diferença entre a temperatura da amostra fresca e a máxima temperatura atingida pela amostra no calorímetro.

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 44 mostra as curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade calculado através do software HeatBox versão 2.00.

Figura 44 – Curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade (HB)



A partir dos resultados verificou-se que o tipo de molde não interfere significativamente no desenvolvimento do calor de hidratação acumulado desde que seja realizada a sua calibração prévia à realização do ensaio. A temperatura atingida pela amostra contida no molde de PVC foi mais baixa porque havia menor quantidade de amostra neste recipiente e, portanto, menor quantidade de cimento que resultou em menor calor de hidratação para o molde de PVC entre o índice de maturidade de 20 h.°C e 200 h.°C.

Considerando-se estes resultados adotou-se para os demais estudos o molde de folha de flandres.

b) Estudo das argamassas

Os ensaios foram realizados para as argamassas confeccionadas no IPT com os cimentos CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V ARI no IPT.

Para os ensaios adotou-se o molde metálico de folha de Flandres e, após o monitoramento da temperatura de cada uma das amostras e considerando o coeficiente de calibração adotado para este molde foi calculado o calor de hidratação através do *software* HeatBox 2.00 em função do índice ou fator de maturidade.

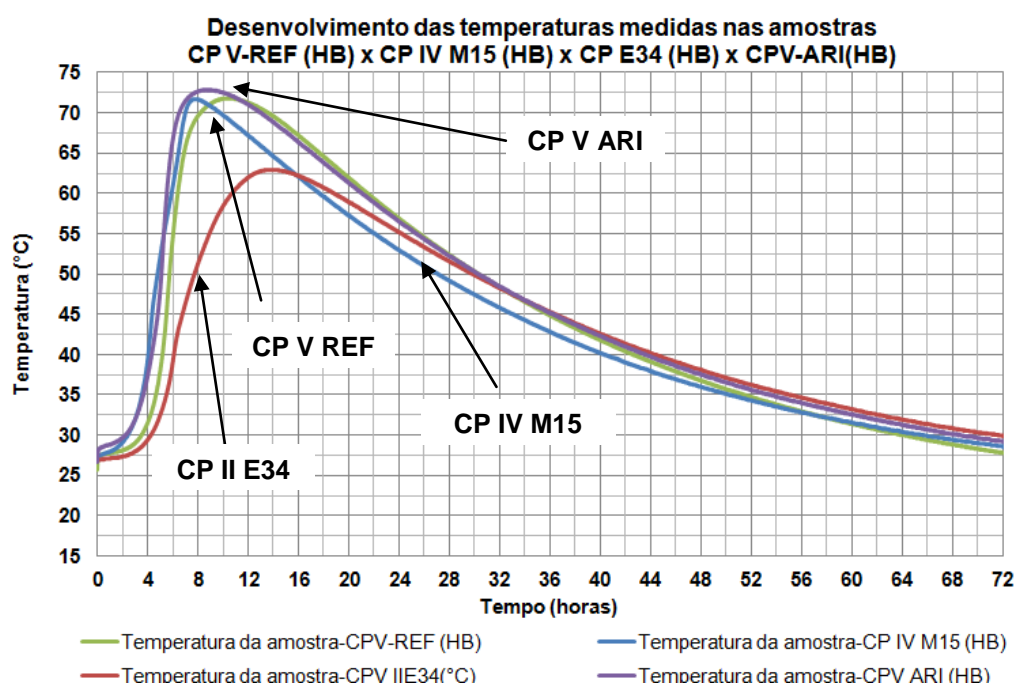
Tabela 42 – Dados de ensaio do calorímetro HeatBox adotando molde de metal para as amostras de cimento CP V REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V ARI.

Parâmetro	Massa da amostra (kg)	Temperatura da amostra fresca (°C)	Temperatura máxima medida (°C)	$\Delta T^{(2)}$ (°C)
CP V REF (HB)	11,520	25,7	71,8	46,1
CP IV M15 (HB)	11,262	27,3	71,7	44,4
CP II E34 (HB)	11,456	26,7	63,0	36,3
CP V ARI (HB)	11,113	26,6	72,8	46,2

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 45 mostra as curvas de desenvolvimento das temperaturas medidas nas amostras ensaiadas.

Figura 45 – Curvas de desenvolvimento das temperaturas para as amostras de cimento: CP V-REF (HB), CP IV M15 (HB), CP II E34 (HB) e CP V-ARI (HB) no calorímetro HeatBox.

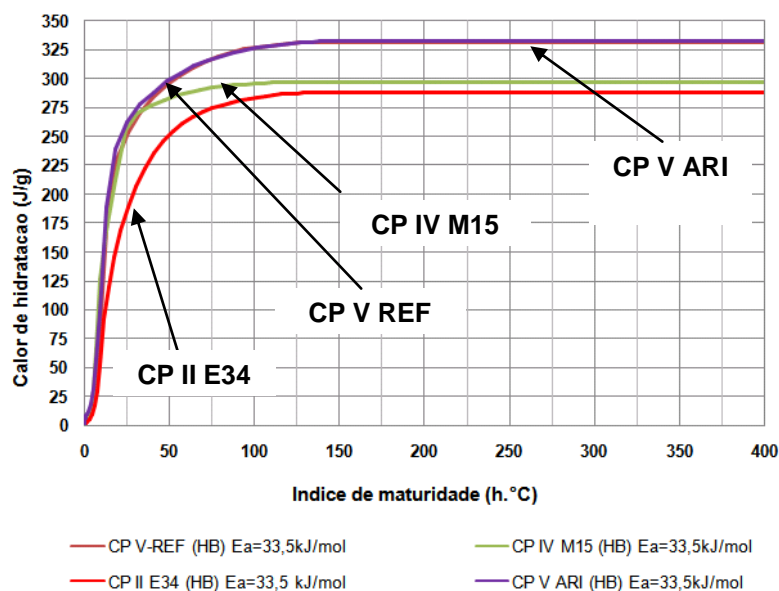


Nota-se que a amostra CP V-REF (HB) e CP IV M15 (HB) apresentaram temperatura máxima aproximada no calorímetro de 72°C, enquanto que a amostra CP V ARI apresentou temperatura máxima um pouco superior, ou seja, 72,8°C. A amostra CP II E34 apresentou menor temperatura máxima de 63°C porque possui menor quantidade de clínquer (teor de 66 %) em sua composição, em relação às outras amostras ensaiadas e sem adição de escória de alto forno.

A partir das determinações das temperaturas foi realizado o cálculo do desenvolvimento do calor de hidratação considerando-se o valor de energia de

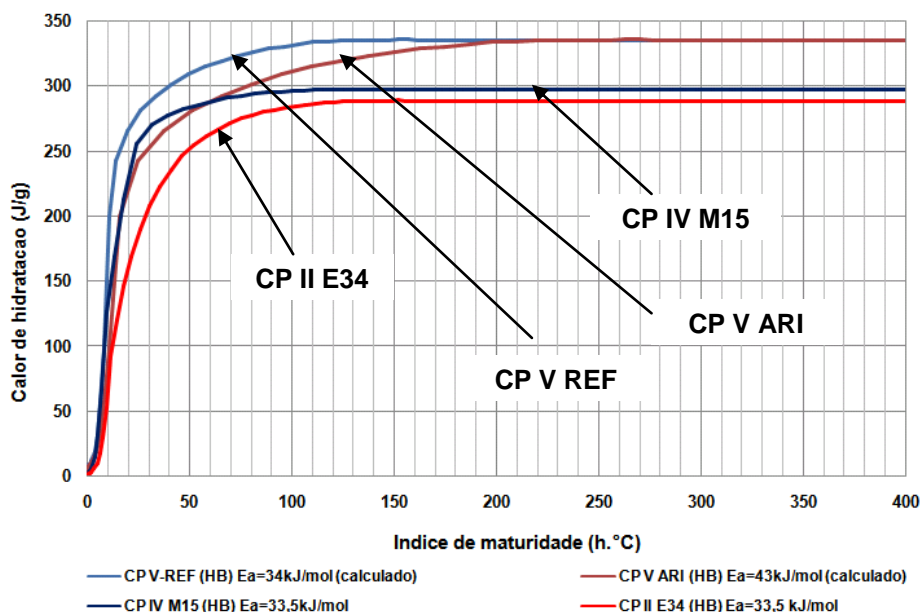
ativação aparente de $E_a=33,5$ kJ/mol recomendados por Freiesleben e Pedersen (1985) para os cimentos CP V-REF (HB), CP IV M15 (HB), CP II E34 (HB) e CP V ARI (HB)

Figura 46 – Curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade para as amostras de cimento: CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V-ARI e $E_a=33,5$ kJ/mol no calorímetro HeatBox.



A partir das determinações das temperaturas pelo HeatBox foi realizado o cálculo do desenvolvimento do calor de hidratação considerando $E_a=43$ kJ/mol para o CP V ARI (HB) e $E_a=34$ kJ/mol para o cimento CP V-REF (HB) e obtidos a partir de dados de calorimetria isotérmica realizada para estes dois cimentos e conforme consta do estudo exploratório no capítulo 7.3.3.

Figura 47 – Curvas de desenvolvimento do calor de hidratação em função do índice de maturidade para as amostras de cimento: CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V-ARI



A Tabela 43 apresenta um resumo dos valores máximos de calor de hidratação acumulado calculados considerando os diferentes valores de energia de ativação aparente.

Tabela 43 – Dados de calor de hidratação total acumulado para as amostras de cimento CP V-REF (HB), CP IV M15 (HB), CP II E34 (HB) e CP V ARI (HB). (Elaborado pelo autor)

Parâmetro	Calor de hidratação (J/g)			
	Freiesleben, Pedersen (1985) ⁽¹⁾	Calorimetria isotérmica (ASTM 1074:2011 modificada) ⁽²⁾		ASTM 1074:2011 ⁽³⁾
		$E_a=33,5\text{ kJ/mol}$	$E_a=43\text{ kJ/mol}$	
				$E_a=40\text{ kJ/mol}$
CP V REF (HB)	335	n.d.	331	332
CP IV M15 (HB)	294	n.d.	n.d.	297
CP II E34 (HB)	292	n.d.	n.d.	287
CP V ARI (HB)	332	334	n.d.	332

Notas: n.d. = não determinado.

(1) Dados de energia de ativação aparente obtidos a partir da literatura para cimento (FREIESLEBEN, PEDERSEN, 1985)

(2) Dados de energia de ativação aparente calculados a partir de dados de ensaios em calorímetro isotérmico com base na ASTM 1074:2011 modificada.

(3) Dado de energia de ativação aparente recomendado pela ASTM 1074:2011 para cimento tipo 1 americano e adotado para avaliação do calor de hidratação.

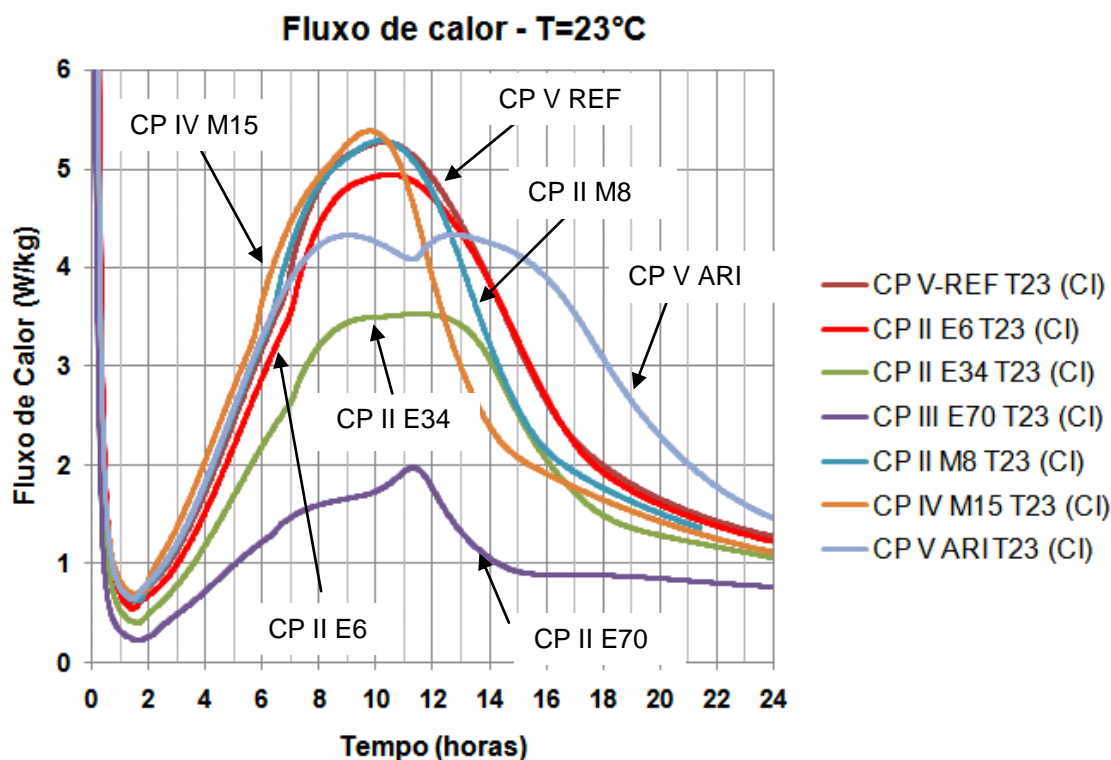
Fonte: Elaborado pelo autor

8.4.3. Ensaio calorimétricos – Calorímetro isotérmico ou de condução

Os ensaios foram realizados para pastas confeccionadas no IPT com os cimentos CP V-REF, CP II E34, CP II E6, CP III E70, CP II M8, CPIV M15 e CP V ARI fixando-se as temperaturas de ensaios em 23°C, 44°C e 65°C no IPT.

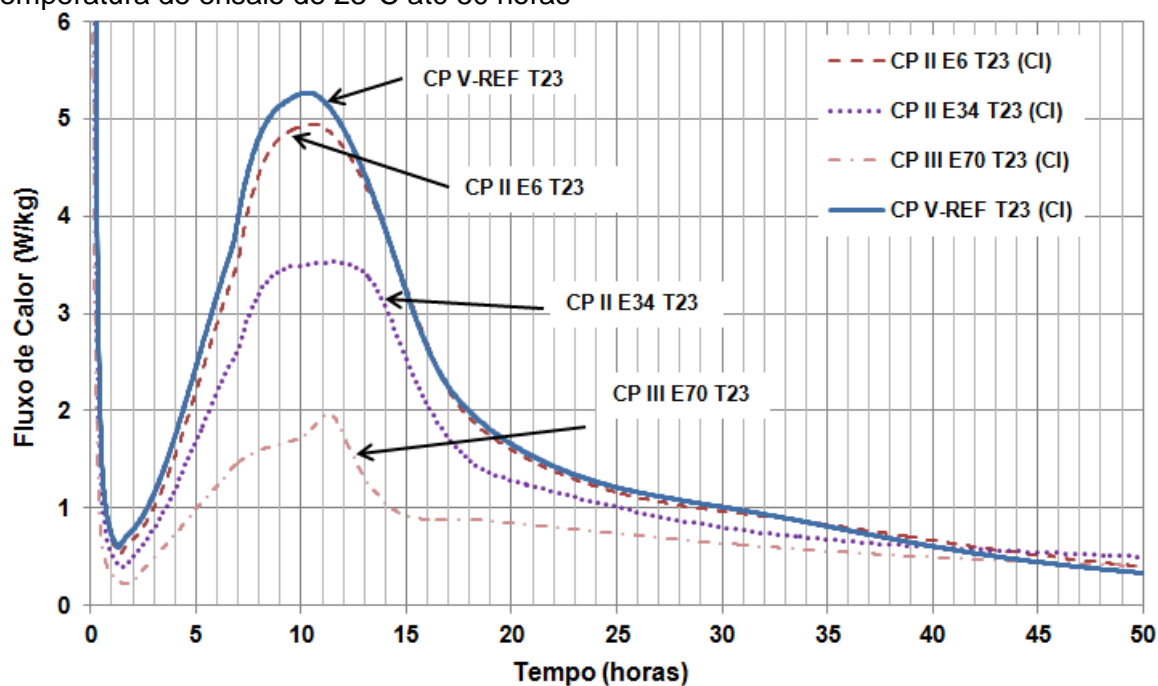
A Figura 48 mostra as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento com recorte em 24h de ensaios, embora tenham sido executados durante 72h, para favorecer a visualização dos distintos comportamentos desses materiais, mais significativos nas primeiras horas de hidratação.

Figura 48 – Curvas de fluxo de calor obtidas por calorimetria isotérmica até 24 horas para os cimentos CP V-REF (CI), CP II E34 (CI), CP II E6 (CI), CP III E70 (CI), CP II M8 (CI), CPIV M15 (CI), CP V ARI (CI) – Temperatura de ensaio de 23°C



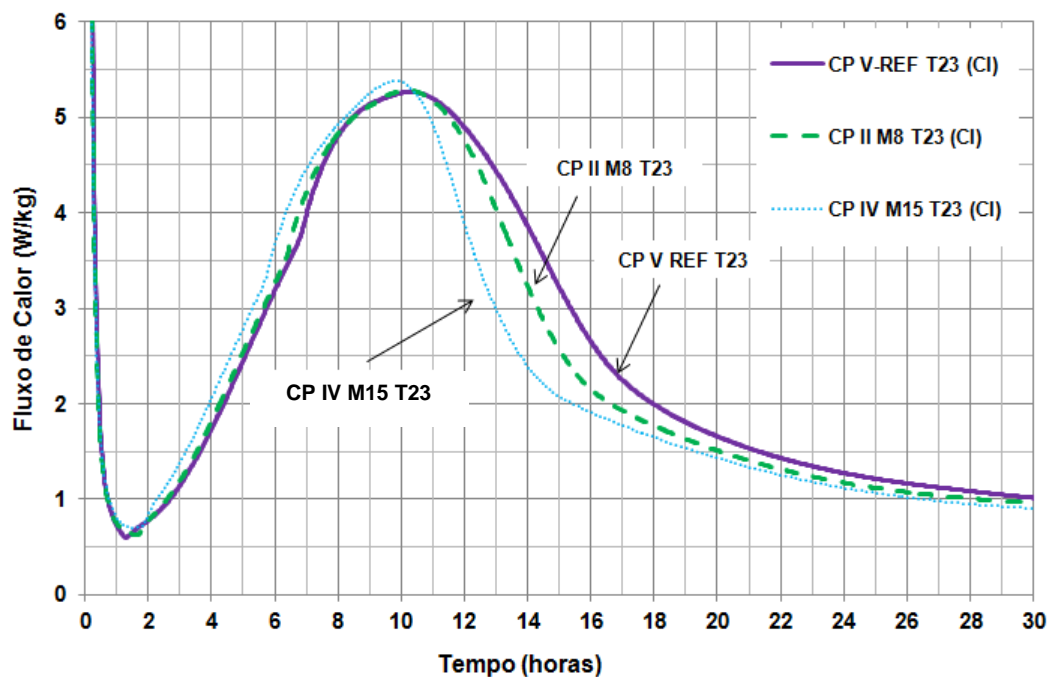
A Figura 49 mostra as curvas de fluxo de calor para os cimentos compostos com escória de alto forno e obtidas por calorimetria isotérmica a 23°C.

Figura 49 – Curva de fluxo de calor – Cimento composto com escória de alto forno - Temperatura de ensaio de 23°C até 50 horas



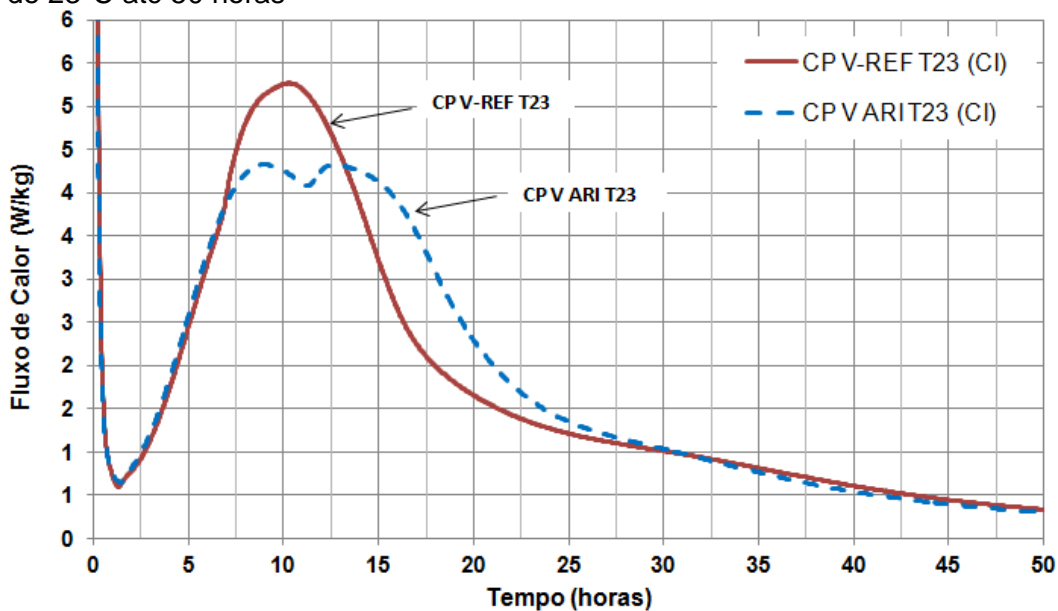
A Figura 50 mostra as curvas de fluxo de calor para os cimentos composto com metacaulim e obtidas por calorimetria isotérmica a 23°C.

Figura 50 – Curva de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim - Temperatura de ensaio de 23°C até 30 horas



A Figura 51 mostra as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento CP V-REF e CP V ARI, obtidas por calorimetria isotérmica de 23°C.

Figura 51 – Curvas de fluxo de calor – Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperatura de ensaio de 23°C até 50 horas



A Figura 52 e Figura 53 mostram as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento CP V-REF e CP IV M15 em pasta e argamassa obtidas por calorimetria isotérmica de 23°C.

Figura 52 – Curvas de fluxo de calor – Pasta x Argamassa - Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperatura de ensaio de 23°C até 40 horas

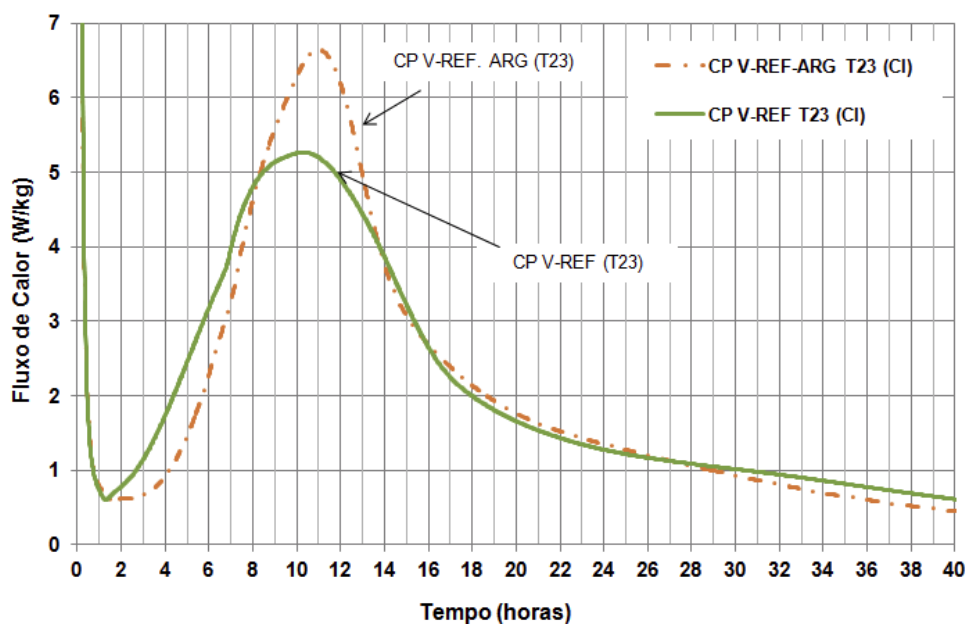
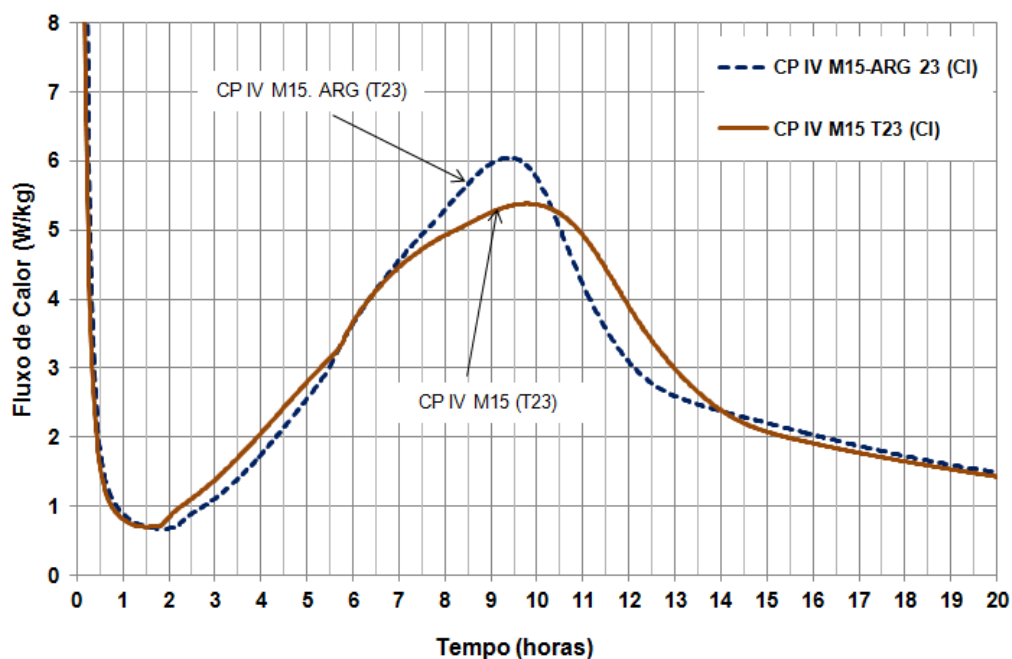


Figura 53 – Curvas de fluxo de calor – Pasta x Argamassa - Cimento CP IV M15 x CP IV M15.ARG - Temperatura de ensaio de 23°C até 20 horas



A Figura 55 e Figura 54 mostram as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento composto com adição de 8% e 15% de metacaulim, respectivamente, obtidas por calorimetria isotérmica de 23°C.

