

Capítulo 11

Reações de Hidratação e Pozolânicas

Maria Alba Cincotto
Universidade de São Paulo

11.1 Introdução

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 filer calcário, materiais pozolânicos – cinza volante, sílica ativa, argila calcinada – e escória de alto forno; mais recentemente, outras escórias têm sido também utilizadas como adição. O clínquer é polifásico, com teores de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico característicos para cada produtor. Considerado esse conjunto, estarão disponíveis para reagir com a água cinco constituintes no cimento Portland comum e seis constituintes no cimento composto, formando um sistema complexo, uma vez que cada constituinte tem uma participação particular nessa interação.

A função dos cimentos em mistura com a água é aglomerar partículas (agregados quaisquer) e ligá-las pela formação de produtos hidratados com desenvolvimento de resistência mecânica e, após endurecimento, resistir à sua ação, daí a denominação recebida de ligante hidráulico. No estado fresco a mistura deve ser coesa e ter a capacidade de ser trabalhada e moldada em argamassa ou concreto.

A interação com a água denomina-se reação de hidratação, com formação de produtos hidratados a partir dos respectivos constituintes anidros, isto é, produtos que se transformam incorporando à sua estrutura cristalina íons OH^- . Sendo a reação com a água, três características são fundamentais nas propriedades dos cimentos: a solubilidade de cada um dos seus constituintes, influenciada pela respectiva área específica, e a reatividade das fases do clínquer. Os ligantes inicialmente dissolvem-se até a saturação¹, e ao reagir com a água formam compostos insolúveis responsáveis pelos fenômenos subsequentes. Quanto maior a reatividade, mais rapidamente se inicia a interação e formação dos produtos, como também,

¹ Uma solução é dita saturada quando a concentração dos íons da espécie química que está sendo dissolvida atinge o produto de solubilidade, e o sólido não mais se dissolve, sedimenta, formando o denominado “corpo de chão”.

quanto maior a área superficial, maior o contato entre os reagentes água-ligante, com favorecimento da taxa de reação.

O primeiro ponto importante de utilização prática é a relação água/cimento. A água inicialmente deve propiciar uma 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 das partículas terem cargas superficiais aglomeram-se para em seguida ligarem-se pela formação dos produtos hidratados.

Inicialmente, quando todo volume de água está disponível, independente 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 se formar os produtos hidratados. A suspensão inicialmente fluida consolida gradativamente enrijecendo ao longo do tempo. O enrijecimento inicial e o endurecimento gradativo (ganho de resistência) é o efeito resultante da formação dos produtos hidratados, a partir de cada fase do clínquer, por diferentes reações, estando a cada uma associada um mecanismo e uma cinética de reação, esta vinculada à reatividade das fases e a condições de pressão e temperatura. O efeito da pressão é considerado em injeção de calda ou de concreto à grande profundidade. A temperatura acelera as reações e é, assim, um parâmetro importante a ser considerado em tecnologia de aplicação de argamassas, concretos, e de produção de pré-moldados principalmente os que são submetidos à cura térmica.

A interação com a água será mais extensa, quanto mais facilmente as partículas se deixarem molhar, e a contribuição do cimento é tanto mais eficiente para as propriedades dos materiais cimentícios quanto mais dispersas estiverem as suas partículas, que se encontram agregadas devido às cargas eletrostáticas de superfície, neutralizadas quando qualquer aditivo adicionado tem ação dispersante. O que dificulta a molhagem é a tensão superficial da água, neutralizada pela adição de um aditivo tenso-ativo.

Simultaneamente à homogeneização da suspensão, há dissolução das espécies químicas presentes até a saturação da solução. Espécies químicas hidratadas menos solúveis são formadas e precipitadas no meio, até o enrijecimento da mistura. O fenômeno inicial da hidratação é, pois, de dissolução-precipitação². Parte da água é consumida na hidratação e o excesso é evaporado, deixando vazios, poros e capilares. É importante nesta etapa a área superficial específica das partículas do ligante, por favorecer a dissolução e a continuidade da reação, assim como a temperatura ambiente. As reações continuam numa segunda etapa, quando a água dos poros difunde através dos produtos hidratados formados e dá continuidade à hidratação da fração ainda anidra da partícula; a reação de hidratação prossegue de fora para dentro, para cada partícula. Nessa etapa o mecanismo é denominado hidratação por difusão. O endurecimento continua após a consolidação da pasta,

² Dado que a formação dos compostos hidratados se dá em solução, o mecanismo de hidratação do cimento em inglês é dito “through solution” e em francês “dissolution-précipitation”, este adotado em português.

pela formação dos mesmos produtos, depositados nos vazios, ou outros, resultantes de interações, por exemplo, os formados por reações pozolânicas.