Figura 54 – Taxa de liberação de calor da pasta de cimento CP V-REF T23(CI) e da pasta com 92% de cimento CP V-REF e 8% de metacaulim até 36 horas – Efeito Fíller

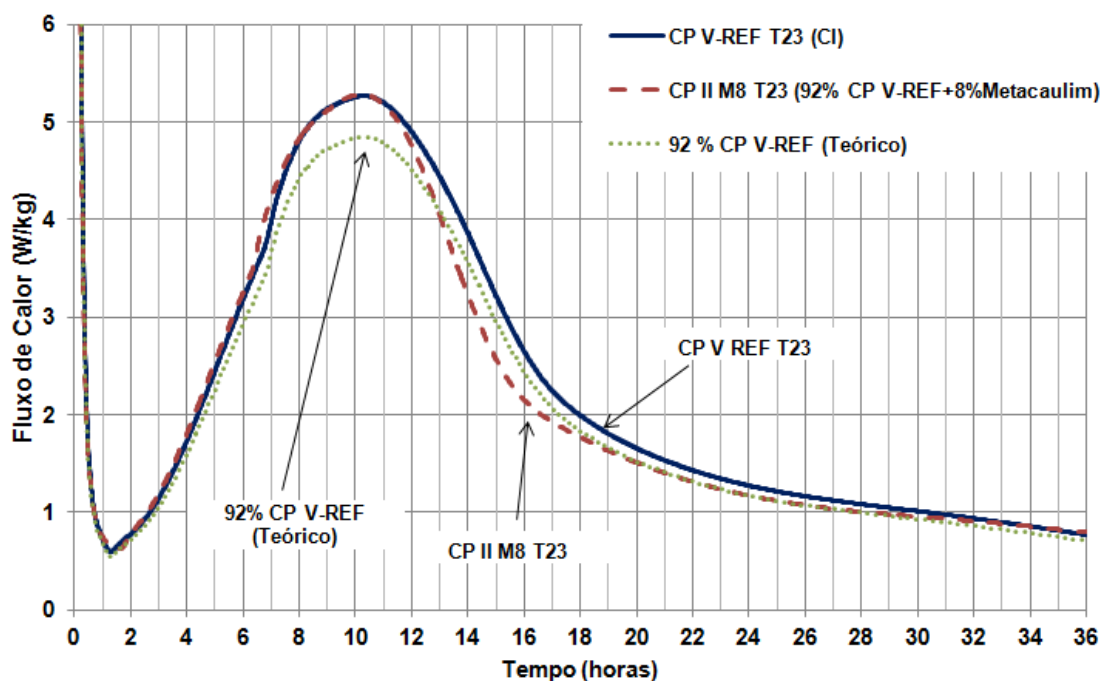
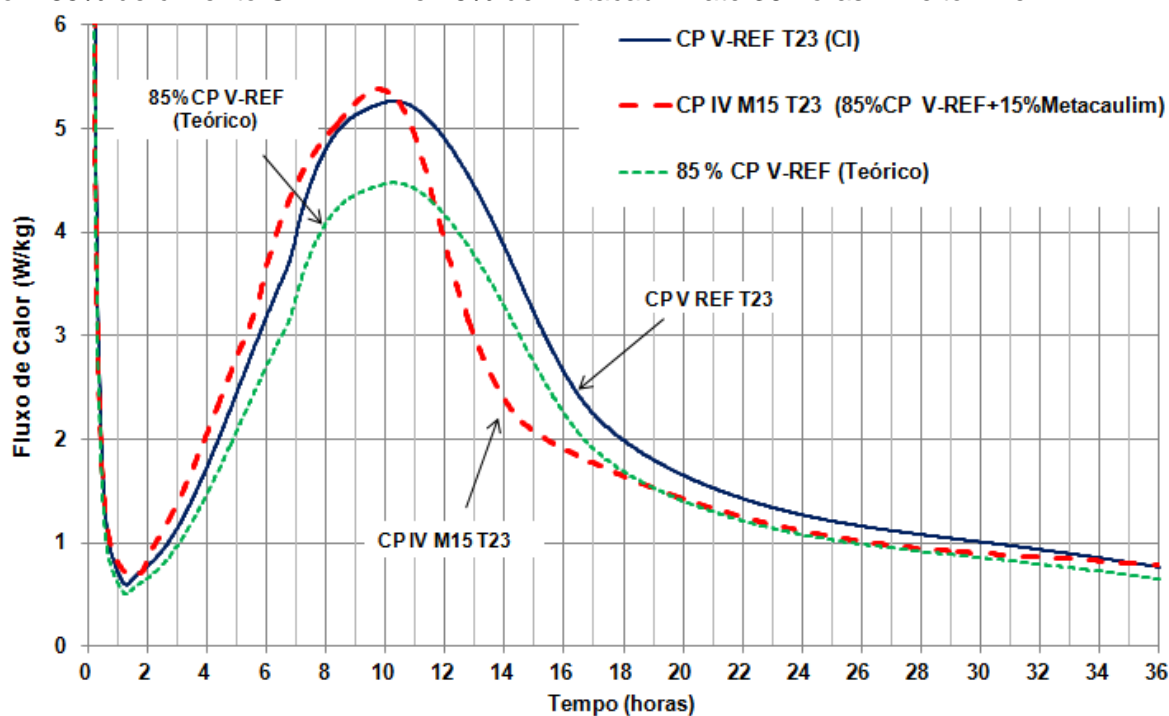


Figura 55 – Taxa de liberação de calor da pasta de cimento CP V-REF T23(CI) e da pasta com 85% de cimento CP V-REF e 15% de metacaulim até 36 horas– Efeito Filler



A partir das curvas de fluxo de calor obtidas para as amostras de cimento estudadas verificou-se que:

- Os cimentos com adição de escória de alto forno apresentam comumente um perfil com dois picos de aceleração quase superpostos, onde o primeiro pico refere-se à hidratação do clínquer (especificamente da fase C_3S) e o segundo à escória de alto forno, por ser de hidratação mais lenta em função da mineralogia desta adição mineral, com diâmetro de partículas maiores quando comparados com as partículas de cimento CP V-REF. A partir das curvas verificou-se a evidência da presença do segundo pico relacionado a escória de alto forno e que quanto maior o seu teor menor é a taxa de aceleração da reação.
- As curvas relacionadas às amostras de cimento CP II M8 e CP IV M15 com adição de 8% e 15% de metacaulim, respectivamente, apresentam maior aceleração inicial quando comparado com as curvas obtidas para o cimento CP V-REF devido ao efeito de nucleação, ou

seja, o metacaulim atua como um indutor da reação, com efeito nucleador da reação. A partir das curvas verifica-se que a adição de 15% de metacaulim resulta em maior aceleração inicial em relação à adição de 8% de metacaulim. O tempo de indução diminui com a adição de metacaulim em até 15% em relação ao cimento de referência. Com a adição do teor de metacaulim verifica-se um aumento na área superficial do cimento composto e que facilita a evolução do calor de hidratação, comparando-se com o CP V-REF, já que a evolução do calor de hidratação depende do diâmetro das partículas.

- A curva de fluxo de calor para o cimento CP V ARI apresentou dois picos, onde o segundo pico na curva é típico da escória, mas pode ter relação com o teor de SO_3 . De fato, pelo DRX o CP V-REF tem 3,9% de bassanita e o CP V-ARI tem 7,6% de bassanita e, também pode ter relação com alguma adição subordinada, não identificada pelos ensaios de caracterização. No teste qualitativo não foi detectado sulfeto em sua composição. O tempo de indução e a taxa de aceleração da reação são praticamente idênticos para o cimento CP V-REF e CP V ARI. O pico de aceleração-desaceleração é maior para o cimento CP V-REF e a taxa de desaceleração é maior para o cimento CP V-REF, o que sugere diferença na composição do material.

A Figura 56 e Figura 57 mostram as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento CP V-REF e CP V ARI obtidas por calorimetria isotérmica com temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 56 – Curvas de fluxo de calor – Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 14 horas

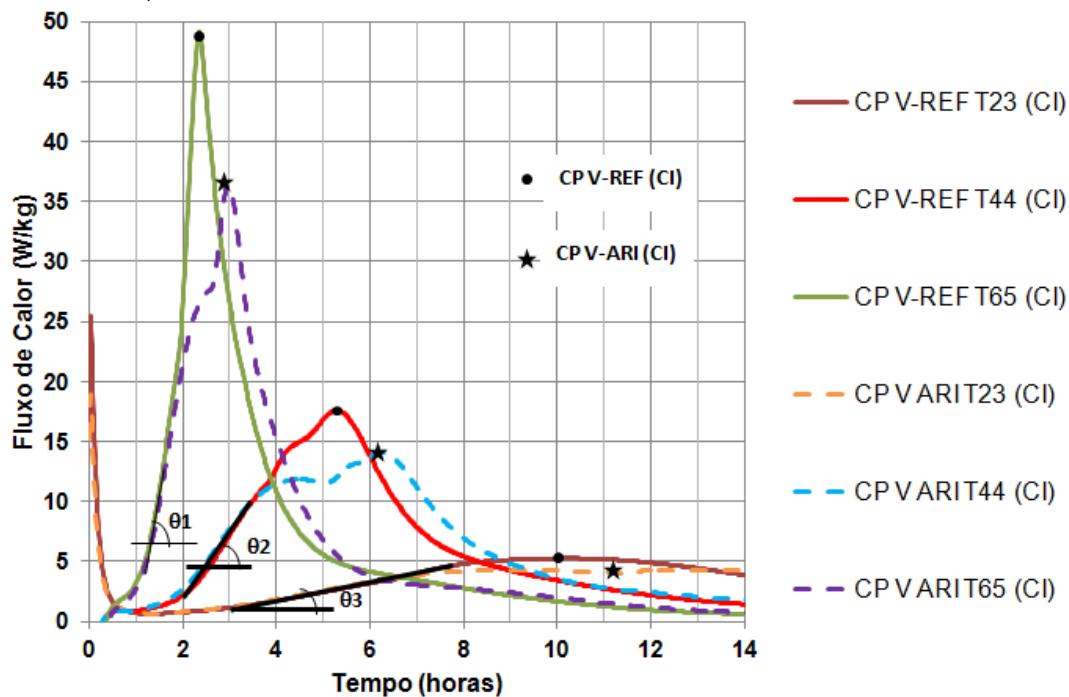
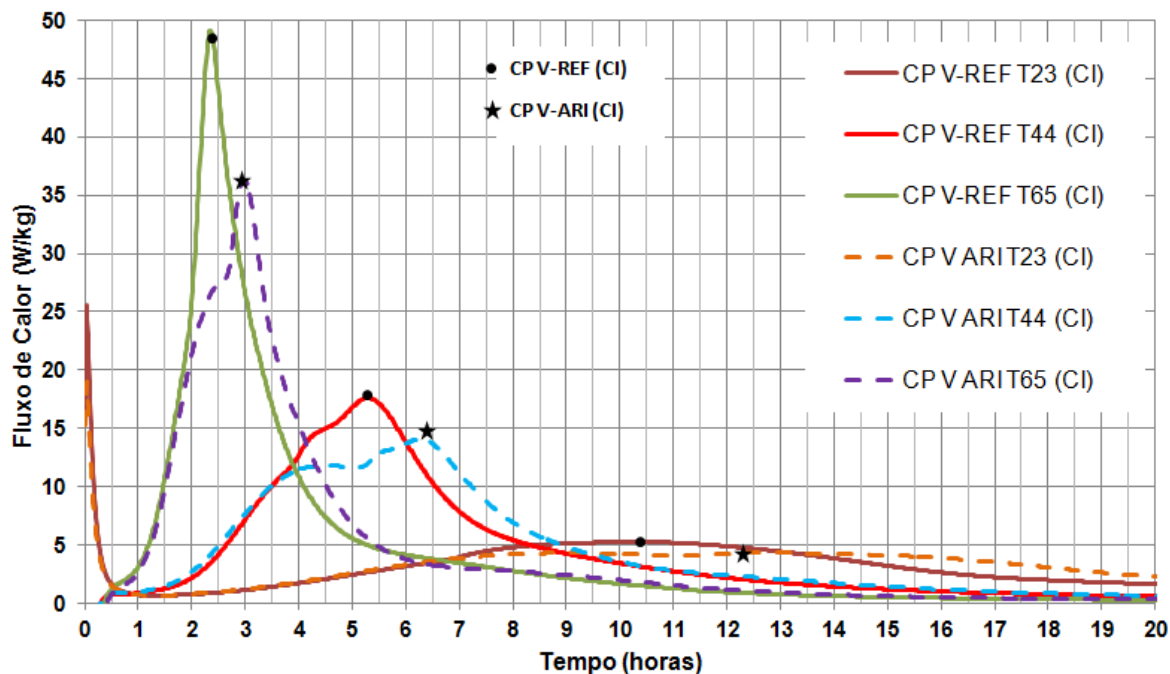


Figura 57 – Curvas de fluxo de calor – Cimento CP V-REF x CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas



A Figura 58, Figura 59 e Figura 60 mostram as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento composto com escória de alto forno obtidas por calorimetria isotérmica com temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 58 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 6% de escória de alto forno (CP II E6) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas

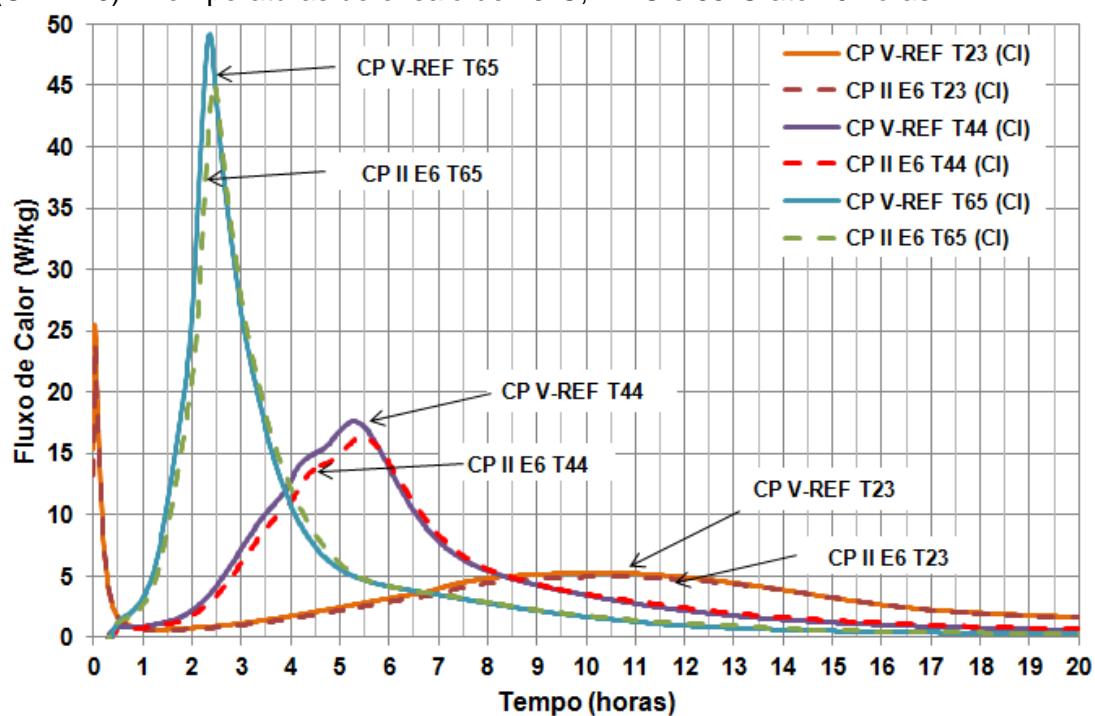


Figura 59 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 34% de escória de alto forno (CP II E34) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas

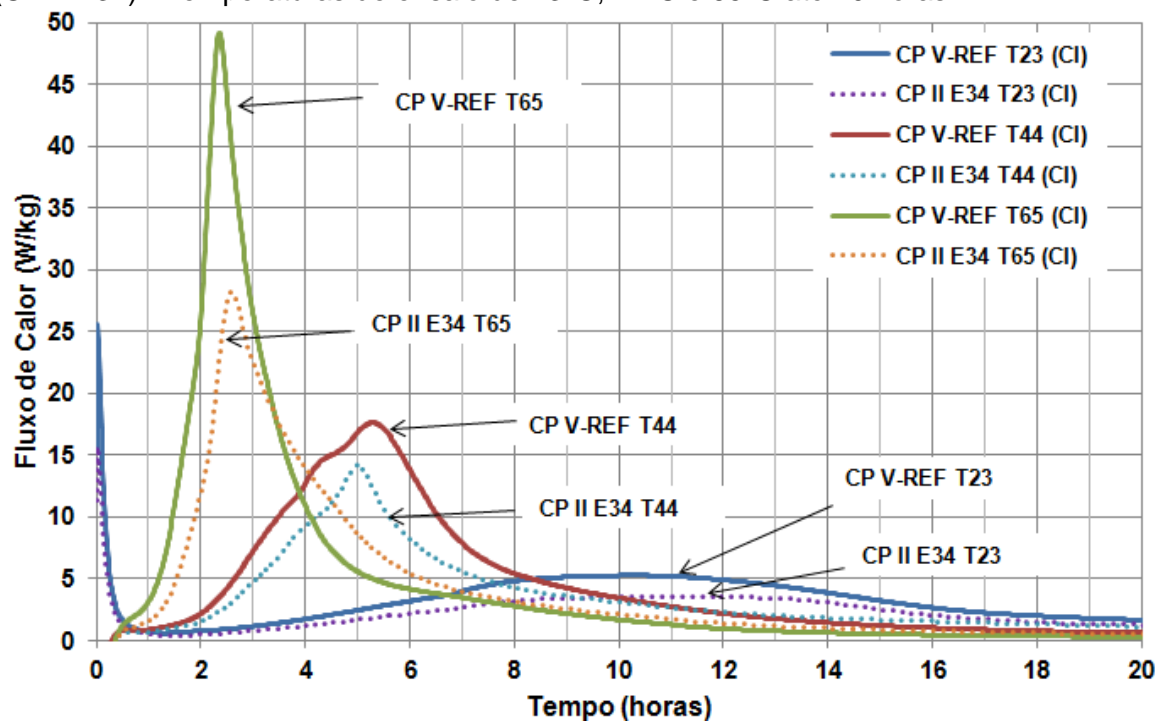
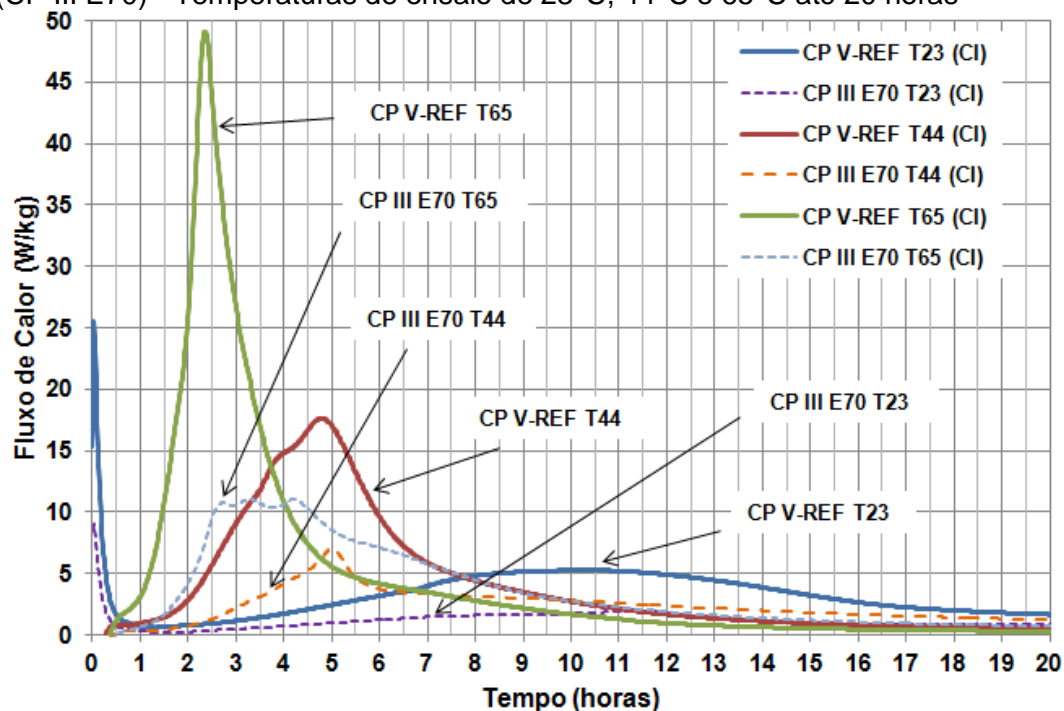


Figura 60 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 70% de escória de alto forno (CP III E70) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas



A Figura 61 e Figura 62 mostram as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento composto com escória de alto forno obtidas por calorimetria isotérmica com temperaturas de ensaio de 44°C e 65°C.

Figura 61 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 44°C até 20 horas

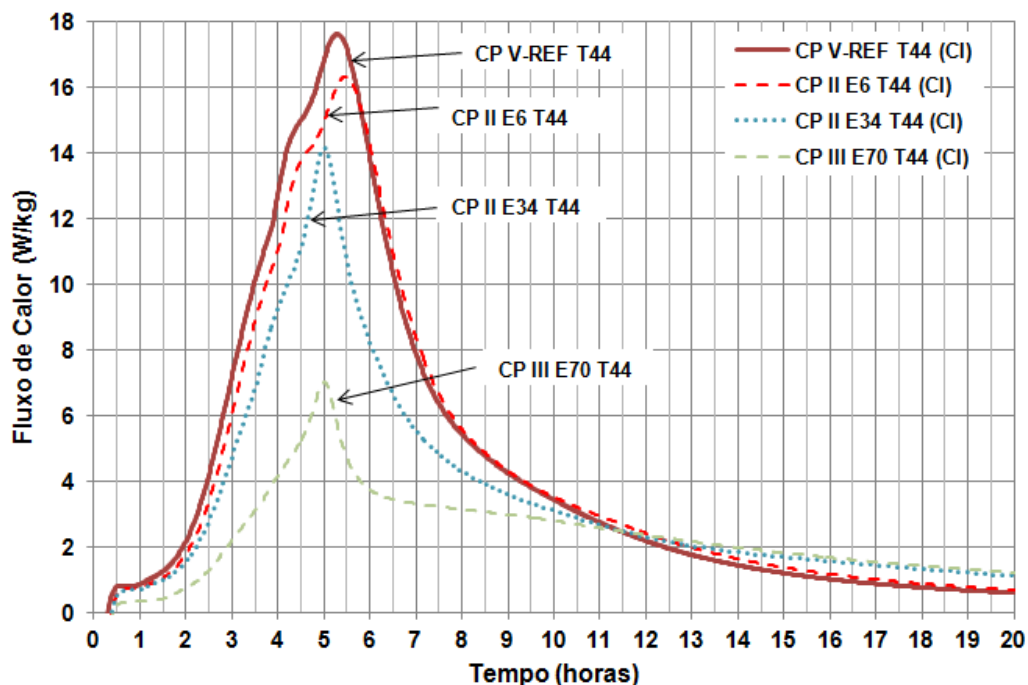
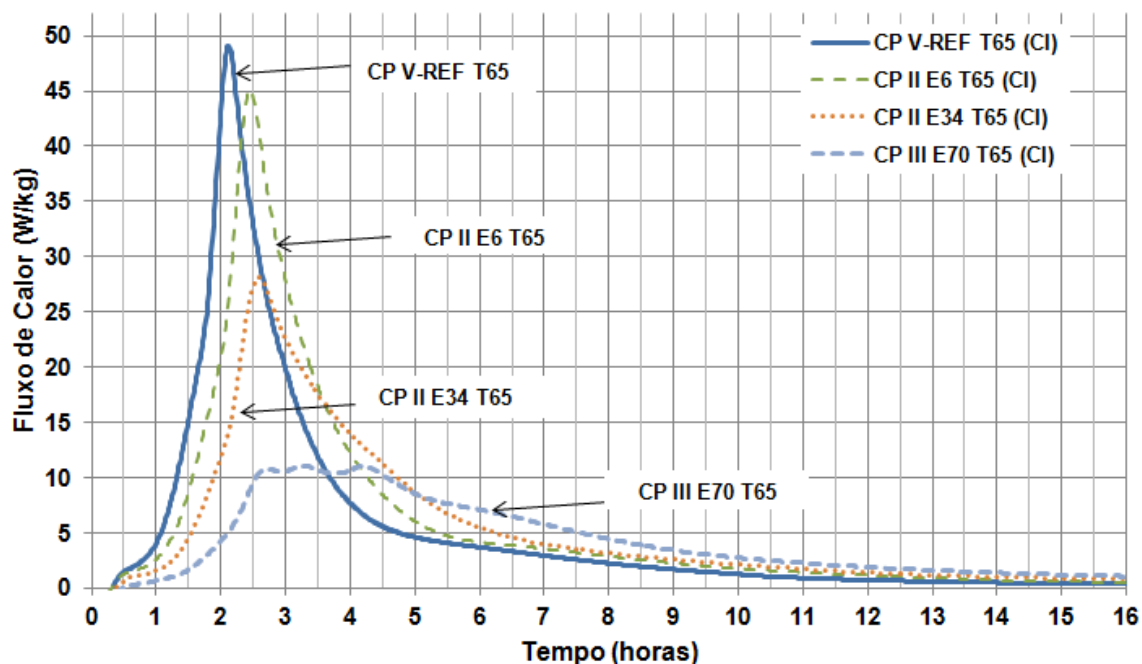


Figura 62 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 65°C até 16 horas



A Figura 63 mostra as curvas de fluxo de calor para as amostras de cimento composto com metacaulim obtidas por calorimetria isotérmica com temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 63 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 8% de metacaulim (CP II M8) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas

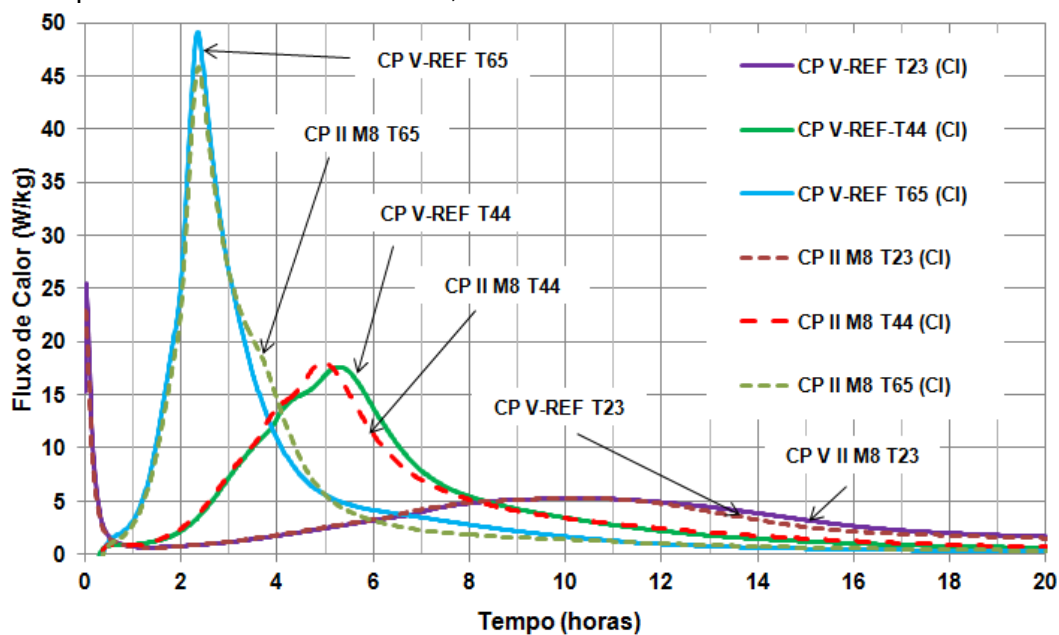


Figura 64 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com 15% de metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas

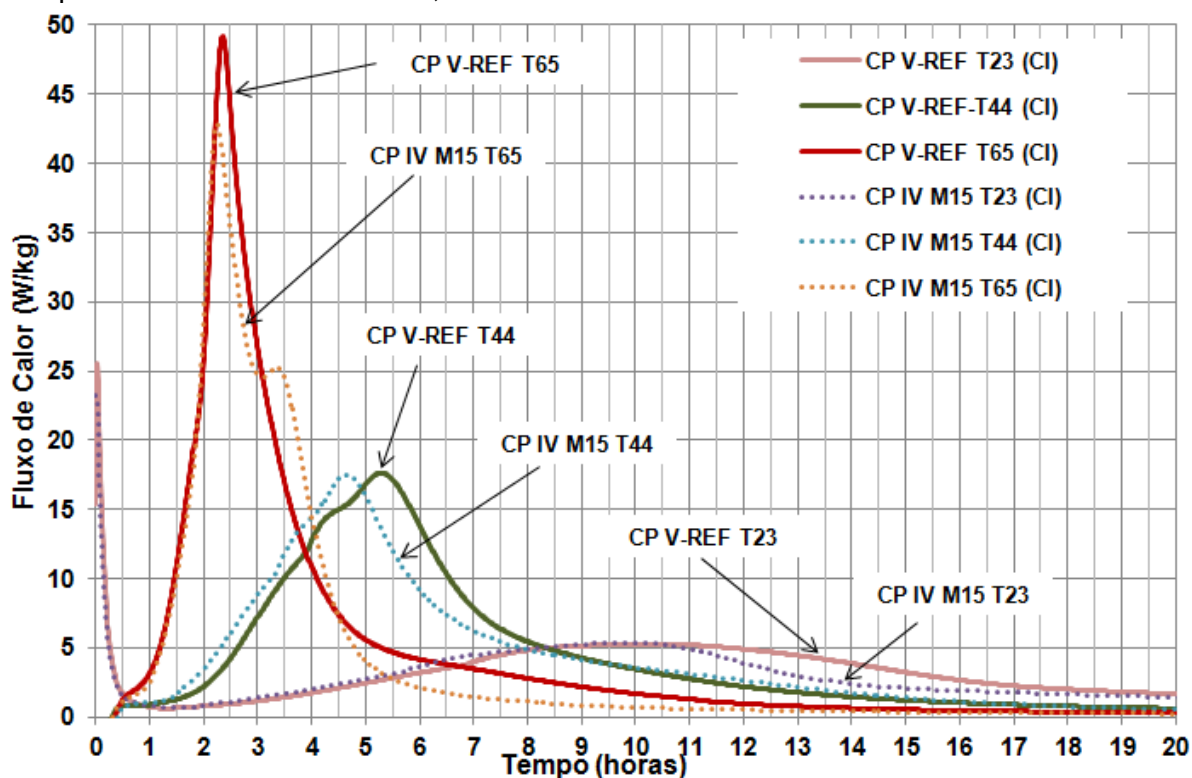


Figura 65 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim - Temperatura de ensaio de 44°C até 40 horas

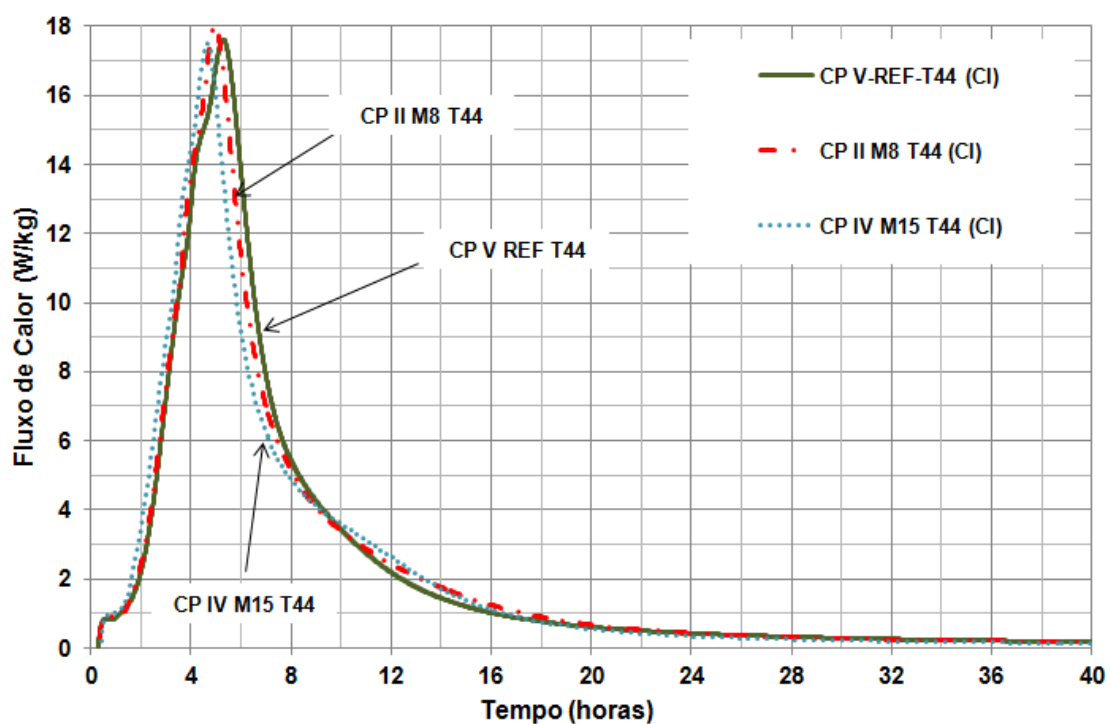


Figura 66 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim - Temperatura de ensaio de 65°C até 12 horas

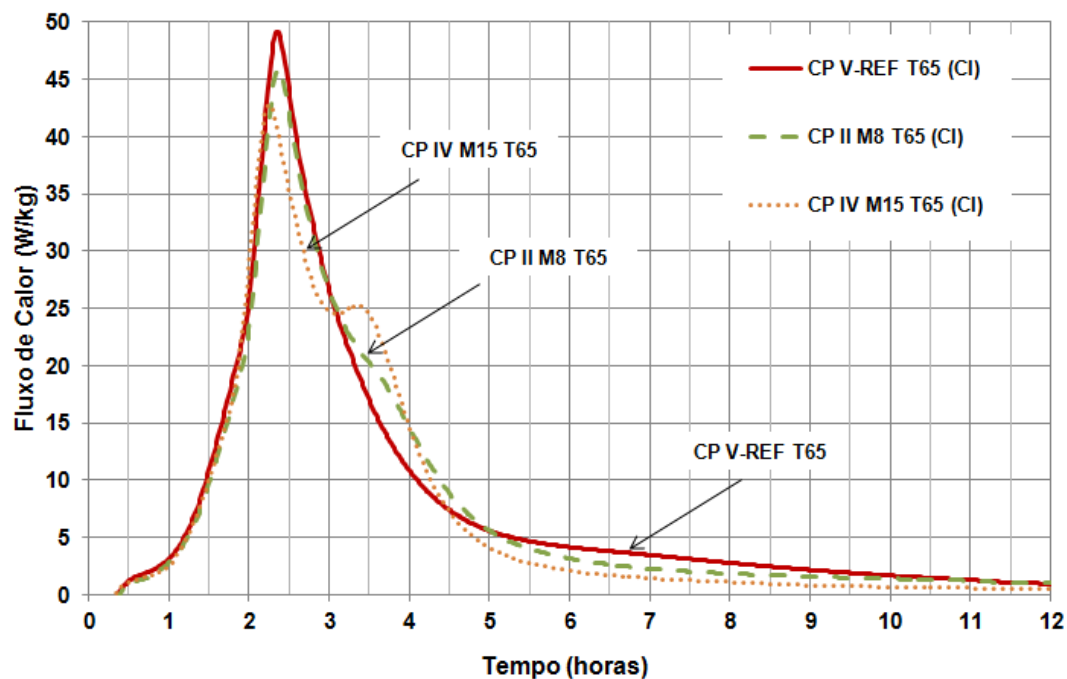


Figura 67 – Curvas de fluxo de calor – Cimento referência e sem adição - pasta x argamassa - Temperaturas de ensaio 23°C, 44°C e 65°C até 20 horas

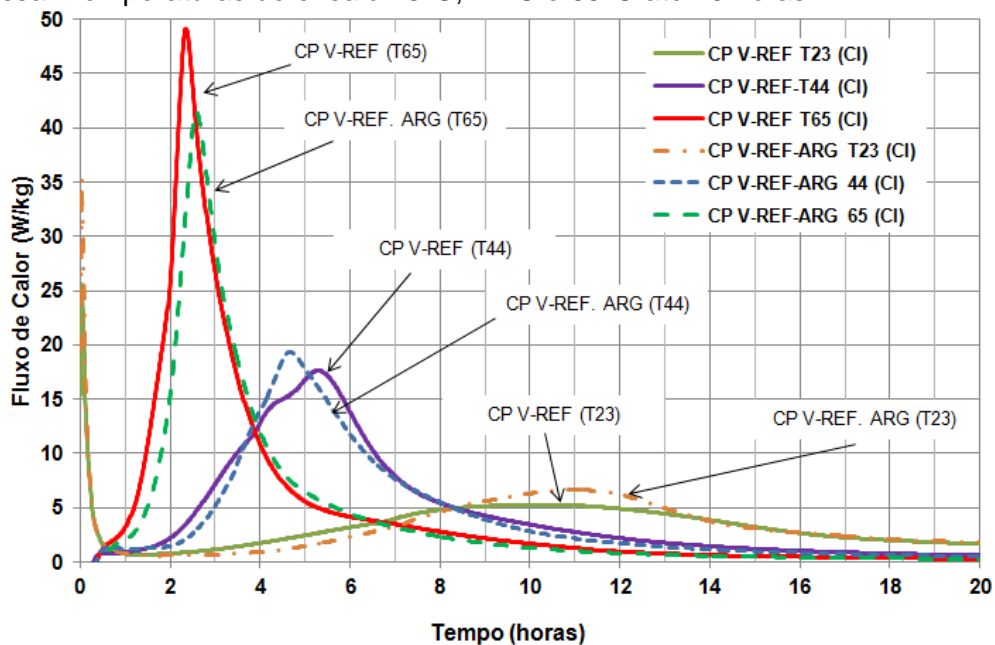
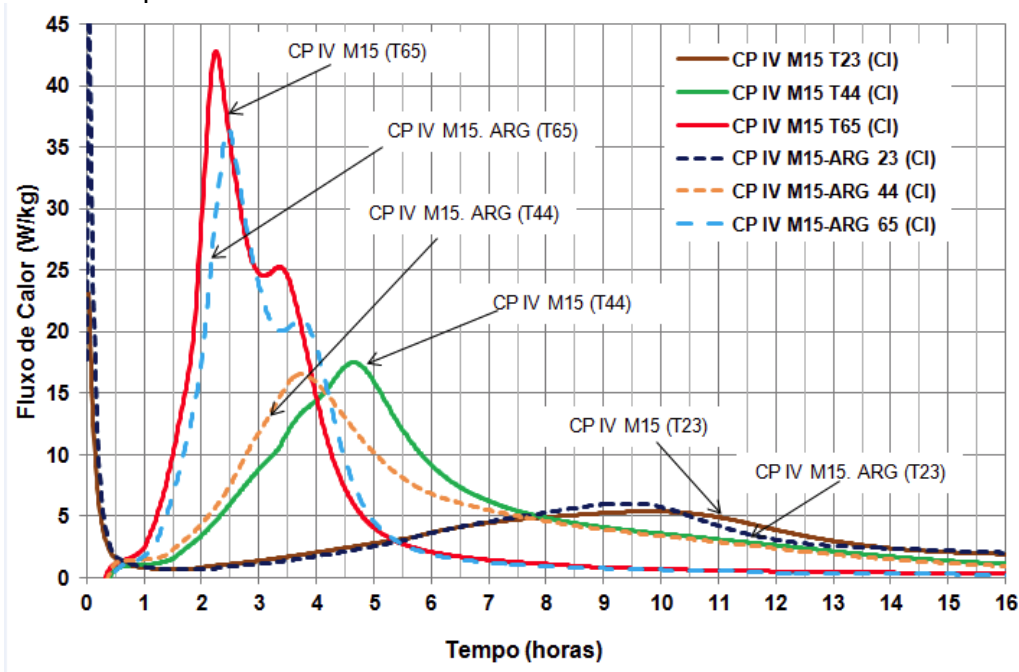


Figura 68 – Curvas de fluxo de calor – Cimento composto com metacaulim – pasta x argamassa - Temperaturas de ensaio de 65°C até 16 horas



A partir das curvas de fluxo de calor da Figura 56 e Figura 57 para os cimentos CP V-REF e CP V ARI, Figura 58, Figura 59, Figura 60, Figura 61 e Figura 62 para os cimentos compostos com escória e Figura 63, Figura 64, Figura 65 e Figura 66 para os cimentos compostos com metacaulim verifica-se que a temperatura em que as reações de hidratação ocorrem tem influencia direta na cinética da reação. Com o aumento da temperatura de ensaio ocorre aceleração da hidratação, fenômeno comprovado pelo deslocamento da curva para a direita ao se comparar gráficos dos mesmos tipos de cimentos ensaiados a 23°C, 44°C e 65°C.

Para os ensaios realizados com temperatura de 44°C o tempo de indução é menor quando comparado com os ensaios realizados na temperatura de 23°C e para a temperatura de ensaio de 65°C verifica-se que o período de indução praticamente desaparece, uma vez que as reações iniciam-se em menor tempo conforme verificado para as curvas de fluxo de calor.

A partir das curvas verificou-se que quanto maior o teor de escória de alto forno menor é a taxa de aceleração da reação e menor é o seu fluxo de calor (Figura 61 e Figura 62).

A partir do coeficiente angular da reta de melhor ajuste durante o período de aceleração e a partir do fim da indução pode-se avaliar a taxa de reação para cada uma das temperaturas de ensaio onde quanto maior for o ângulo θ indicado na

Figura 56 maior será a velocidade de reação. Dependendo do tipo de ajuste realizado pode-se verificar que este ângulo pode variar dependendo do trecho a ser analisado como ocorre nas reações de hidratação de cimentos compostos. Estas taxas de velocidade de reação podem ser usadas para estimar a energia de ativação aparente através da calorimetria isotérmica.

Na dissolução das fases anidras e, conseqüentemente, nas reações iniciais, o aumento da temperatura favorece a dissolução das fases anidras e diminui a solubilidade da portlandita (CINCOTTO, 2011).

A Figura 69, Figura 70 e Figura 71 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de cimento CP V-REF e CP V ARI e obtidas por calorimetria isotérmica nas temperaturas de 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 69 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento CP V-REF - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C

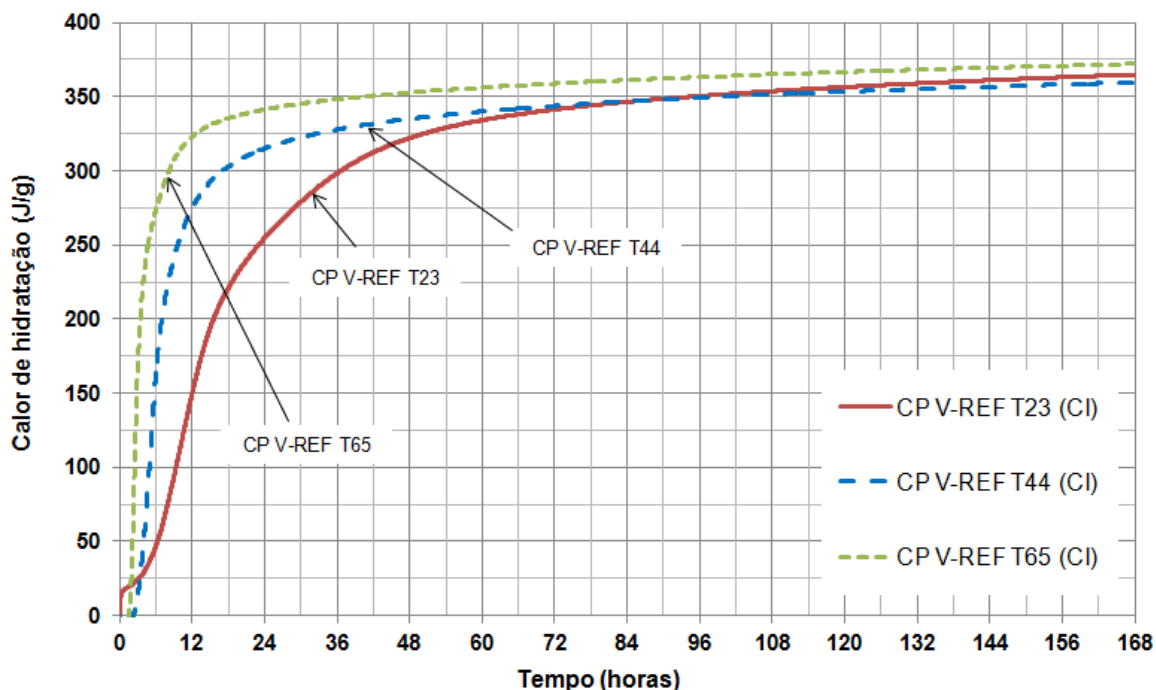


Figura 70 – Curvas de calor de hidratação acumulado – CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C

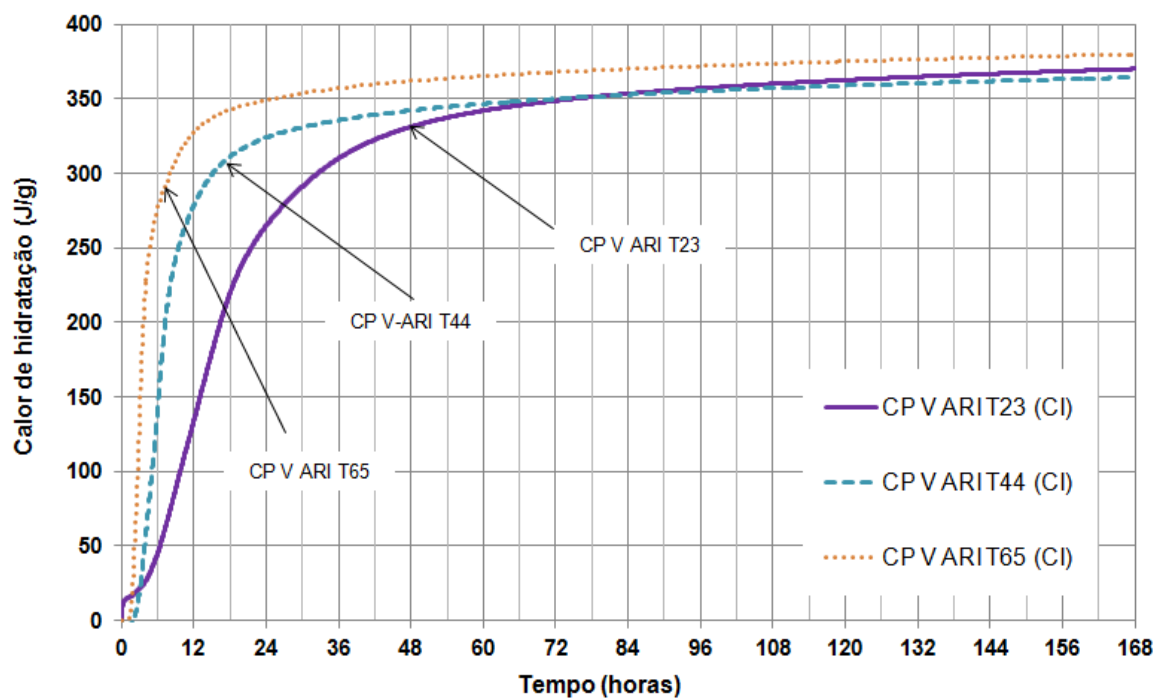
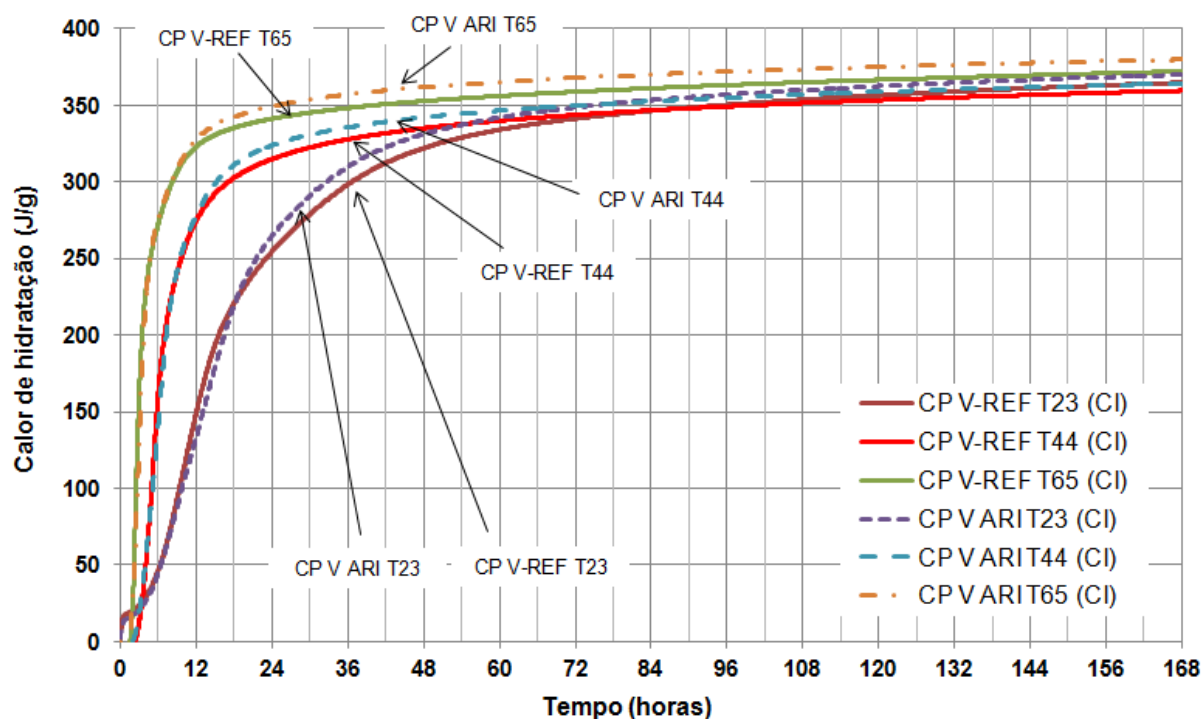


Figura 71 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento CP V-REF e CP V ARI - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C



A Figura 72, Figura 73 e Figura 74 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de cimento compostos com escória de alto forno e obtidas por calorimetria isotérmica em 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 72 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 6% de escória de alto forno (CP II E6) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.