A velocidade de reação não é constante: nas idades iniciais, atinge um máximo e diminui em seguida, num período ao redor de 72 horas; daí a necessidade da cura do material cimentício, que garanta o desempenho e a durabilidade esperados. A cura pode ser feita em recipiente fechado, sem perda da água de mistura, submersa em água saturada de cal, em atmosfera a 100% de umidade, ou ao ambiente.

As reações iniciais são rápidas e se completam em idades seguintes mais lentamente, desde que haja contato do cimento com a água, no estado líquido ou gasoso. Para os materiais compósitos é a difusão da umidade ambiente para o seu interior, o que depende da porosidade da pasta. A hidratação e o crescimento cristalino dos produtos se dá nessa etapa por reação topoquímica (reação sólido-umidade ambiente).

11.2 Composição do Cimento Portland

Os constituintes do cimento Portland estão indicados no Quadro 1, juntamente com dados da sua solubilidade. Em virtude das matérias primas estarem em fusão incipiente na clinquerização os constituintes formados não são puros e contêm elementos substituintes na sua estrutura, em teor limite diferente para cada fase, exemplificados no Quadro 2, Taylor (1997), alterando a sua composição. Os silicatos tricálcico e dicálcico com substituintes recebem a denominação de alita e belita, respectivamente. Como exemplo, a proporção $1CaO : 3SiO_2$ na alita, é corrigida por cálculo para $0,95CaO:2,9SiO_2$ de fórmula igual a $(K_{<0,01}Na_{0,01}Fe_{0,02}Mg_{0,06}Ca_{2,9})(Al_{0,04}P_{<0,005}S_{<0,005}Si_{0,95})O_5$.

Quadro 1 – Espécies químicas constituintes do cimento Portland sem adições.

Especies químicas	Composição, em óxidos	Representação	Óxidos substituintes	Solubilidade
Alita Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	$\alpha-C_3S$	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3	Elevada
Belita Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	$\beta-C_2S$	$Al_2O_3, Fe_2O_3, SO_3, K_2O, MgO$	Baixa
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	$K_2O, Na_2O, Fe_2O_3, SiO_2$	Elevada; o teor de sílica, Na ou K alteram a taxa de dissolução
Ferroaluminato tetracálcico	$Série (x = 0-1) Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_7$	$C_4AF (x = 0,5)$	MgO, SiO_2, TiO_2	Aumenta com a relação Al/Fe
Pericálio Óxido de magnésio	MgO	M	-	Lenta
Cel livre Óxido de cálcio	CaO	C	-	Lenta
Arcanita Sulfato de potássio	K_2SO_4	$K\bar{S}$	-	Solúvel
Tenerdita Sulfato de sódio	Na_2SO_4	$N\bar{S}$	-	Solúvel
Langbeinita cárlica Sulfato duplo de potássio e cálcio	$K_2O.2CaO.3SO_3$	KC_2S_3	-	Solúvel
Alfitelite Sulfato duplo de potássio e sódio	$3K_2O.Na_2O.SO_3$	K_3NS_4	-	Solúvel
Gipsita ou Anidrita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ou $CaSO_4$	$C\bar{S}H_2$ ou $C\bar{S}$	-	Solúvel

Notação simplificada adotada em química do cimento:

$S = SiO_2$; $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $F = Fe_2O_3$; $M = MgO$; $N = Na_2O$; $K = K_2O$; $S = SO_3$.

Quadro 2 – Composição típica das fases do clínquer Portland, % em massa. Taylor (1997).