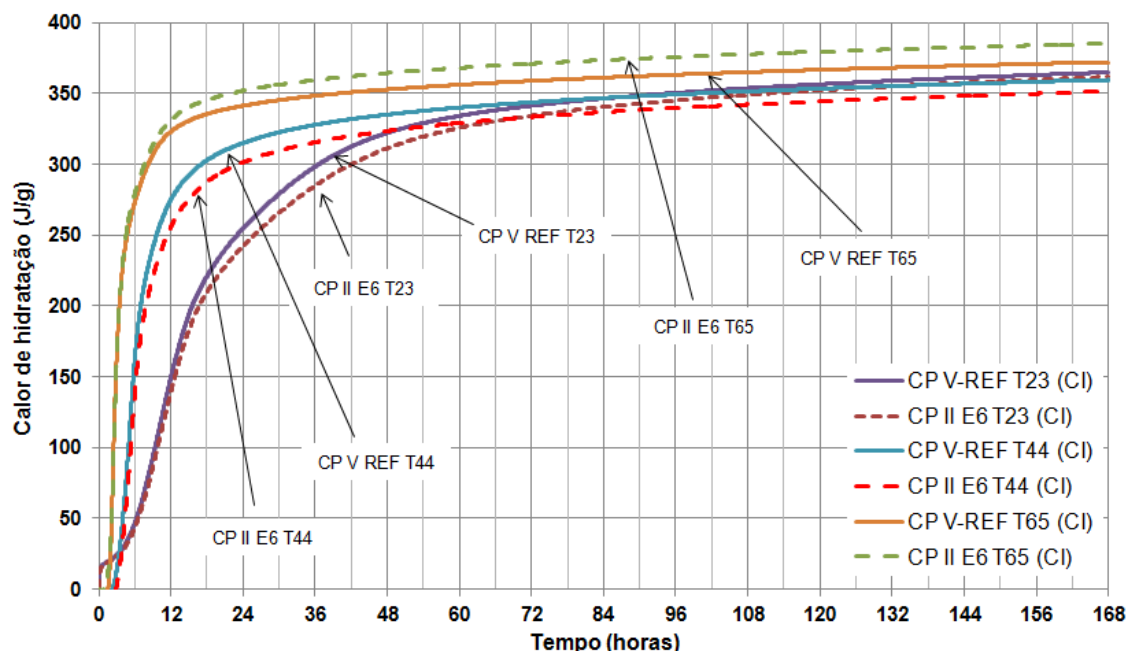


Figura 73 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 34% de escória de alto forno (CP II E34) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.

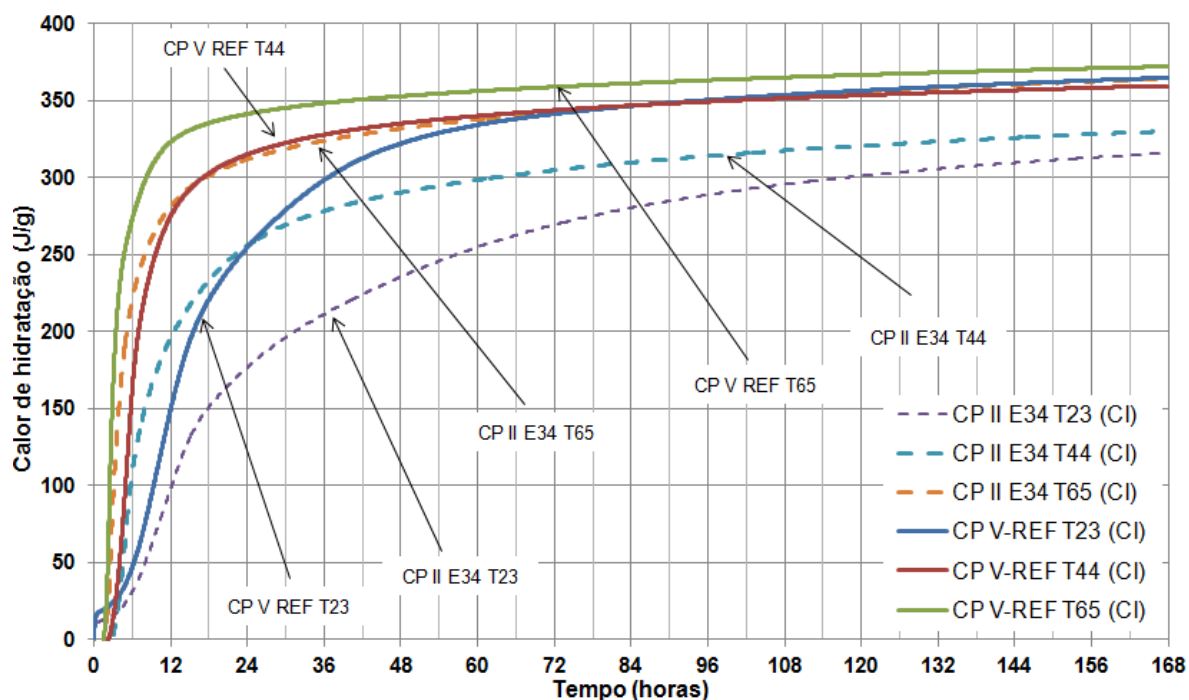
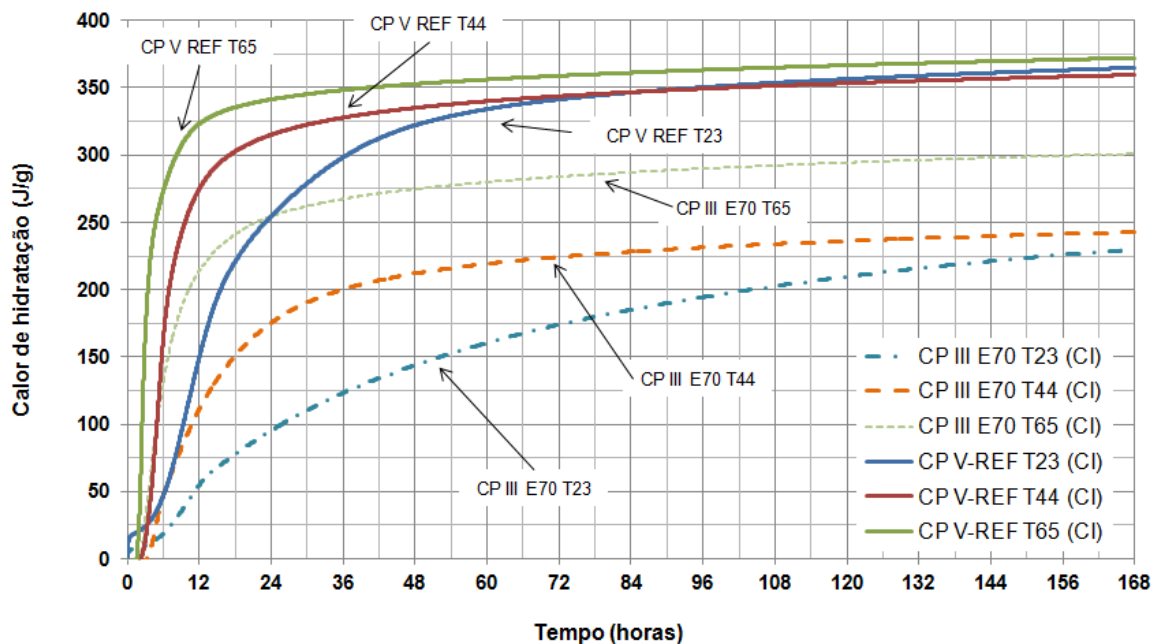


Figura 74 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 70% de escória de alto forno (CP III E70) - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.



A Figura 75, Figura 76 e Figura 77 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de cimento compostos com escória de alto forno e obtidas por calorimetria isotérmica em 23°C, 44°C e 65°C, respectivamente.

Figura 75 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 23°C.

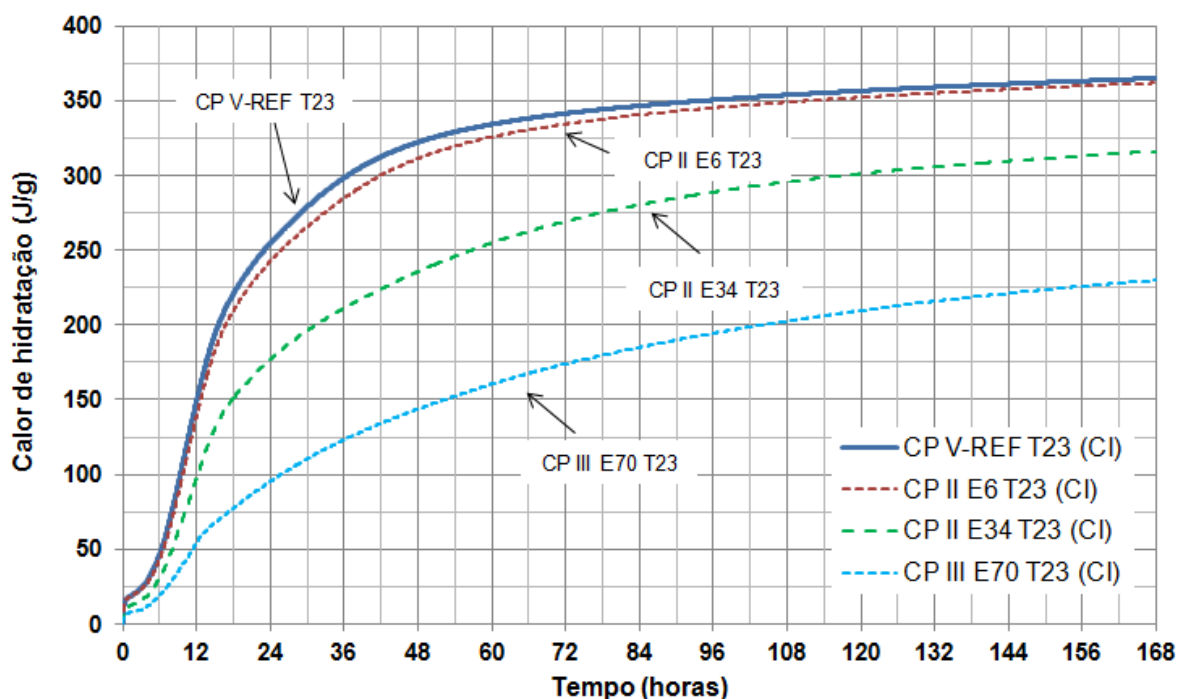


Figura 76 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 44°C.

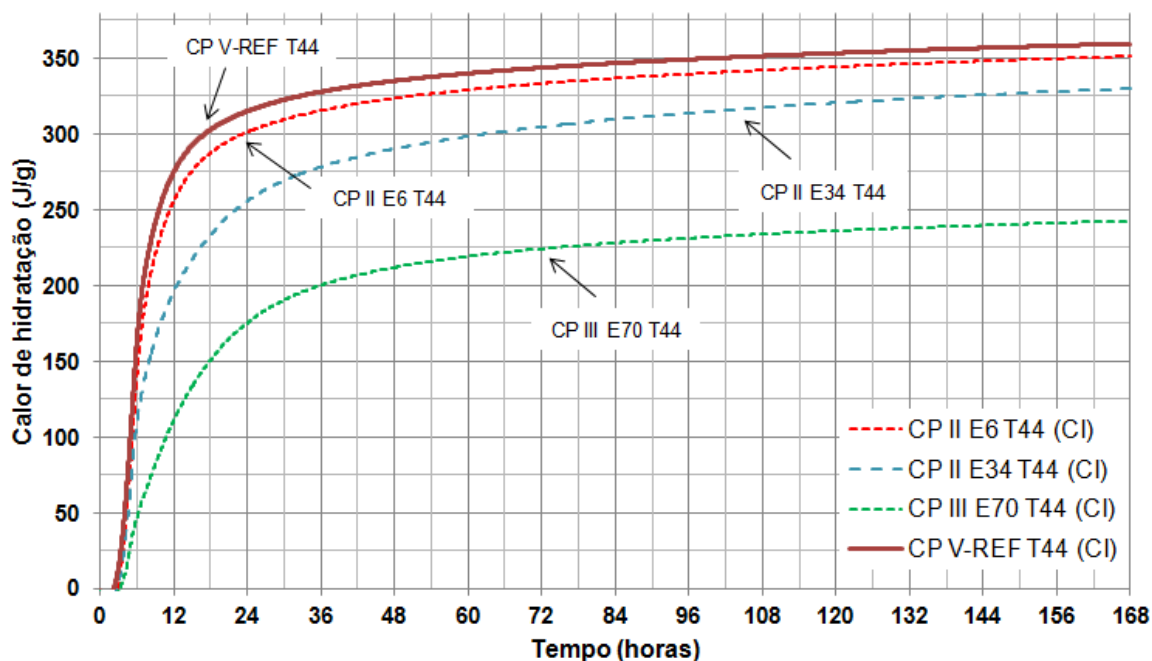
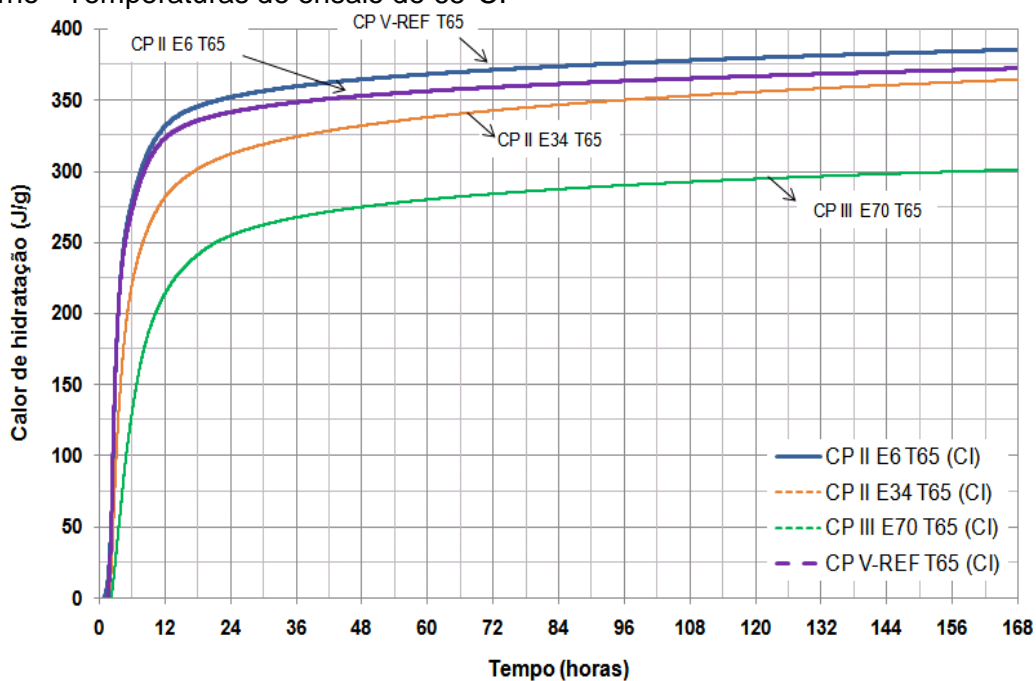


Figura 77 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com escória de alto forno - Temperaturas de ensaio de 65°C.



A Figura 78 e Figura 79 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de cimento compostos com escória de alto forno e obtidas por calorimetria isotérmica em 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 78 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 8% de metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C

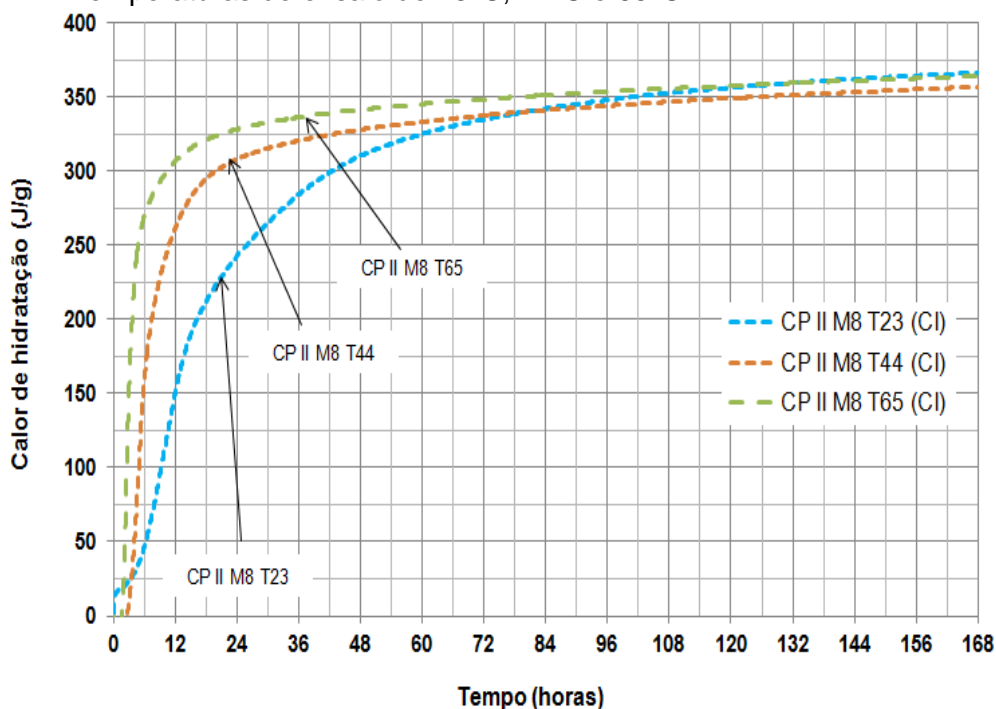
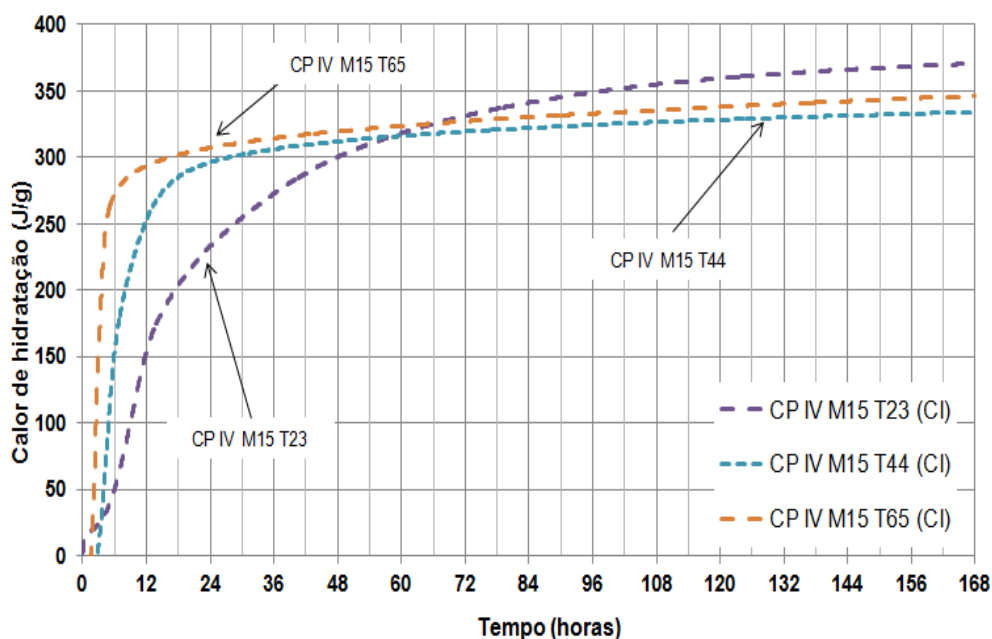


Figura 79 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com 15% de metacaulim - Temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C



A Figura 80, Figura 81 e Figura 82 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de cimento compostos com metacaulim e obtidas por calorimetria isotérmica em 23°C, 44°C e 65°C, respectivamente.

Figura 80 – Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com metacaulim
- Temperaturas de ensaio de 23°C

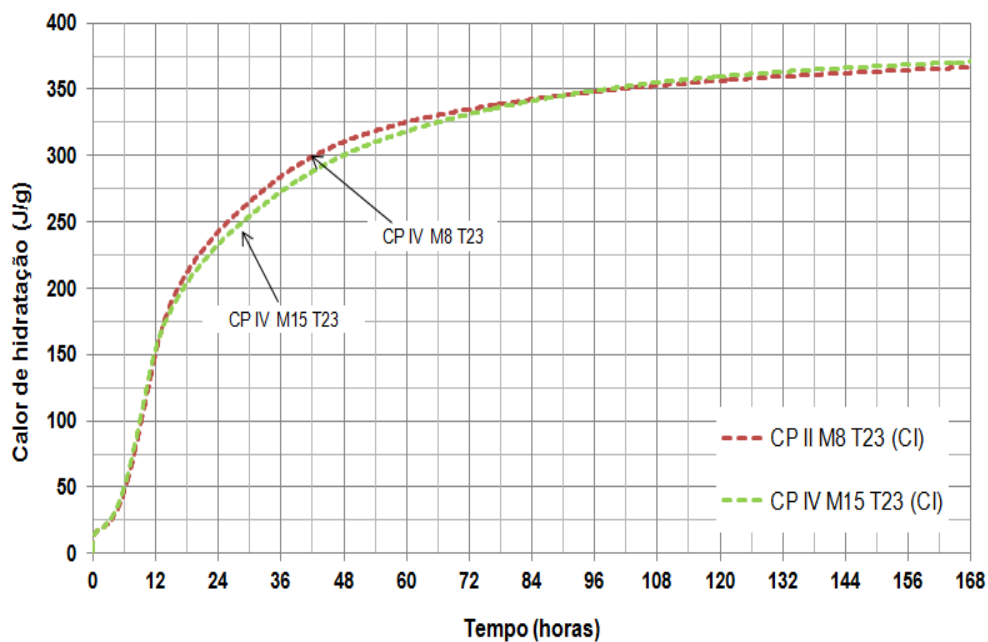


Figura 81 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com metacaulim
- Temperaturas de ensaio de 44°C

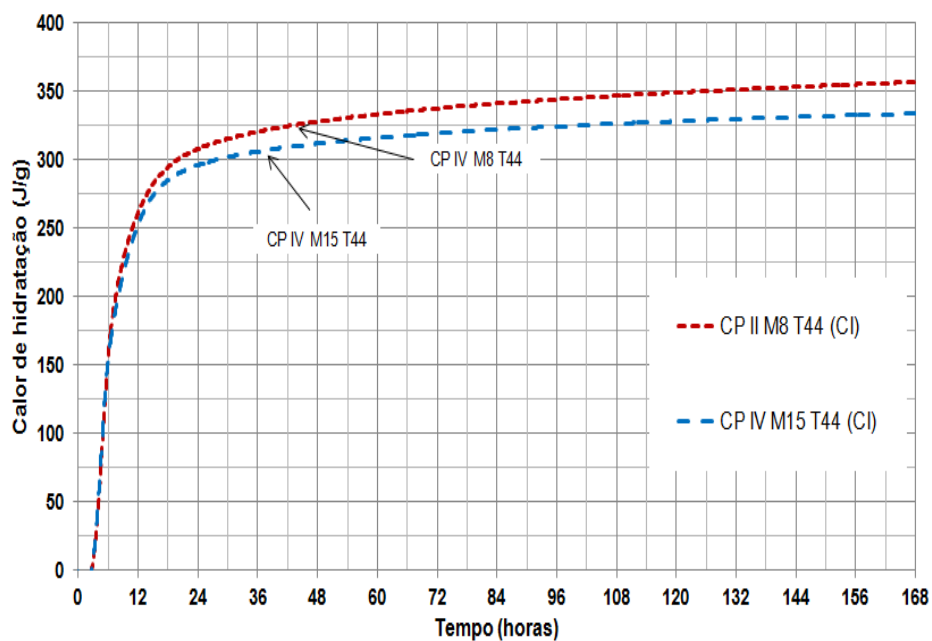
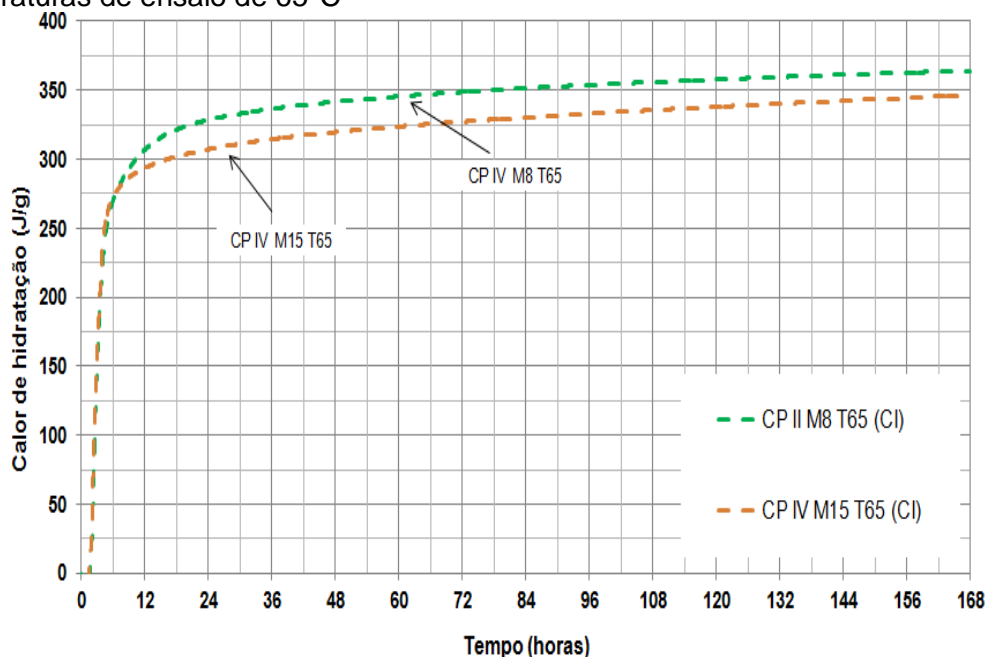


Figura 82 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento composto com metacaulim - Temperaturas de ensaio de 65°C



A Figura 83 e a Figura 84 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de pastas e argamassas com cimento sem adição e compostos com 15% metacaulim e obtidas por calorimetria isotérmica para temperatura de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C, respectivamente.

Figura 83 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento referência e sem adição - pasta x argamassa - Temperaturas de ensaio 23°C, 44°C e 65°C

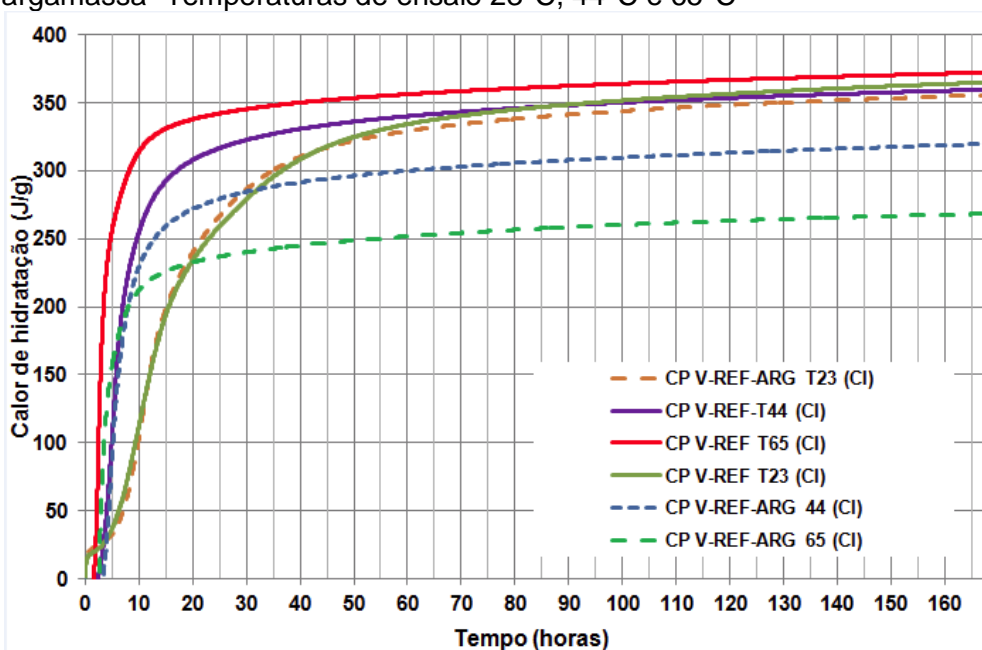
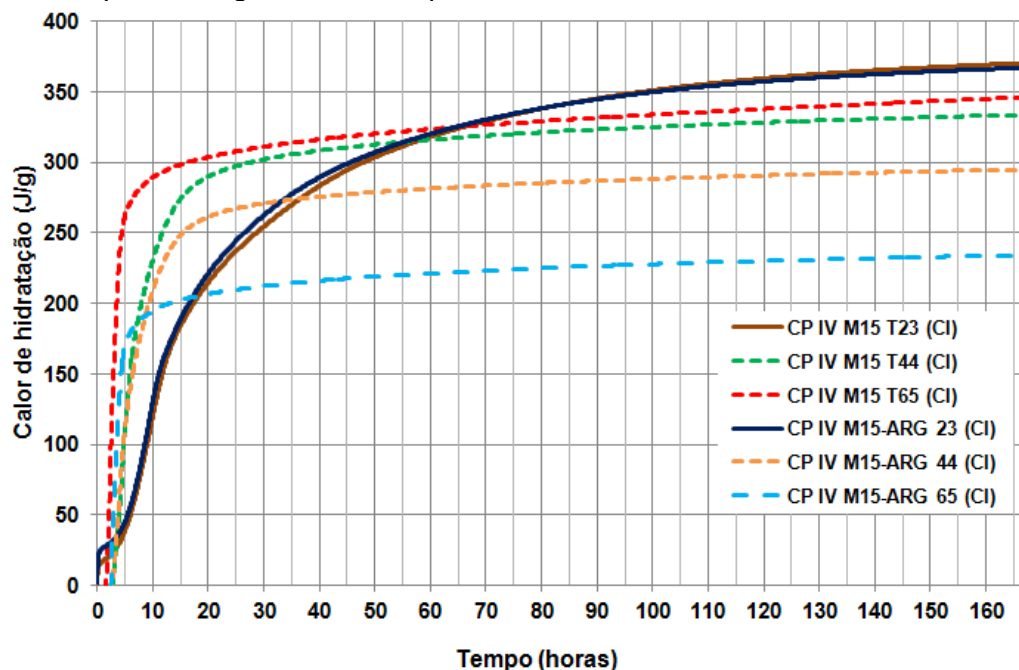


Figura 84 - Curvas de calor de hidratação acumulado – Cimento com adição de 15% de metacaulim - pasta x argamassa- Temperaturas de ensaio 23°C, 44°C e 65°C



A Tabela 44 apresenta os resultados de ensaio de calor de hidratação acumulado e determinados através da calorimetria isotérmica.

Tabela 44 – Resultados de ensaio de calor de hidratação acumulado por calorimetria isotérmica – Temperatura de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C

Calor de hidratação (CH) – Calorímetro isotérmico (CI)										
Idade de ensaio (horas)		41h			72h			168h		
Temperatura de ensaio (°C)		23	44	65	23	44	65	23	44	65
Amostra	CP V – REF (CI)	310	331	350	342	344	359	365	360	372
	CP II E6 (CI)	298	319	362	334	333	371	362	351	385
	CP II E34 (CI)	222	284	328	269	305	342	316	330	364
	CP III E70 (CI)	133	206	271	174	224	284	230	243	301
	CP II M8 (CI)	297	324	339	335	338	349	367	357	364
	CP IV M15 (CI)	286	309	317	331	320	327	371	334	346
	CP V ARI (CI)	321	339	359	349	350	368	370	364	380
	CP V-REF ARG (CI)	312	292	245	335	303	255	356	320	268
	CP IV M15 ARG (CI)	292	276	217	332	284	224	367	295	234

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 85 mostra os resultados de calor de hidratação acumulado para os cimentos CP V-REF e CP V ARI, a Figura 86 para os cimentos compostos com

escória de alto forno e a Figura 87 para os cimentos compostos com metacaulim e a Figura 90 para as argamassas CP V-REF ARG e CP IV M15 ARG resultantes dos ensaios de calorimetria isotérmica para temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C.

Figura 85 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado CP V-REF (a) e CP V ARI (b)

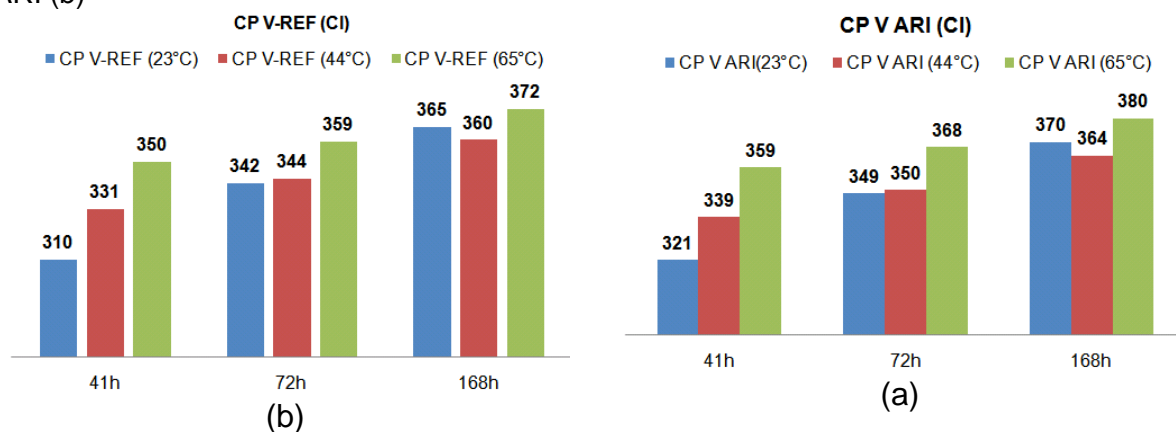


Figura 86 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 6% (a), 34% (a) e 70% (c) de escória de alto forno

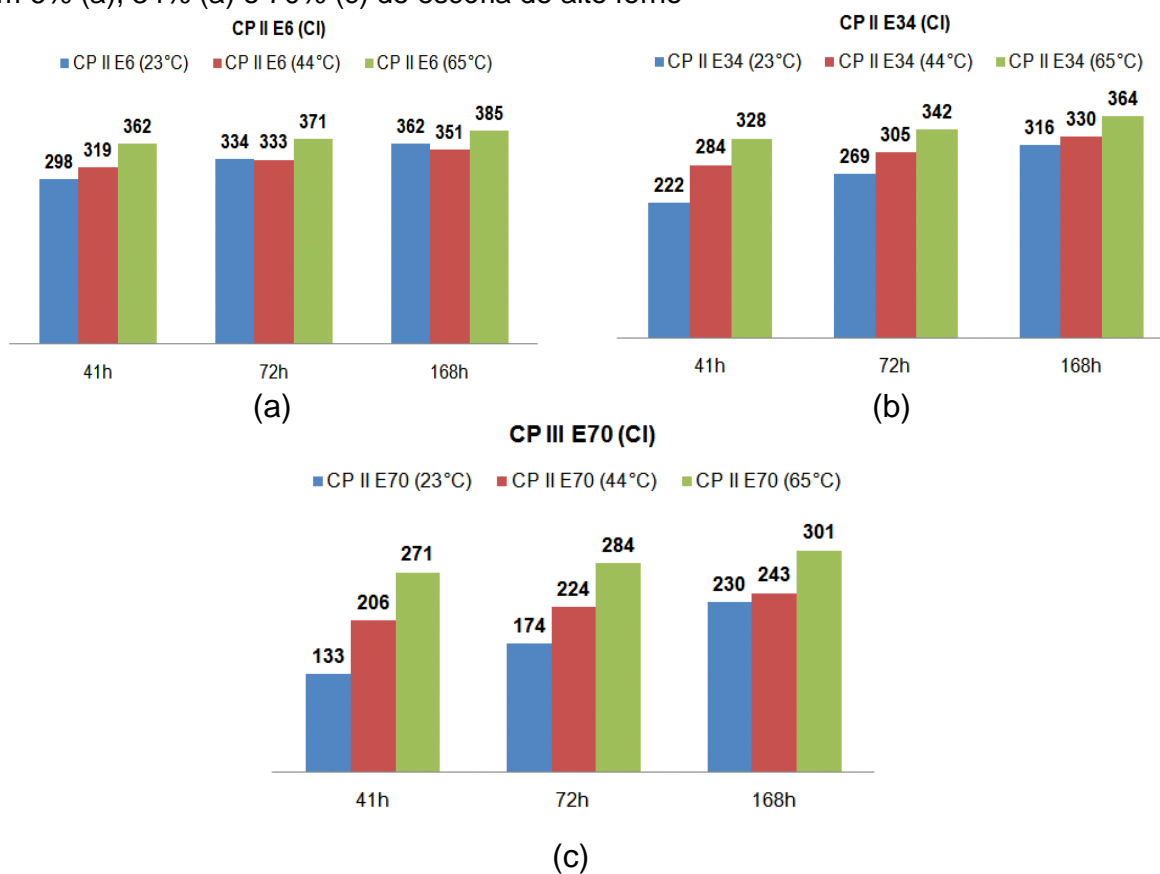


Figura 87 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 8% (a) e 15% (b) de metacaulim

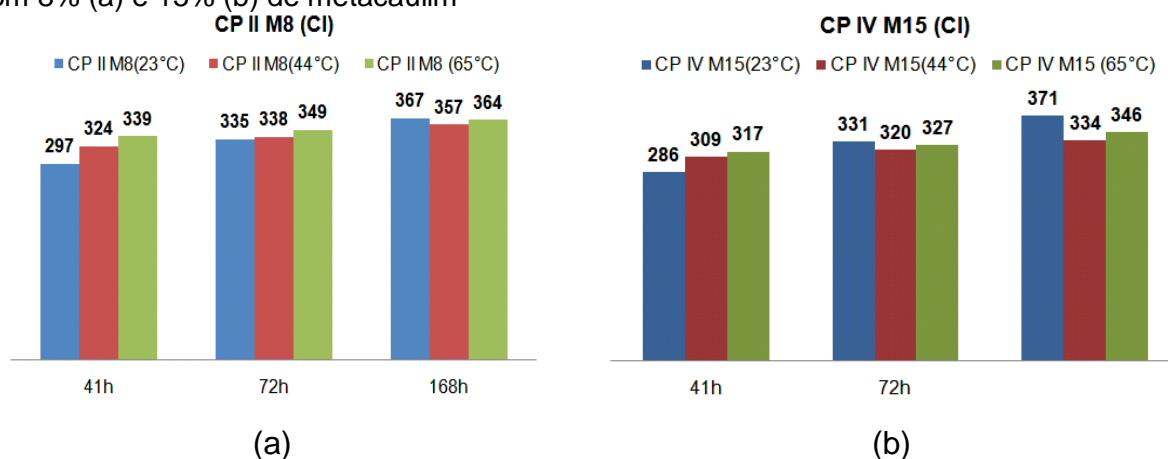
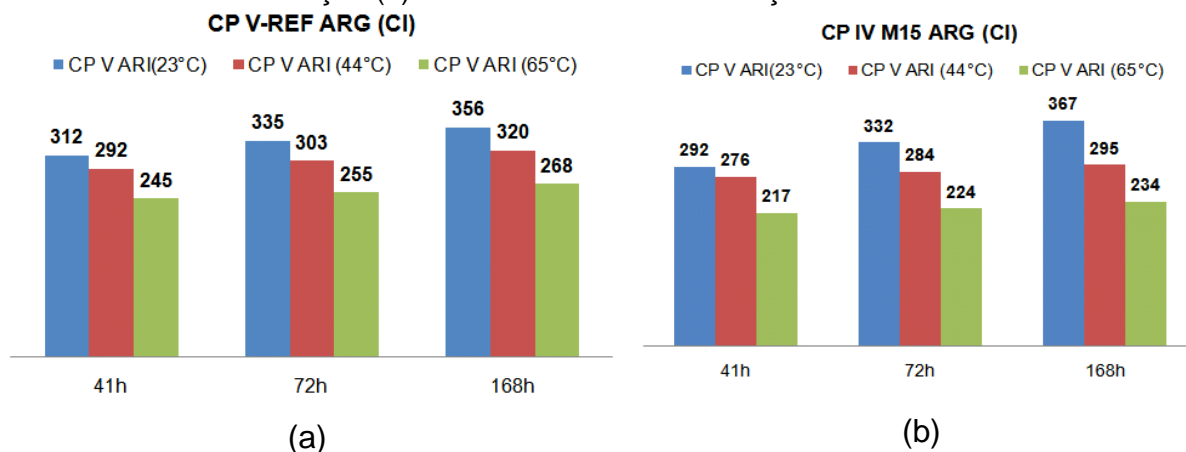


Figura 88 – Valores comparativos de calor de hidratação acumulado para as argamassas CP V-REF ARG sem adição (a) e CP IV M15 ARG com adição de 15% de metacaulim



A Tabela 45 apresenta as diferenças percentuais entre os valores de calor de hidratação acumulado para as temperaturas de ensaio de 44°C e 65°C em relação à temperatura de 23°C para as idades de 41, 72 e 168 horas.

Tabela 45 – Diferença percentual do calor de hidratação acumulado para temperaturas de ensaio de 44°C e 65°C em relação à temperatura de ensaio de 23°C

Diferença percentual (DP) em relação à temperatura de ensaio de 23°C							
Idade de ensaio (horas)		41		72		168	
Temperatura de ensaio (°C)		44 ⁽¹⁾	65 ⁽²⁾	44 ⁽¹⁾	65 ⁽²⁾	44 ⁽¹⁾	65 ⁽²⁾
Amostra	CP V – REF (CI)	6,7%	12,9%	0,6%	5,0%	-1,5%	2,0%
	CP II E6 (CI)	7,2%	21,5%	-0,3%	11,0%	-2,9%	6,5%
	CP II E34 (CI)	27,8%	47,4%	13,2%	27,2%	4,4%	15,3%
	CP III E70 (CI)	55,4%	104,4%	28,9%	63,2%	5,6%	30,9%
	CP II M8 (CI)	9,1%	14,1%	0,8%	4,1%	-2,6%	-0,7%
	CP IV M15 (CI)	8,0%	10,8%	-3,6%	-1,2%	-9,9%	-6,6%
	CP V ARI (CI)	5,6%	12,0%	0,4%	5,5%	-1,5%	2,6%
	CP V-REF ARG (CI)	-6,3%	-21,2%	-9,4%	-23,9%	-10,2%	-24,6%
	CP IV M15 ARG (CI)	-5,3%	-25,7%	-14,5%	-32,7%	-19,6%	-36,2%

Nota: (1) DP (%) = $[(CH\ T=44^{\circ}C) - (CH\ T=23^{\circ}C)] / [(CH\ T=23^{\circ}C)]$

(2) DP (%) = $[(CH\ T=65^{\circ}C) - (CH\ T=23^{\circ}C)] / [(CH\ T=23^{\circ}C)]$

Fonte: Elaborado pelo autor

Nota-se que a diferença verificada no valor de calor de hidratação para a argamassa CP V-REF ARG (CI) varia de - 6,3% (T=44°C-41horas) até -24,6% (T=65°C-168 horas) em relação a temperatura de ensaio de 23°C e para a argamassa CP IV M15.ARG varia de -5,3% (T=44°C-41 horas) até -36,2% (T=65°C-168 horas). A variabilidade verificada no calor acumulado pode estar relacionada à dificuldade de molhagem dos grãos de cimento e possível menor quantidade de clínquer na ampola de pequeno volume (20 ml) devido à presença da areia na mistura.

A partir da análise das pastas pode-se verificar que há uma tendência no aumento no valor de calor de hidratação acumulado para as temperaturas de ensaio de 44°C e 65°C em relação à temperatura de 23°C. As maiores diferenças percentuais e superiores a 47,4% e 104,4% são verificadas para os cimentos compostos com escória CP II E 34 (T=44°C-41 horas) e CP II E70 (T=65°C-41 horas), respectivamente, indicação da demanda de cura térmica para artefatos de cimento com escória de alto forno se houver interesse comercial na redução de tempo para desforma das peças. Ao mesmo tempo indica se tratar de um cimento apropriado para uso em peças estruturais de grandes dimensões (concreto massa) dada a baixa taxa de liberação de calor.

A Tabela 47 apresenta o grau de hidratação acumulado calculado para as pastas e em relação à sua respectiva temperatura de ensaio na idade de 168 horas e determinadas através do calorímetro isotérmico.

Tabela 46 – Grau de hidratação das pastas em relação à idade de 168 horas e considerando as temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C

Grau de hidratação⁽¹⁾ em relação à idade de 168 horas a temperatura de ensaio calorímetro isotérmico										
Idade de ensaio (horas)		41h			72h			168h		
Temperatura de ensaio (°C)		23	44	65	23	44	65	23	44	65
Amostra	CP V – REF (CI)	0,85	0,92	0,94	0,94	0,96	0,96	1,00	1,00	1,00
	CP II E6 (CI)	0,82	0,91	0,94	0,92	0,95	0,96	1,00	1,00	1,00
	CP II E34 (CI)	0,70	0,86	0,90	0,85	0,92	0,94	1,00	1,00	1,00
	CP III E70 (CI)	0,58	0,85	0,90	0,76	0,92	0,94	1,00	1,00	1,00
	CP II M8 (CI)	0,81	0,91	0,93	0,91	0,95	0,96	1,00	1,00	1,00
	CP IV M15 (CI)	0,77	0,92	0,91	0,89	0,96	0,94	1,00	1,00	1,00
	CP V ARI (CI)	0,87	0,93	0,95	0,94	0,96	0,97	1,00	1,00	1,00

A partir dos dados da Tabela 47 verifica-se que quanto maior a temperatura de ensaio maior é o grau de hidratação dos cimentos estudados ao longo do tempo. Os maiores graus de hidratação são verificados para as temperaturas de ensaio de 65°C devido à maior velocidade de desenvolvimento das reações de hidratação pelo aumento da temperatura de ensaio. A pasta composta com 70% de adição de escória e temperatura de ensaio de 23°C apresenta grau de hidratação de 0,58 para a idade de 41 horas e 0,76 para a idade de 72 horas enquanto que a pasta sem adição do cimento referência apresenta grau de hidratação de 0,85 e 0,94 para as mesmas idades e temperatura de ensaio. Verifica-se que quanto maior o teor de adição de escória menor é o grau de hidratação nas idades de 41 e 72 horas devido a menor quantidade de clínquer na mistura.

A Figura 89 e Figura 90 mostram as curvas de calor de hidratação acumulado para as amostras de cimento CP V-REF, CP II M8 e CP IV M15 e obtidas por calorimetria isotérmica para 23 °C com o teor de cimento normalizado para ilustrar o efeito Fíller nas amostras com adição de metacaulim.

Figura 89 - Curvas de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 8% de metacaulim

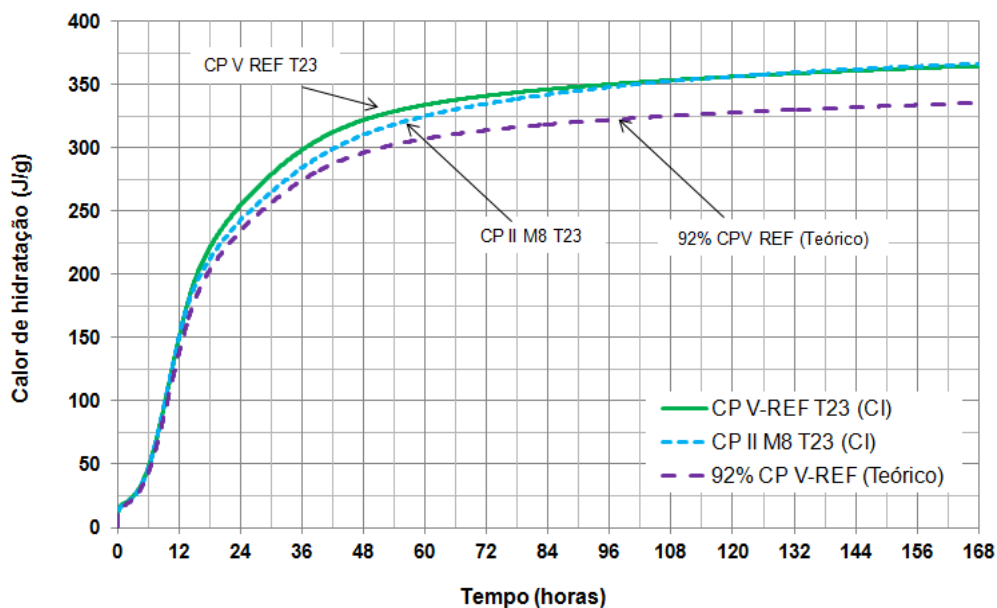
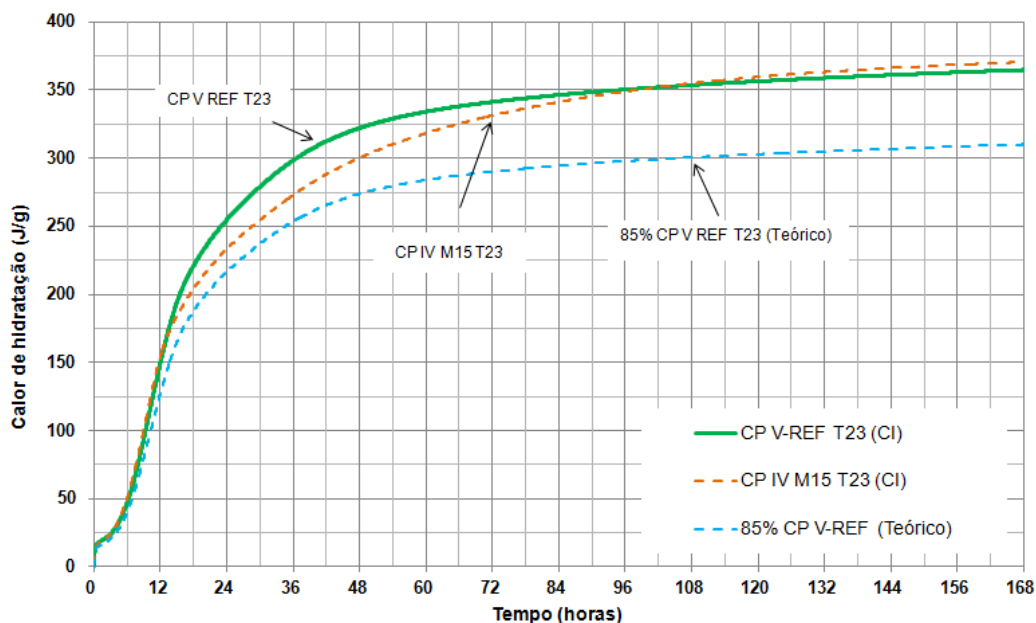


Figura 90 - Curvas de calor de hidratação acumulado para cimento composto com 15% de metacaulim



A Tabela 47 e Tabela 48 mostram o incremento de calor e seu aumento percentual resultante da adição de metacaulim por efeito Filler para as amostras de cimento CP II M8 e CP IV M15, respectivamente, e obtidas por calorimetria isotérmica para 23 °C com o teor de cimento normalizado para ilustrar o efeito Filler.

Tabela 47 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo calorímetro isotérmico com temperatura de 23°C para os cimentos CP V-REF e CP II M8

Idade (horas)	CP V – REF T23	92%CP V-REF T23 (Teórico) ⁽¹⁾	92% CP V-REF+ 8%M ⁽²⁾	Incremento de calor (J/g) ⁽³⁾	Aumento percentual (%) ⁽⁴⁾
1	18	17	17	1	3%
2	21	19	20	1	3%
3	24	22	23	1	5%
4	29	27	29	2	6%
5	37	34	36	3	7%
6	47	43	47	4	8%
7	60	55	60	5	9%
8	76	70	77	7	9%
9	93	86	94	8	9%
10	112	103	113	10	9%
11	131	121	132	12	9%
12	149	137	150	13	8%
24	255	234	243	8	3%
36	298	275	284	10	3%
41	310	286	297	11	4%
72	341	314	335	21	6%
120	356	328	357	29	8%
144	361	332	362	30	8%
168	365	336	367	31	8%

Notas: (1) Calor de hidratação teórico normalizado para avaliação do efeito Filler sendo considerado como 85% do calor acumulado determinado para o cimento CP V-REF;

(2) CP V-REF + 8% de metacaulim = CP II M8;

(3) Incremento de calor total resultante devido ao efeito Filler e em relação ao calor de hidratação teórico normalizado;

(4) Aumento percentual do calor de hidratação pelo efeito Filler.

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 48 – Resultados comparativos do ensaio de calor de hidratação pelo calorímetro isotérmico com temperatura de 23°C para os cimentos CP V-REF e CP IV M15 (elaborado pelo autor)

Idade (horas)	CP V – REF T23	85%CP V-REF T23 (Teórico) ⁽¹⁾	85% CP V-REF+ 15%M ⁽²⁾	Incremento de calor (J/g) ⁽³⁾	Aumento percentual (%) ⁽⁴⁾
1	18	15	17	2	11%
2	21	18	20	2	12%
3	24	20	24	4	15%
4	29	25	30	5	18%
5	37	31	39	8	20%
6	47	40	50	11	21%
7	60	51	65	14	22%
8	76	64	82	18	21%
9	93	79	100	21	21%
10	112	95	119	24	20%
11	131	111	138	27	19%
12	149	127	154	27	18%
24	255	217	233	17	7%
36	298	254	273	19	7%
41	310	264	286	22	8%
72	341	290	331	41	12%
120	356	303	360	57	16%
144	361	307	366	59	16%
168	365	310	371	61	16%

Notas: (1) Calor de hidratação teórico normalizado para avaliação do efeito Filler sendo considerado como 85% do calor acumulado determinado para o cimento CP V-REF;

(2) CP V-REF + 15% de metacaulim = CP IV M15;

(3) Incremento de calor total resultante devido ao efeito Filler e em relação ao calor de hidratação teórico normalizado;

(4) Aumento percentual do calor de hidratação pelo efeito Filler.

Fonte: Elaborado pelo autor

Através dos dados verifica-se que o incremento de calor resultante da adição de 8% e 15% de metacaulim foi sempre superior a amostra sem a adição. Nota-se aumento percentual e incremento de calor para as amostras com adição de 8% e 15% de metacaulim de 4% (11 J/g) e 8% (22 J/g), respectivamente, para a idade de 41 horas. Para a idade de 72 horas verifica-se aumento 6% (21 J/g) para a amostra com adição de 8% de metacaulim e de 12% (41J/g) para a amostra com adição de 15% de metacaulim. Para a idade de 168 horas verifica-se aumento de 8% (31 J/g) e 16% (61 J/g) para as amostras com adição de 8% e 15% de metacaulim, respectivamente. No intervalo entre 41 e 72 horas estima-se iniciar a reação química da portlandita com o metacaulim, portanto a partir desse período o efeito não é apenas devido ao efeito filler. Para a pasta com adição de 8% e 15% de metacaulim verifica-se um menor aumento percentual entre as idades de 24 a 72 horas.

- ✓ Estudo exploratório – Determinação experimental da energia de ativação aparente ou sensibilidade térmica

Para o cálculo da energia de ativação aparente de ativação e parâmetro de entrada para cálculo da evolução do calor de hidratação em função do índice de maturidade através do método do calorímetro HeatBox, adotou-se dois métodos: a) ensaios mecânicos segundo a ASTM 1074:2011 e b) ensaios calorimétricos com base na metodologia da ASTM 1074:2011 utilizando dados de grau de hidratação ao invés de propriedades mecânicas.

- Determinação da energia de ativação aparente a partir de ensaios mecânicos segundo o método ASTM 1074 (2011)

Para a determinação da energia de ativação aparente através de ensaios mecânicos adotaram-se seis conjuntos de corpos-de-prova de argamassa moldados e curados em três temperaturas distintas de 23°C, 44°C e 65°C. Este método foi realizado para a amostra de cimento CP V ARI. O procedimento descrito na ASTM C1074:2014 fundamenta-se na lei de Arrhenius em sua forma mais simples, conforme apresentada na Equação 8.

$$k(T) = fc^T(t) \exp^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

fc^T = resistência mecânica à idade t ;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura constante de cura;

E_a = energia de ativação aparente;

t = tempo.

Aplicando o logaritmo natural na Equação 8 vem:

$$\ln [k(T)] = \ln \left[fc^T(t) \exp^{-\frac{E_a}{RT}} \right] \quad \text{Equação 9}$$

E aplicando a propriedade dos logaritmos tem-se:

$$\ln [k (T)] = \ln [fc^T(t)] - \frac{Ea}{RT} \quad \text{Equação 10}$$

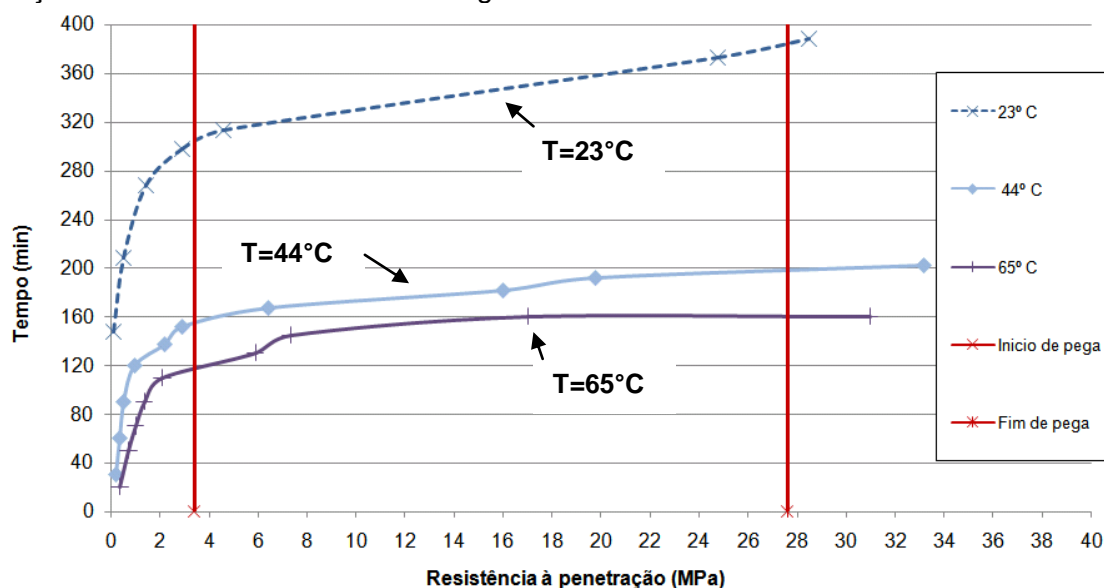
Ordenando a Equação 10 de modo a ajustar uma equação linear $y = ax + b$, vem:

$$\ln[k(T)] = -\frac{Ea}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \ln[fc^T(t)] \quad \text{Equação 11}$$

De acordo com a Equação 11 um gráfico de $\ln[k(t)]$ por $1/T$ resultará em uma reta cuja inclinação é $-Ea/R$. Sendo R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T a temperatura constante de cura dos corpos-de-prova ensaiados (fc), pode-se determinar a energia de ativação aparente.

Para a determinação da energia de ativação aparente para a amostra de cimento CP V ARI, inicialmente realizou-se o teste para determinação do tempo de fim de pega utilizando-se da agulha de Proctor e nas três temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C 65°C conforme mostra a Figura 91.

Figura 91 – Determinação do tempo de início e fim de pega para a argamassa com utilização de cimento CP V ARI com a agulha de Proctor



Após a determinação do tempo de fim de pega, para cada uma das temperaturas de cura, foram moldadas três séries de 18 corpos-de-prova por temperatura de cura considerando a primeira idade de ruptura como sendo

aproximadamente o dobro do tempo de fim de pega determinado. A partir da primeira idade definida, as demais idades foram assumidas como sendo o dobro da anterior totalizando seis idades de rompimento como mostra a Tabela 49.

Tabela 49 – Definição das idades de rompimento dos corpos-de-prova para as temperaturas de cura de 23°C, 44°C e 65°C a partir do tempo de fim de pega

Temperatura de cura térmica	Início de pega (minutos)	Fim de pega (minutos)	Quantidade de ensaios e idade dos rompimentos em minutos					
			1	2	3	4	5	6
23°C	305	385	770	1540	3080	6160	12320	24640
44°C	155	200	400	800	1600	3200	6400	12800
65°C	120	160	160	320	640	1280	2560	5120

Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 50 mostra os resultados de resistência à compressão para as temperaturas de cura de 23°C, 44°C e 65°C.

Tabela 50 – Resultados de resistência à compressão para os corpos-de-prova curados nas temperaturas de 23°C, 44°C e 65°C.

Temperatura de cura térmica	Idade de ruptura (dias)	CP 1	CP 2	CP 3	MÉDIA	DRM (%)	NOVA MÉDIA
23°C	0,5	5,1	4,8	5,2	5,0	4,0	-
	1,1	24,4	25,0	22,1	23,8	7,1	24,7
	2,1	30,0	30,1	31,2	30,4	2,6	-
	4,3	34,8	37,1	37,9	36,6	4,9	-
	8,6	38,2	40,5	40,2	39,6	3,5	-
	17,1	42,9	41,7	43,3	42,6	2,1	-
44°C	0,3	7,3	7,6	7,3	7,4	2,7	-
	0,6	18,3	18,8	18,4	18,5	1,6	-
	1,1	30,4	30,4	28,1	29,6	5,1	-
	2,2	30,7	33,9	32,3	32,3	5,0	-
	4,4	36,4	35,0	34,5	35,3	3,1	-
	8,9	36,4	38,1	40,4	38,3	5,5	-
65°C	0,2	15,2	15,5	16,4	15,7	4,5	-
	0,4	20,7	18,6	22,7	20,7	10,1	21,7
	0,9	26,8	26,1	26,3	26,4	1,5	-
	1,8	26,3	28,3	29,5	28,0	6,1	28,9
	3,6	26,0	28,1	28,7	27,6 ⁽¹⁾ 31,6	5,8	-
	7,1	33,1	34,3	38,1 ⁽²⁾	35,2	8,2	33,7 ⁽²⁾

Notas: (1) Para melhor ajuste matemático, o valor de resistência à compressão foi descartado e considerou-se aumento de 9,3% em relação à idade anterior e equivalente à cura de 44°C;

(2) Para melhor ajuste matemático considerou-se o maior valor entre a série de três corpos de prova para a idade de oito dias.

Fonte: Elaborado pelo autor

Após a determinação dos valores da resistência média à compressão foi determinada a inclinação e a intersecção da linha reta de melhor ajuste para cada uma das temperaturas de cura e, para cada reta, foi dividido o valor da intersecção pela sua inclinação para determinar o valor de k utilizado para calcular a energia de ativação aparente.

Figura 92 – Evolução das resistências à compressão em relação ao tempo de fim de pega

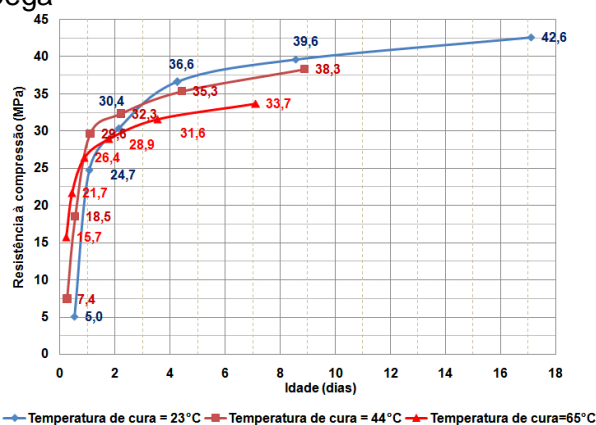


Figura 93 – Inverso da resistência *versus* inverso da idade, em relação ao tempo de pega

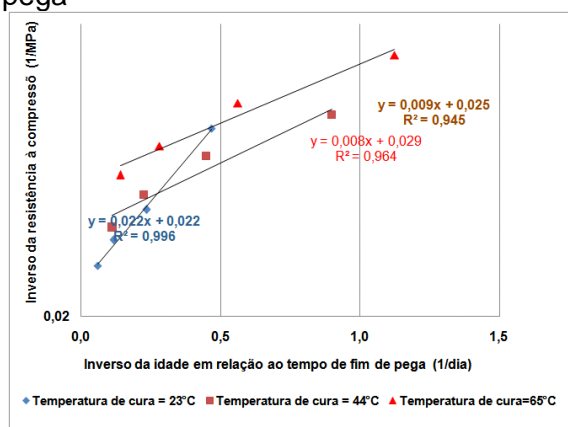


Figura 94 – “ k ” *versus* temperatura de cura

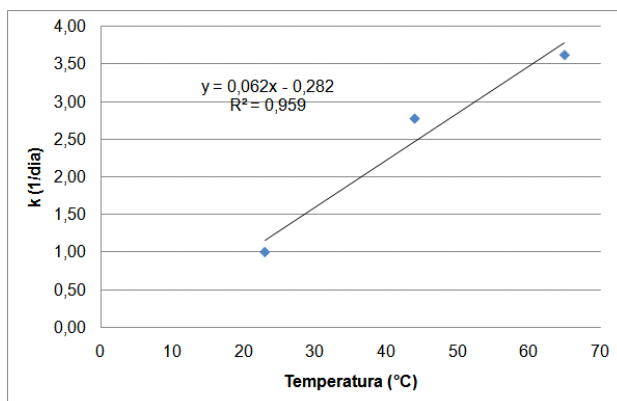
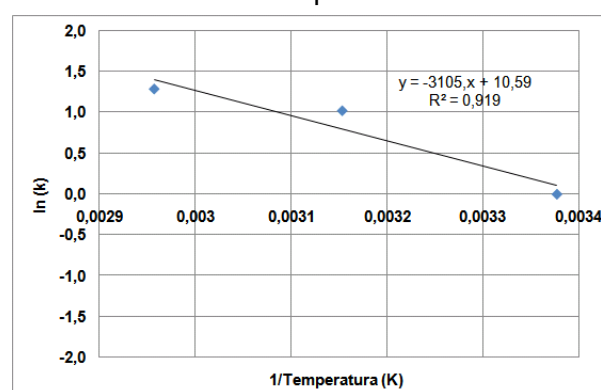


Figura 95 – Logaritmo natural de “ k ” *versus* inverso absoluto da temperatura em Kelvin



O valor da energia de ativação aparente é o módulo do coeficiente angular da reta multiplicado pela constante universal dos gases R (8,314 J/mol.K) e igual a 25,8 kJ/mol. O valor encontrado está abaixo dos limites encontrados na literatura e, provavelmente, está relacionado com os resultados dos corpos-de-prova curados a 65°C. Após a normalização das curvas através da Figura 93 verifica-se que as curvas de 44°C e 65°C apresentam praticamente o mesmo coeficiente angular não sendo verificado o efeito do aumento da taxa de aceleração da reação para a

temperatura de cura de 65°C. Provavelmente houve deficiência na manutenção da condição térmica de cura dos corpos-de-prova na temperatura de 65°C.

- a) Determinação da energia de ativação aparente a partir de ensaios calorimétricos baseado no método de cálculo da ASTM 1074 (2011) modificada

A determinação da energia de ativação aparente ou sensibilidade térmica E_a do concreto ou argamassa através do uso de ensaios calorimetria isotérmica tem sido estudada por vários pesquisadores (MA *et. al*, 1994; SCHINDLER, 2003, 2004, BRODA *et.al*, 2002; POOLE, 2007 e POOLE *et al* 2007a). Semelhante à metodologia para determinação da energia de ativação aparente usando a taxa de ganho de resistência mecânica ao longo do tempo, a determinação da E_a através da calorimetria isotérmica utiliza medidas da taxa de geração de calor nas primeiras idades considerando o seu grau de hidratação.

Alguns pesquisadores utilizaram a calorimetria isotérmica para a determinação da E_a em que a taxa de hidratação (k) foi determinada a partir de trechos lineares das curvas de condução de calor como documentado por (MA *et al*, 1994) e o uso da equação de Arrhenius modificada conforme documentado por (SCHINDLER 2003, 2004; BRODA *et.al*, 2002; POOLE, 2007 e POOLE *et al*, 2007a).

O uso de dados de calorimetria isotérmica analisados pela equação de Arrhenius vem sendo utilizados com maior frequência nos últimos anos. Segundo POOLE (2007) o procedimento de cálculo é descrito a seguir:

A Equação 12 utilizada para modelar idade equivalente através de testes de resistência mecânica também é utilizada para o cálculo da E_a através de calorimetria isotérmica. Através desta equação e da teoria de Arrhenius para processos de taxa, a E_a é assumida como independente da temperatura.

$$t_e(T_r) = \sum_0^t e^{\frac{E}{R} \left(\frac{1}{273+T_r} - \frac{1}{273+T_c} \right)} \Delta t \quad \text{Equação 12}$$

A hidratação do cimento Portland é quantificada pelo grau de hidratação (α) que é um valor entre 0 e 1, sendo 0 equivalente a nenhuma hidratação e 1 indicando

que a hidratação está completa. Por este método, o grau de hidratação é calculado a partir dos resultados determinados através do calor total acumulado medido pelo calorímetro isotérmico no tempo t , para o calor total disponível, conforme determinado por métodos químicos, como mostra a Equação 13 (SCHUTTER, TAERWE, 1996); D'ALOIA, CHANVILLARD, 2002); SCHINDLER, AK, 2002; POOLE, 2007).

$$\alpha = \frac{H_t}{H_u} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

α = grau de hidratação;

$H(t)$ = calor total acumulado medido através do calorímetro isotérmico (J/g);

$H(u)$ = calor total disponível (J/g);

O calor total disponível para o cimento Portland é determinado através da Equação 14.

$$H_{cem} = 500 \cdot pC_3S + 260 \cdot pC_2S + 866 \cdot pC_3A + 420 \cdot C_4AF + 624 \cdot pSO_3 \\ + 1186 \cdot pCa(livre) + 850 \cdot pMgO$$

Equação 14

Onde:

$$H_{cem} = \text{calor total disponível no cimento} \left(\frac{J}{g} \right) \text{ para } \alpha = 1$$

p = porcentagem em massa do composto cimentício

Para este estudo o valor H_{cem} baseia-se em modelos de cimento Portland puro desenvolvido por Bogue na década de 1950. Os efeitos de pozolanas, aditivos químicos e novos métodos de produção de cimento em H_u são desconhecidos ou são menos divulgados na literatura.

Da mesma forma como foi realizado o tratamento matemático com a utilização dos valores de resistência à compressão em relação ao tempo, utiliza-se a ASTM 1074:2011 modificada onde, ao invés de adotar de resistências mecânicas em relação ao tempo, adotam-se valores do grau de hidratação do calor de hidratação determinado através de calorimetria isotérmica considerando três temperaturas distintas de cura. A estimativa foi realizada para as amostras de cimento CP V-ARI e CPV-REF. A partir da determinação dos compostos químicos de cada um dos cimentos anidros através de DRX com tratamento por Rietveld calculou-se o valor teórico total de hidratação (Hcem) de 404,4 J/g para o cimento CP V-REF e 414,3 J/g para o cimento CP V ARI.

A Figura 96, Figura 97, Figura 98 e Figura 99 mostram as etapas para o cálculo da energia de ativação utilizando a metodologia de cálculo da ASTM 1074:2011 modificada e a partir de dados de calorimetria isotérmica para o cimento CP V-REF.

Figura 96 – Evolução do grau de hidratação em relação ao tempo em horas

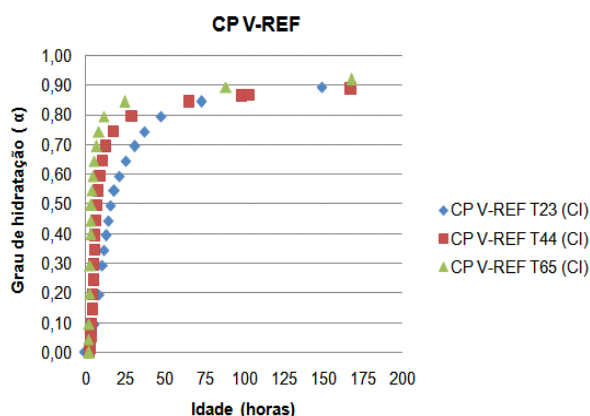


Figura 97 – Inverso do grau de hidratação versus inverso da idade em relação ao tempo

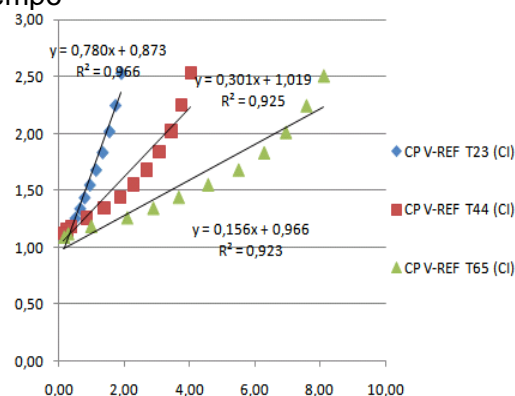


Figura 98 – “k” versus temperatura de cura

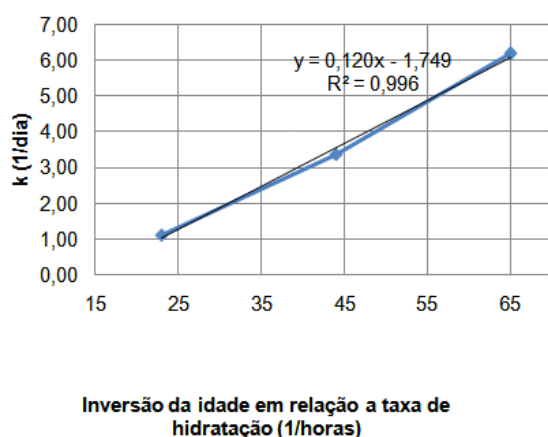
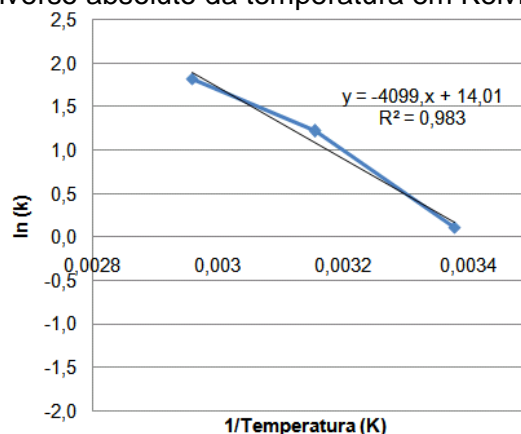


Figura 99 – Logaritmo natural de “k” versus inverso absoluto da temperatura em Kelvin



O valor da energia de ativação aparente é o módulo do coeficiente angular da reta multiplicado pela constante universal dos gases R (8,314 J/mol.K) e igual a 34,1kJ/mol.

A Figura 100, Figura 101, Figura 102 e Figura 103 mostram as etapas para o cálculo da energia de ativação pelo método da ASTM 1074:2011 modificada e a partir de dados de calorimetria isotérmica para o cimento CP V ARI.

Figura 100 – Evolução do grau de hidratação em relação ao tempo em horas

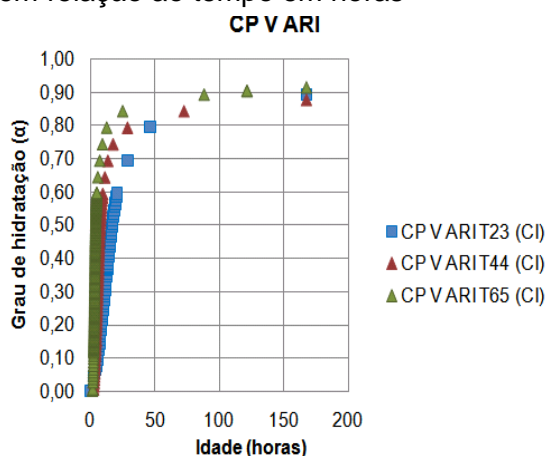


Figura 101 – Inverso do grau de hidratação versus inverso da idade em relação ao tempo

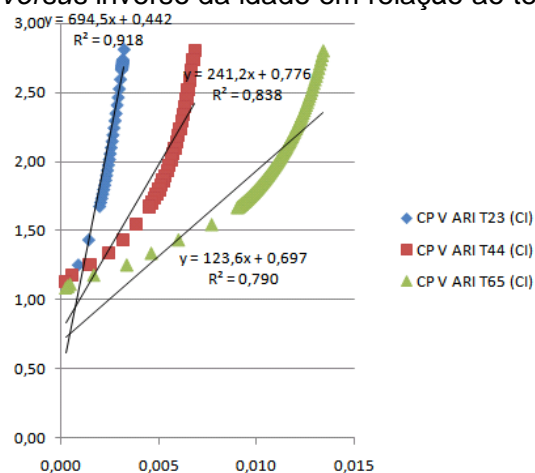


Figura 102 – “k” versus temperatura de cura

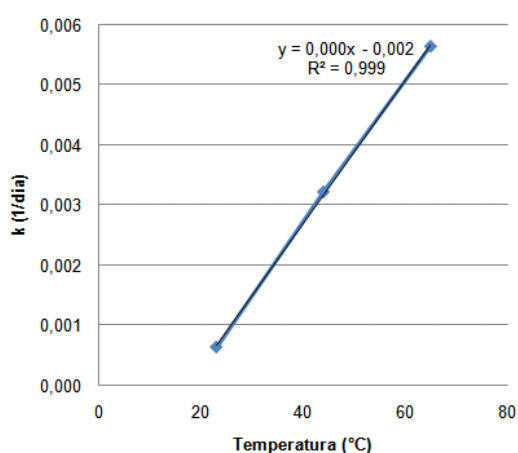
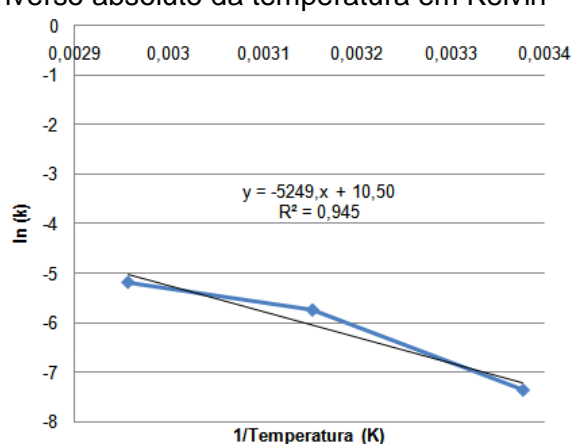


Figura 103 – Logaritmo natural de “k” versus inverso absoluto da temperatura em Kelvin



O valor da energia de ativação aparente é o módulo do coeficiente angular da reta multiplicado pela constante universal dos gases R (8,314 J/mol.K) e igual à 43,6 kJ/mol.

A partir do tratamento matemático adotado para o cálculo da energia de ativação pela ASTM 1074:2011 modificada verificou-se que o tratamento para valores compreendidos entre o fim da indução até o período de fim da aceleração,

ou seja, até 12 horas, aproximadamente, no caso do cimento CP V ARI e CP V-REF há necessidade de tratamento matemático diferenciado para este trecho porque possui inclinação da reta diferente daquela verificada no período de desaceleração.

8.4.4. Análise comparativa e geral dos métodos calorimétricos aplicados

Considerando o cimento CP V – REF foi realizada uma comparação entre os métodos para avaliar a temperatura máxima medida na amostra, máximo calor acumulado determinado e o grau de hidratação (α) em relação ao calor de hidratação teórico (H_{cem}) dos cimentos CP V-REF e CP V-ARI para a idade de 168 horas e conforme mostra a Tabela 51.

Tabela 51 – Análise comparativa geral entre os métodos calorimétricos estudados na idade de 168 horas

Amostra	Método da garrafa de <i>Langavant</i>			HeatBox				Calorimetria de condução isotérmica		
	T _{máx} (°C)	Calor acumulado (J/g)	α ⁽⁷⁾	T _{máx} (°C)	E _a (kJ/mol)	Calor acumulado ⁽¹⁾ (J/g)	α	T _{ensaio} (°C)	Calor acumulado total (J/g)	α
CP V REF	59,1	319	0,79	71,8	33,5 ⁽⁴⁾	335	0,83	23	365	0,90
					34,0 ⁽⁵⁾	331	0,82	44	360	0,89
					40,0 ⁽⁶⁾	332	0,82	65	372	0,92
CP IV M15	60,7	323	-	71,7	33,5 ⁽⁴⁾	294	n.d	23	371	n.d
					n.d	n.d		44	334	
					40,0 ⁽⁶⁾	297		65	346	
CP V ARI	n.d	n.d	-	72,8	33,5 ⁽⁴⁾	332	0,80	23	370	0,89
					43,0 ⁽⁵⁾	334	0,81	44	364	0,89
					40,0 ⁽⁶⁾	332	0,80	65	380	0,92

Notas: n.d=não determinado.

(1) em relação ao índice de maturidade;

(2) Cimento CP V-REF: $H_{cem}=404,4$ J/g e Cimento CP V ARI: $H_{cem}=414,3$

(3) Não foi realizada a análise comparativa do grau de hidratação para os métodos calorimétricos utilizados para o cimento CP IV M15 porque não foi possível calcular o H_{cem} para este cimento;

(4) Freiesleben, Pedersen (1985);

(5) Calculado a partir de dados de calorimetria isotérmica;

(6) Valor recomendado pela ASTM 1074:2011;

(7) Grau de hidratação.

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir da análise dos dados verifica-se que o maior grau de hidratação é verificado para os resultados determinados com calorímetro isotérmico e variando de 0,90 (365 J/g) até 0,92 (372 J/g) para o cimento CP V-REF e variando de 0,89 (370 J/g) até 0,92 (380 J/g) para o cimento CP V ARI. O grau de hidratação para a amostra de cimento CP IV M15 não foi calculado porque a equação de Bogue não se aplica para cimentos compostos. O menor grau de hidratação é verificado através do método da garrafa de Langavant, ou seja, 0,79 (319 J/g) para o cimento CP V ARI. Para o cálculo através do HeatBox, verificou-se que o grau de hidratação variou de 0,82 (332 J/g) até 0,83 (335 J/g) para o cimento tipo CP V-REF. O maior grau de hidratação foi verificado para o ensaio no calorímetro isotérmico com temperatura de ensaio de 65°C para a idade de 168 horas. No caso do cimento CP V-REF e CP V ARI, verifica-se um sensível aumento do grau de hidratação na temperatura de ensaio constante de 65°C e em relação à temperatura de ensaio de 23°C.

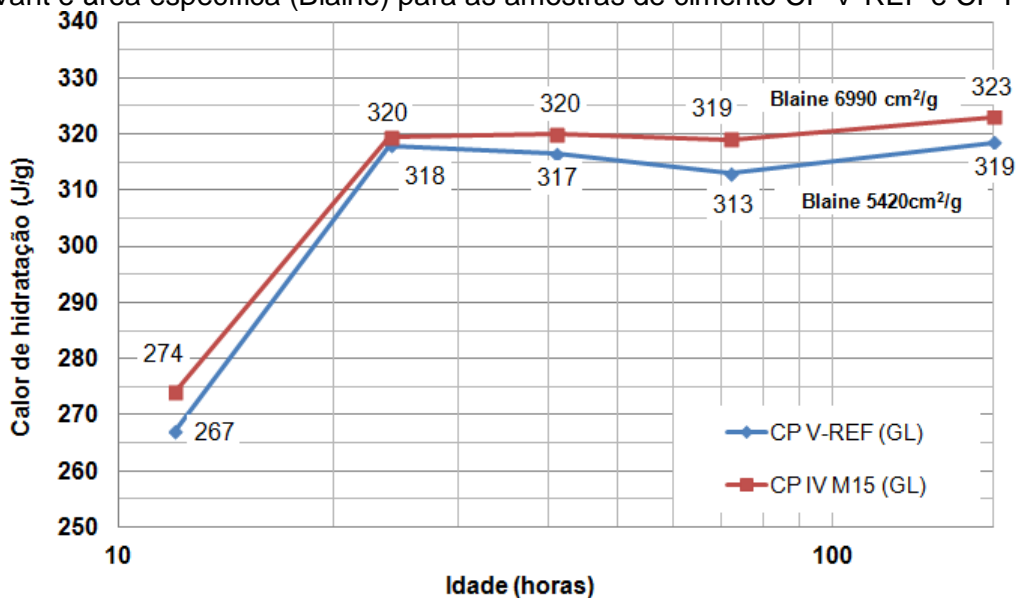
A temperatura das amostras medidas foi de 59,1°C e 60,7°C para os cimentos CP V-REF e CP IV M15, respectivamente, através do método da garrafa de Langavant. Para o ensaio pelo método do HeatBox as temperaturas máximas medidas foram de 71,8°C e 71,7°C para as amostras de cimento CP V ARI e CP IV M15, respectivamente. As temperaturas de ensaio de calorimetria isotérmica adotadas são constantes em 23°C, 44°C e 65°C. Verifica-se que a variação na máxima temperatura para os dois cimentos é pequena devido ao incremento de temperatura resultante do efeito da adição do metacaulim. Os maiores valores de calor de hidratação acumulados para os cimentos CP V-REF e CP V ARI foram verificados pelo ensaio isotérmico, seguido dos ensaios através do HeatBox e, sendo verificado o menor calor gerado pelo ensaio pelo método da garrafa de Langavant. Observou-se que os dados fornecidos através do HeatBox considerando o cimento CP IV M15 são menores quando comparados com os cimentos CP V-REF e CP V ARI e diferem dos resultados verificados pelo método da garrafa de Langavant e calorímetro isotérmico.

As diferenças medidas no desenvolvimento das temperaturas entre os calorímetros pelo método da garrafa de Langavant e o HeatBox resultam em diferentes velocidades de reação e diferentes graus de hidratação entre as duas determinações. Através das medidas realizadas verifica-se uma menor perda de temperatura da amostra para o ambiente pelo equipamento HeatBox quando

comparado com a garrafa de *Langavant* e aproxima-se do comportamento de temperaturas em uma estrutura em concreto massa, por exemplo.

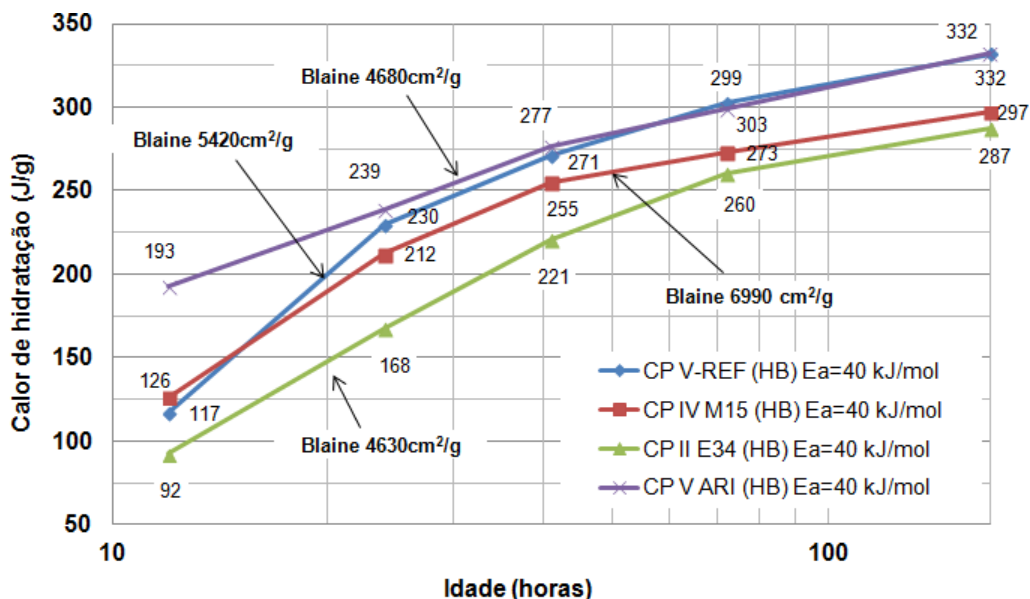
A Figura 104 mostra o desenvolvimento do calor de hidratação acumulado para as idades de 12, 24, 41, 72 e 168 horas determinado através do método da garrafa de Langavant e indica a área específica de cada uma das amostras.

Figura 104 – Calor de hidratação acumulado determinado através do método da garrafa de Langavant e área específica (Blaine) para as amostras de cimento CP V-REF e CP IV M15.



A Figura 105 ilustra o desenvolvimento do calor de hidratação acumulado para as idades de 12, 24, 41, 72 e 168 horas determinado através do calorímetro HeatBox e indica a área específica de cada uma das amostras.

Figura 105 – Calor de hidratação acumulado determinado através do HeatBox e área específica (Blaine) para as amostras de cimento CP V-REF, CP IV M15, CP II E34 e CP V ARI.



A Figura 106, Figura 107 e Figura 108 mostram o desenvolvimento do calor de hidratação acumulado para as idades de 12, 24, 41, 72 e 168 horas e determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C para as amostras de cimento sem adição, composto com escória e composto com metacaulim, respectivamente e indicam a área específica de cada uma das amostras.

Figura 106 – Calor de hidratação acumulado determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C e área específica (Blaine) para as amostras de cimento sem adição

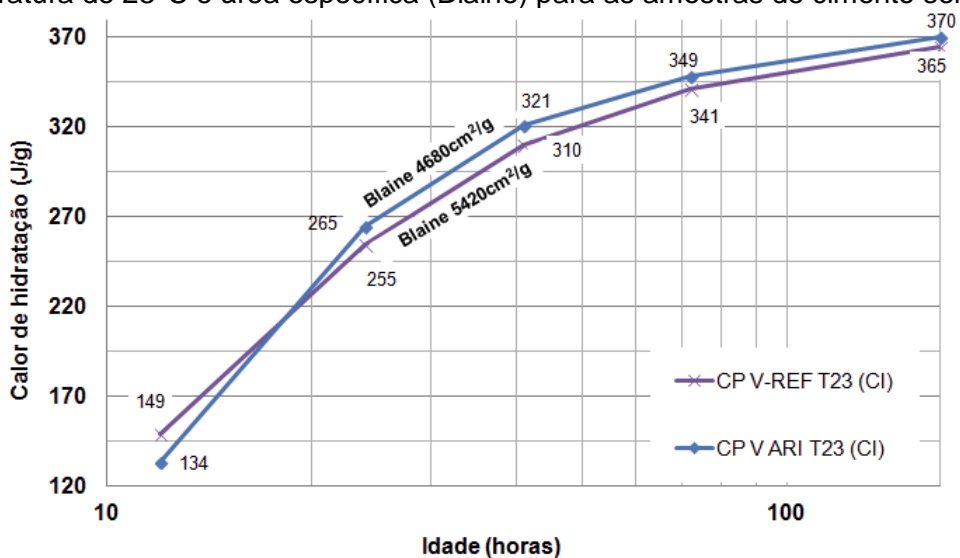


Figura 107 – Calor de hidratação acumulado determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C e área específica (Blaine) para as amostras de cimento compostos com escória de alto forno

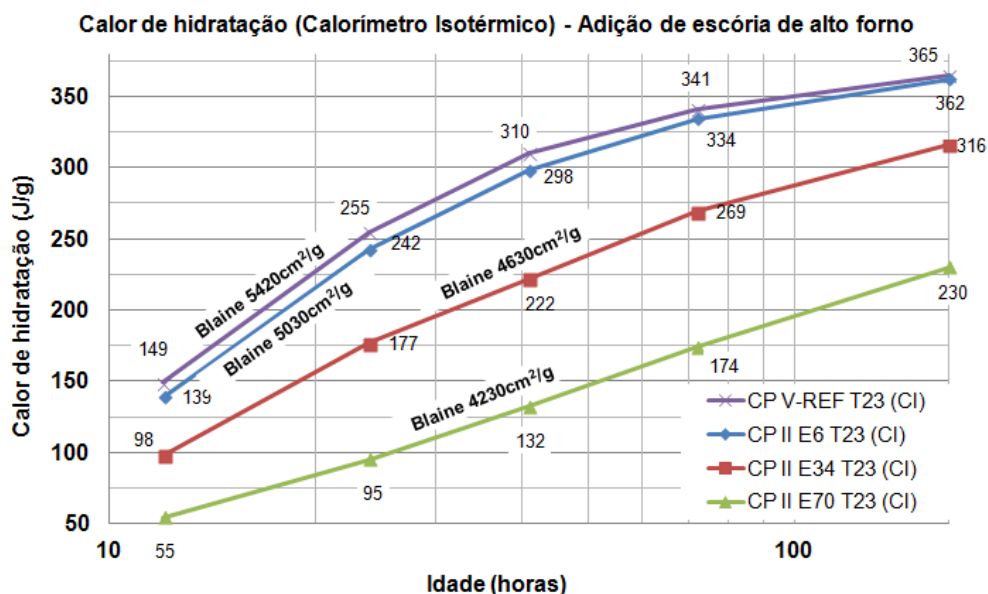
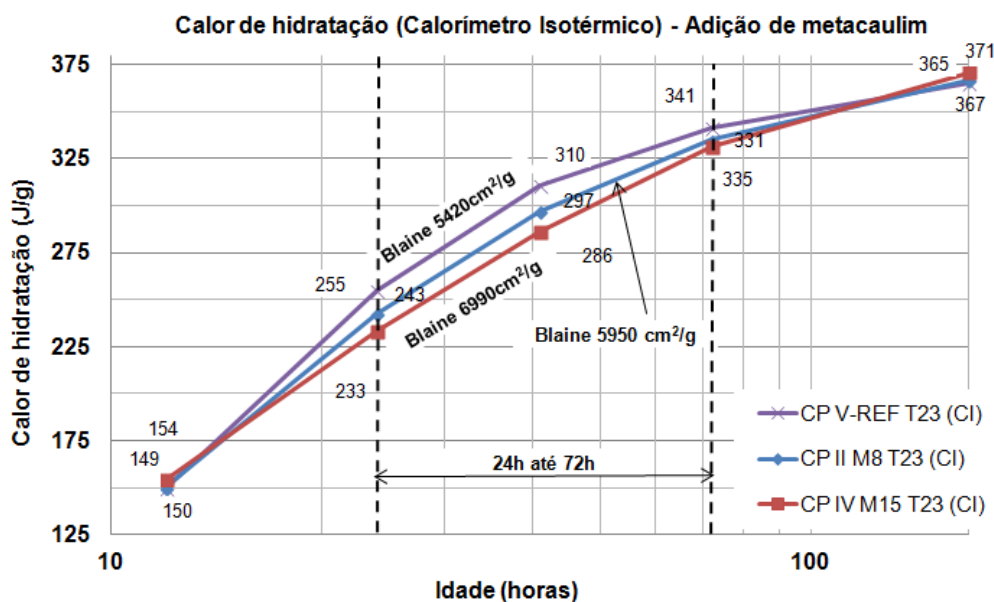


Figura 108 – Calor de hidratação acumulado determinado através do calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C e área específica (Blaine) para as amostras de cimento compostos com metacaulim



A taxa de hidratação e a quantidade de calor durante as reações de hidratação são influenciadas pela finura das partículas de cimento (área específica) e pelo teor de adição influenciando diretamente direta na cinética e quantidade de calor de hidratação dos cimentos Portland. A hidratação de cimentos com maior teor de finos e conseqüente maior área específica resultam em uma hidratação de maior

velocidade. A escolha do tipo de cimento influencia diretamente no nível de temperatura no interior de uma estrutura de concreto e a sua maior probabilidade de fissuração por origem térmica. Desta forma devem ser evitados cimentos com maior finura e menor teor de adição em sua composição para minimizar a fissuração de elementos de concreto.

9 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, os resultados obtidos a partir das técnicas calorimétricas adotadas demonstram que a quantidade de adição de escória de alto forno e metacaulim para os cimentos compostos impactam diretamente na hidratação do cimento Portland alterando principalmente a taxa de reação, tempo de indução e calor de hidratação total acumulado em relação ao cimento CP V-REF sem adições. A seguir são apresentadas as principais conclusões depreendidas do estudo realizado:

- As curvas de evolução de calor da hidratação do cimento documentadas neste projeto atestam a característica específica de quantificação global dos calorímetros e em relação às reações de hidratação que ocorrem sem recorrer a informações individuais de cada fase do cimento e que pode ser representada como grau de hidratação em relação ao calor total de hidratação quantificado pelas fases formadas.
- Cimentos compostos com escória de alto forno: os cimentos compostos CP II E6, CP II E34 e CP III 70, com adição de teor de 6%, 34% e 70% de escória de alto forno, respectivamente, apresentam calor de hidratação acumulado menor à medida que se aumenta o teor de escória no cimento e, proporcionalmente, a quantidade de clínquer na composição do cimento é reduzida. A taxa da reação diminui e o tempo de indução aumenta sensivelmente quanto maior o teor de adição de escória. O calor de hidratação total acumulado é menor quanto maior for o teor de adição resultando em menor temperatura gerada pela amostra quando em condição semiadiabática e isotérmica.
- O calor de hidratação acumulado dado em $J.g^{-1}$ ou $kJ.kg^{-1}$ e em relação ao tempo é menor com a substituição parcial do cimento pela substituição parcial do cimento pela escória de alto forno devido à diminuição da quantidade de clínquer o que resulta em menor calor gerado pelas reações químicas de hidratação. Através do calorímetro isotérmico notou-se diferença significativa no calor de hidratação acumulado para os cimentos tipo CP II e compostos

com adição de 6% e 34% de escória de alto forno diferença no calor de hidratação acumulado de 25% (76 J/g) às 41 horas e 13% (13 J/g) às 168 horas, respectivamente. Esta diferença deve-se as quantidades mínimas e máximas preconizadas pela norma ABNT NBR 16697. O cimento tipo CP IV e composto com 70% de escória apresentou o menor calor de hidratação acumulado com redução de 57% (178 J/g) na idade de 41 horas e de 37% (135 J/g) na idade de 168 horas e em relação ao cimento referência e sem adição.

- Cimento composto com metacaulim nomeados CP II M8 e CP IV M15 compostos com teores de 8% e 15% de metacaulim, respectivamente, apresentam calor de hidratação total acumulado similar. Como o metacaulim é altamente reativo e com área específica superficial elevada, a redução parcial do clínquer devido a sua substituição é compensada pela presença destas partículas que atuam como um indutor da reação ou como efeito nucleador. Este efeito promove aceleração das reações iniciais resultando em menor tempo de indução e sendo mais evidenciada para a adição de 15% de metacaulim. Este efeito resulta em maior taxa de aceleração inicial e, após atingir o pico aceleração-desaceleração, também apresenta maior taxa de desaceleração. A partir dos ensaios em calorímetro isotérmico na temperatura de 23°C verificou-se que a amostra com adição de 8% de metacaulim apresentou maior aceleração até a idade de 12 horas e um aumento de 8% (13J/g) em relação à amostra de referência teórica e sem adição para esta idade. Na idade de 168 horas verificou-se aumento de 8% (31 J/g) em relação a amostra de referência teórica e sem adição. A amostra CP IV M15 e com adição de 15% de metacaulim apresentou maior aceleração até a idade de 12 horas e um aumento de 18% (27J/g) na idade de 168 horas em relação a amostra de referência teórica e sem adição. Na idade de 168 horas verificou-se aumento de 16% (61 J/g) em relação a amostra de referência teórica e sem adição.
- O cimento “sem adição” nomeado CP V ARI apresentou calor de hidratação acumulado similar ao cimento CP V-REF com a utilização do calorímetro semiadiabático, e praticamente com a mesma temperatura máxima atingida

pela amostra pelo calorímetro HeatBox. Através das curvas de fluxo de calor para estes dois cimentos do mesmo fabricante verifica-se que possuem o mesmo tempo de indução e, até a idade de sete horas, possuem a mesma taxa de aceleração com curvas de fluxo de calor praticamente sobrepostas. Após este período há uma redução na taxa de aceleração do cimento CP V ARI que apresenta dois picos característicos, que não foi possível identificar nesta pesquisa. O pico de aceleração-desaceleração é maior para o cimento CP V-REF e a taxa de desaceleração é maior para o cimento CP V-REF.

- Na calorimetria isotérmica, a temperatura fixada de operação em que as reações de hidratação ocorrem define diretamente a evolução das reações iniciais, com deslocamento do pico da etapa de aceleração-desaceleração, diminuição do período de indução e maior liberação de calor. A temperatura em que as reações de hidratação ocorrem afeta a dissolução das fases anidras e, conseqüentemente, as reações iniciais diminuindo a solubilidade da portlandita. O efeito da temperatura é evidenciado através do deslocamento do pico da etapa de aceleração e desaceleração que ocorre em menor tempo e com maior liberação de calor, praticamente sem período de indução para a temperatura de 44°C e 65°C. Verificou-se que há uma tendência no aumento do grau de hidratação para a idade de 168 horas para o cimento CP V-REF quando a temperatura de cura é mais elevada. Os cimentos compostos com maior teor de escória de alto forno e metacaulim apresentaram as maiores diferenças no calor total acumulado e maior grau de hidratação determinado na temperatura de ensaio de 44°C e 65°C quando comparados com a temperatura de 23°C.
- Os estudos de hidratação por calorimetria isotérmica é uma boa alternativa para avaliação de amostras de cimento nas primeiras idades, fornecendo perfis através das curvas características de fluxo de calor e curvas de calor de hidratação acumulado para entendimento do comportamento de pastas.
- A determinação da energia de ativação por meio de medidas calorimétricas em temperaturas isotérmicas apresentou boa correlação com os valores obtidos da literatura e constituem uma boa alternativa para o entendimento da

cinética das reações em argamassas e concretos; Não foi possível comparar os resultados da energia de ativação aparente dos ensaios mecânicos com os calorimétricos devido à dificuldade de estrutura de laboratório em manter a cura dos corpos-de-prova a 65°C.

- Os estudos de calor de hidratação isotérmicos são uma alternativa para avaliação do desempenho de cimentos, adições e aditivos. Por ser realizado a uma temperatura constante não representa propriamente o que ocorre no interior dos elementos estruturais na prática, onde os materiais cimentícios desenvolvem propriedades mecânicas e térmicas em condições prevalentemente semiadiabáticas, como observados pelos calorímetros de *Langavant* e HeatBox. O HeatBox permite a utilização de amostras de argamassas e concretos para realizar de forma direta a evolução do calor de hidratação e de maiores volumes em relação ao método da garrafa de *Langavant* (argamassas) e calorímetro isotérmico (pastas e argamassas).
- Os calorímetros semiadiabáticos são equipamentos que fornecem bons resultados para o cálculo do calor de hidratação a partir do monitoramento da evolução das temperaturas diretamente na amostra. O cálculo do calor de hidratação em função da maturidade pode ser utilizado para avaliação do risco de fissuração de origem térmica em estruturas em concreto massa. No caso do calorímetro HeatBox é possível utilizar uma amostra do concreto que será aplicado no elemento estrutural para calcular o calor de hidratação em função do índice de maturidade a partir da evolução das temperaturas medidos diretamente na amostra.
- Os estudos através calorímetro HeatBox em argamassas apresentaram uma alternativa para previsão do calor de hidratação em função do índice de maturidade. Os resultados de calor de hidratação para o cimento composto com adição de metacaulim não apresentou bom resultado para a amostra estudada. Para maior representatividade dos resultados é necessário realizar pelo menos duas determinações, no mínimo, por amostra de argamassa ou concreto, para se utilizar os dados médios como resultado final.

- Os resultados de calor de hidratação acumulado total determinados através do HeatBox são de 7% até 11%, aproximadamente, menores que os resultados fornecidos pelo calorímetro isotérmico para a amostra de cimento CP V-REF. Enquanto que os resultados determinados pelo método da garrafa de Langavant são de 11% até 14% menores que os resultados fornecidos pelo calorímetro isotérmico para a mesma amostra de cimento.
- O grau de hidratação calculado na idade de 168 horas e a partir do calor de hidratação teórico é de 0,79 para a determinação através do método da garrafa de Langavant, 0,83 para a determinação através do calorímetro HeatBox e de 0,90, 0,89 e 0,92 para a determinação através do calorímetro isotérmico nas temperaturas de ensaio de 23°C, 44°C e 65°C, respectivamente. O calorímetro isotérmico considerando a temperatura de ensaio de 65°C apresentou o maior grau de hidratação devido a maior velocidade de desenvolvimento da reação na temperatura de ensaio considerada.

10 ESTUDOS FUTUROS

A seguir, são elencadas, indicações para a continuidade da pesquisa em estudos futuros:

- ✓ Avaliar a influência de outras adições minerais não consideradas nesta pesquisa, através da utilização das medidas calorimétricas;
- ✓ Estender o estudo do calorímetro semiadiabático HeatBox para concretos;
- ✓ Estudo comparativo entre calorímetro adiabático e semiadiabático para avaliar as taxas de reações e temperaturas desenvolvidas durante a hidratação dos cimentos;
- ✓ Estudo comparativo entre calorímetro adiabático e semiadiabático para avaliar o desenvolvimento das temperaturas nestes equipamentos;
- ✓ Estudo comparativo entre as temperaturas fornecidas pelo calorímetro semiadiabático e estrutura real instrumentada com sensores térmicos para avaliar o desenvolvimento das temperaturas.
- ✓ Estudo da influência de maiores e menores temperaturas das consideradas nesta pesquisa para ampliar a avaliação da cinética da hidratação;
- ✓ Estudo sobre a determinação da energia de ativação para cimentos compostos por meio de calorímetro isotérmico em correlação com as propriedades mecânicas de materiais compósitos de cimento Portland.
- ✓ Estudo sobre a energia de ativação durante o período de aceleração das reações de hidratação de cimentos Portland com o detalhamento e identificação de compostos formados em pastas endurecidas empregando-se DRX com tratamento por Ritviold e termogravimetria.

11 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11578**. Cimento Portland composto – Especificação. Rio de Janeiro, 1997

_____. **NBR 11579**. Cimento – Determinação do Índice de Finura por meio da Peneira 75 μ M. Rio de Janeiro, 2013.

_____. **NBR 11582**. Cimento – Determinação da Expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016.

_____. **NBR 12006**. Cimento - Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 12653**. Materiais pozolânicos. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 13116**. Cimento Portland de baixo calor de hidratação – Especificação. Rio de Janeiro, 1994.

_____. **NBR 13737**. Água - Determinação de fluoreto - Método colorimétrico Spadns, visual de alizarina e eletrodo de íon específico. Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 14656**. Análise química qualitativa, semiquantativa ou quantitativa por espectrometria por fluorescência de raios-X. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR 15894**. Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta-Parte 1: Requisitos, Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 15895**. Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chappelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.

_____. **NBR 16372**. Cimento – Determinação da Finura pelo Método de Permeabilidade ao ar (Método Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 16605**. Cimento – Determinação da Massa Específica. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16606.** Cimento – Determinação da Pasta de Consistência Normal. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 16607.** Cimento – Determinação do Tempo de Pega. Rio de Janeiro, 2017.

_____. **NBR 5732.** Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 7215.** Cimento – Determinação da Resistência à Compressão. Rio de Janeiro, 1997.

_____. **NBR 8809.** Cimento Portland — Determinação do calor de hidratação a partir do calor de dissolução — Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1993.

_____. **NBR NM 11-2.** Cimento Portland – Análise química – Determinação de óxidos principais por complexometria Parte 2: Método ABNT. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 13.** Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 16.** Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 18.** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 19.** Cimento Portland - Análise química - Determinação de enxofre na forma de sulfeto. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 20.** Cimento Portland e suas matérias-primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 22.** Cimento Portland com adições de materiais pozolânicos - Análise química - Método de arbitragem. Rio de Janeiro, 2012.

_____. **NBR NM 76.** Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine). Rio de Janeiro, 1998.

_____. **NBR NM 9.** Concreto e argamassa - Determinação dos tempos de pega por meio de resistência à penetração. Rio de Janeiro, 2003.

_____. **NBR 13810.** Determinação de metais - Método de Espectrometria de Absorção Atômica. Rio de Janeiro, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM C 1702.** Standard test method for measurement of heat of hydration of hydraulic cementations materials using isothermal conduction calorimetry, 2017.

_____. **ASTM C 114.** Standard Test Method for Chemical Analysis of Hydraulic Cement, 2015.

_____. **ASTM C 618.** Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, 2008a.

_____. **ASTM C1074.** Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method, 2011.

_____. **ASTM C1365-06.** Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis, 2011.

_____. **ASTM C150.** Standard Specification for Portland Cement, 2005.

_____. **ASTM C1679** Determinação da cinética de hidratação de misturas de cimentos hidráulicos através de calorímetro isotérmico, 2008.

_____. **ASTM C186.** Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement, 2017.

_____. **ASTM D 512.** Standard Test Methods for Chloride Ion In Water, 2012.

_____. **ASTM E 794-06.** Standard Test Method for Melting and Crystallization Temperatures by Thermal Analysis, 2018.

ATKINS, P., PAULA, J. **Physical Chemistry.** W.H. Freeman & Company; 9th ed. Edition, 972p.,2009.

BARBOSA, M.P et al **O método da maturidade na determinação da resistência à compressão do CAD produzido com seixo rolado**. 1º Encontro Nacional de Pesquisa-Projeto-Produção em concreto pré-moldado. São Carlos, 2005.

BATTAGIN, A. F. **Cimento Portland**. CONCRETO: Ciência e tecnologia, por Geraldo C. ISAIA, 185-232p. São Paulo, 2011.

BENAMEUR, et al **Determination of Apparent Activation Energy of concrete by isothermal calorimetry**. Cement and Concrete Research, Fev. 301pp-305., 2000.

BOGUE, R.H. **Chemistry of Portland Cement**.New York, Reinhold, 1955.

BRODA et.al. **Conception of an isothermal calorimeter for concrete—Determination of the apparent activation energy**. Materials and Structures, Vol. 35, pp 389-394, 2002.

BROWN, T. L, et al **Chemistry : the central science**.12th Edition. (12th ed. ed.) Upper, Saddle, River, Nj: Pearson Prentice Hall, 2012.

BS EN 1370. Specification for low heat Portland cement, 1979.

BS EN 4550. Methods of testing cement. Physical tests. Test for heat of hydration. Part 3 Section 3.8, 1978.

BS EN 196-8. Method of testing cement - Part 8-Heat of hydration - Solution method, 2010.

BS EN 196-9. Method of testing cement - Part 9-Heat of hydration - Semi adiabatic method. 2010.

BS EN 197. Cement. Composition, specifications and conformity criteria for common cements, 2000.

BS EN-196-1. Methods of testing cement. Determination of strength, 2005.

BULLARD, J. W. **Mechanisms of cement hydration**. Cement and Concrete Research. Volume 41, Issue 12, December 2011, Pages 1208-1223, 2011.

BYE G.C. **Portland Cement-Composition Production and Properties**. Pergamon Press, 144p., 1983.

CAMPITELI, V. C.. **Adição de filer calcário ao cimento Portland comum simples: sua influência em algumas propriedades de pastas e argamassas, devida a alterações na granulometria do aglomerante**. 80pTese (Pós-Graduação em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

CARINO, N. J. LEW. **O Método da Maturidade: da teoria à aplicação**, H.S (divisão das estruturas – 861), Congresso das estruturas, Washington, 2001.

CARINO, N. J. **The Maturity Method**. Chapter 5 in Handbook on Nondestructive Testing of Concrete, 2nd Edition, Malhotra, V. M. and Carino, N. J., Eds., CRC Press Inc., Boca Raton, FL, and ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

CARINO, N. J., **The Maturity Method: Theory and Application**. ASTM Journal of Cement, Concrete, and Aggregates, Vol 6, No. 2, Winter, pp. 61–73, 1984.

CARINO, N.J. **The Maturity Method**. In Handbook on Nondestructive Testing of Concrete, Eds. V.M. Malhotra and N.J. Carino, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 101-146., 1991.

CARVALHO, A.G. **Energia de ativação dos concretos: Modelagem e experimentação**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2002.

CARVALHO, J. **Análise do ciclo de vida ambiental aplicada à construção civil: estudo de caso: comparação entre cimentos Portland com adição de resíduos**. 102 f. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2002.

CINCOTTO, M. A. **Reações de hidratação e pozolânicas**. In: Geraldo Isaia. (Org.). Concreto: Ciência e Tecnologia. 1. ed. São Paulo: Ibracon, p. 381-p.412., 2011.

COSTA, E. B. et al **Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 75-86, 2013.

COSTOYA, M., **Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicat**. Thesis. ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE. Lausanne, EPFL, 2008.

D'ALOIA, L.; CHANVILLARD, G. **Determining the apparent activation energy of concrete Ea – numerical simulations of the heat of hydration of cement**. Cement and Concrete Research – Pergamon, n. 32, France, 2002.

DAL MOLIN, D. **Adições minerais**. In: Geraldo Isaia. (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1 ed. São Paulo: Ibracon, 2011, cap. 8, p. 261-p.309., 2011.

DIAMOND, S. **Cement pastes: rheology and evolution of properties and structures**. In.: International Congress of Chemical On Cement, 7., 1980, Paris. **Proceedings...** Paris, v.4, p. 113-123, 1981.

FREIESLEBEN e PEDERSEN. **Curing of Concrete Structures**. CEB Information Bulletin 166, May, 42 p., 1985.

FREIESLEBEN HANSEN, P.; PEDERSEN E.J. **Maturity computer for controlling curing and hardening of concrete**. Nordisk Betong, 1., 19, p.21–25, 1977.

FREIESLEBEN P. H.; JENSEN O.M. **A sample holder for the study of isothermal heat of hydration of cement**. Materials and Structures, v. 31, p. 133-136, 1998.

FUNAHASHI JR. E. I. .; KUPERMAN S. C. **Estudo de tensões térmicas em vertedouro de pequena central hidrelétrica**. VII Simpósio sobre pequenas e médias centrais hidrelétricas. São Paulo – SP, 11 a 13 de Maio, 2010.

FURNAS. **Concretos: Massa, estrutural, projetado e compactado com rolo. Ensaios e propriedades**. Editor: Pacelli W. A., PINI, São Paulo, 1997.

GAMBALE, E. A. et al **Análise estatística dos parâmetros que intervêm no fenômeno térmico do concreto massa**. 52º Congresso Brasileiro do Concreto, IBRACON. Fortaleza, 2010.

GAUTIER, E.; REGOURD, M. **Le durcissement du béton en fonction de température**. In: Colloque International sur le béton jeune. Proceedings. Avril, v.I, p. 145-150. 1982.

GOBBI, A. Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012 : uma análise crítica a partir de métodos complementares. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2014.

HEWLETT, P. C. (Ed.). **LEA's Chemistry of cement and concrete**. 4 ed. [S.l]: Elsevier, 1083p., 2016.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. **Hydration of Portland cement**. In: Barnes, P. (Ed.). *Structure and Performance of Cement*. Essex: Applied Science Publishers. p.123-p.318, 1983.

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

JULLIAND, P.; Scrivener, K. ; GALLUCCI, E. **Early Hydration of Cementitious Systems**. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.

KADRI, E-H, DUVAL, R. **Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars**. In ACI Materials Journal 99(2):138-142, 2002.

KIM J. K. et al **Estimation of compressive Strength by a new apparent Activation energy function**. Cement and concrete research, pp. 217-225., 2001.

KJELLEN, K.O., DETWILER, R. J. **Later age strength prediction by a modified maturity method**. ACI Material Journal, pp. 220-227, 1993.

KUPERMAN, S. C. **Concreto massa, convencional e compactado com rolo para barragens**. Concreto: Ensino, pesquisa e realizações, Ibracon, São Paulo, v. 2, 2005.

MA, W.; Sample, D.; Martin, R.; and Brown, P. W..**Calorimetric study of cement**

blends containing fly ash, silica fume, and slag at elevated temperatures. Cement, Concrete, and Aggregates, V. 16, pp. 93-99, 1994.

MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials.** Amsterdam: Gordon and Breach Publishers, 1996.

MCINTOSHI, J. D.. **Electrical curing of concrete.** Concrete Research, Vol. 1, n. 1, Jan. , pp. 21-28, 1949.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedade e materiais-** 2ª Edição. Ed.: IBRACON. Português, p. 751, 2014.

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

NEVILLE, A.M; BROOKS, J.J. **Tecnologia do concreto.** 2. ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 448p. , 2013.

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

PERES, L.D.P. **Avaliação de propriedades mecânicas de peças pré-moldadas submetidas à cura térmica pelo método da maturidade: estudo de caso.** 2006. 165 f. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Ilha Solteira, 2006.

POOLE, J.L., Riding, K.A., Folliard, K.J., Juenger, M.C.G., & Schindler, A.K. (2007a). **Methods for Calculating Activation Energy for Portland Cement.** ACI Materials Journal,(104)(11). pp303-311, 2007.

QUARCIONNI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - estudo em pasta.** 2008. 172f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica do Estado de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 2008.

RASTRUP, E. **Heat of Hydration in Concrete**. Magazine of Concrete Research. Copenhagen, v. 6, ed. 17, p. 79-92, 1954.

REGOURD M. et al. **Characterization et activation thermique des ciments au laitier**. In: International Congress on Chemistry of Cement, 7th Proceedings. Paris, v.I, p.III 105-III 111, 1980.

SANDBERG, P.; BENINI, H. **O uso da calorimetria como uma técnica de controle tecnológico de materiais**. p. 22-26. Revista Concreto. IBRACON. Ano XXXVI, nº 51-Jul-Ago-Set, 2008.

SCHINDLER, A.K. **Concrete Hydration, Temperature Development, and Setting at Early Ages**. PhD Dissertation, University of Texas at Austin, Austin, TX. 2002.

SCRIVENER K., SNELLINGS R., . LOTHENBACH B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Taylor & Francis. 560p., 2016

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

SCRIVENER, K.L.; JULLIAND, P.; MONTEIRO, P.J.M. **Advances in understanding hydration of Portland cement**. Cement and Concrete Research. V. 78A, p38-p56, 2015.

SILVA, M. G. **A Influência da Temperatura na Hidratação dos Cimentos de Escória de Alto-Forno**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo. 1998.

SNIC. Sindicato nacional das indústrias de cimento. Disponível em <http://snic.org.br/assets/pdf/numeros/1513362602.pdf> acesso em: 16.04.2018>.

Tank, R.C.; Carino, N.J., **Rate constant functions for strength development of concrete**. ACI Materials Journal, Vol. 88, No. 1, Jan-Feb, pp. 74-83, 1991.

- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. Ed. London: Thomas Telford, 459p 1998.
- ULM, F. J., COUSSY, O., **Modelling of thermochemomechanical couplings of concrete at early ages**. Journal of Engineering's Mechanics (ASCE), vol, 121, n°7, pp. 785-794, Jul. 1995.
- USGS. Cement statistic and information, 2018. Disponível em <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2018-cemen.pdf> > acesso em: 16.04.2018.
- VERBECK G. J.; FOSTER C. W. **Long-time study of cement performance in concrete: Chapter 6 - The heats of hydration of the cements. Proceedings**. American Society for Testing and Materials, 50, 1235-1262, 1950.
- WADSÖ, L. **Operational issues in isothermal calorimetry**. Cement and Concrete Research. 40 (7) 1129p-1137p., 2010.
- WADSÖ, L. **Applications of an eight-channel isothermal conduction calorimeter for cement hydration studies**. Cement International 5 (3). 94p-101p, 2005.
- WADSÖ, L. **Using isothermal (heat conduction) calorimetry to study the effect of mixing intensity on reaction rate of cement mortars**. In: International congress on the chemistry of cement, 12., Montreal, Canada. 2007.
- WADSÖ, L.. **An experimental comparison between isothermal calorimetry, semi-adiabatic calorimetry and solution calorimetry for the study of cement hydration**. Nordtest Report TR 522, Suécia, nov., 2003.
- WADSÖ, L. **Calorimetry**. In: Taylor & Francis. A Practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. 506p., 2016.
- WIRQUIN, E.; BRODA, M.; DUTHOIT, B. **Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means influence of a superplasticizer**. Cement and Concrete Research, Elmsford, v.32, p.1207-1213, 2002.

ZHANG, M. H.; MALHOTRA, V. M. **Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic materials and its use in concrete.** Cement and Concrete Research, v. 25, n. 8, p. 1713-1725, 1995.