Fases do clínquer	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Alita*	0,1	1,1	1,0	25,2	0,1	0,1	0,1	71,6	0,0	0,0	0,7
Bélita*	0,1	0,5	2,1	31,5	0,1	0,2	0,9	63,5	0,2	0,0	0,9
Aluminato cúbico*	1,0	1,4	31,3	3,7	0,0	0,0	0,7	56,6	0,2	0,0	5,1
Aluminato ortorrômbico +	0,6	1,2	28,9	4,3	0,0	0,0	4,0	53,9	0,5	0,0	6,6
Aluminato (baixo ferro)++	0,4	1,0	33,8	4,6	0,0	0,0	0,5	58,1	0,6	0,0	1,0
Ferroaluminato de cálcio*	0,1	3,0	21,9	3,6	0,0	0,0	0,2	47,5	1,6	0,7	21,4
Ferroaluminato (baixo alumínio)+++	0,4	3,7	16,2	5,0	0,0	0,3	0,2	47,8	0,6	1,0	25,4

*Valores típicos para um clínquer comum com 1,65% de MgO, 3,1% de Fe₂O₃ e relação molar SO₃/(Na₂O + K₂O) < 1,0.

Para clíqueres afastados desta condição, a composição das fases pode diferir significativamente dos dados desta tabela.

+ Forma ortorrômbica ou pseudotetragonal presente em clíqueres com elevado teor de álcalis. A relação N/K varia com o clínquer.

++ Composição aproximada da fase aluminato em cimento branco (citado para comparação com o cimento Portland comum).

+++ Teores da fase ferroaluminato do clínquer de um cimento resistente a sulfato (M= 2,1%; A = 3,8%, F = 4,7%).

11.3 Produtos de Hidratação do Cimento Portland

A hidratação do cimento Portland é um sistema complexo, pois, embora cada fase tenha uma reação característica com a água, o teor relativo em que estão presentes tem efeito sobre a evolução da hidratação como um todo. O que se conhece da literatura é que as fases do clínquer não têm a mesma reatividade se sintetizadas separadamente, principalmente se forem fases puras. Muitas variáveis estão envolvidas dependendo das condições de clinquerização (dimensão do cristal, morfologia, textura; teor de substituintes, polimorfismo) de resfriamento e moagem (densidade de defeitos resultante do resfriamento brusco). Outro parâmetro a considerar é a atividade iônica da solução em que as reações de hidratação se processam, resultante da concentração e da valência dos íons fornecidos pelas espécies químicas solúveis e da relação água/cimento (a/c). A reação de hidratação é dinâmica e, até que se complete, a composição dos produtos hidratados modifica-se no sentido de atingir a forma mais estável.

Cada cimento pode ter a sua reatividade avaliada em qualquer idade de hidratação, expressa pelo grau de hidratação, determinado por diferentes técnicas, com base em:

- a. quantificação do teor de água quimicamente combinada na transformação das espécies químicas anidras em hidratadas;
- b. quantificação dos produtos hidratados;
- c. determinação da evolução do calor de reação em função do tempo e temperatura máxima atingida;
- d. evolução do endurecimento pela determinação das propriedades mecânicas em pasta, uma vez que outros parâmetros interferem no resultado se

a determinação é realizada em argamassa ou concreto. As técnicas mais comuns são citadas em seguida.

11.3.1 Análise por difração de raios X³

É, em princípio, técnica específica para materiais cristalinos, embora tenha também aplicação às adições amorfas, com interpretação diferenciada. Dados detalhados sobre essa técnica podem ser encontrados em Taylor (1997) e Gobbo (2003).

A análise qualitativa da pasta endurecida, em qualquer idade, pode ser feita por difratometria de raios X. Baseia-se na interpretação do difratograma, obtido em difratômetro, com feixe monocromático de raios X produzido em tubo com anodo de cobre, comumente empregado para materiais cimentícios. O efeito é de espalhamento (difração) dos raios X segundo ângulos 2θ, com intensidade que depende do ângulo de incidência, do teor da espécie química cristalina presente na amostra e das condições de operação do difratômetro. O difratograma consiste num espectro de picos de diferentes intensidades correspondendo cada um a um ângulo de incidência dos raios X, sendo a intensidade de cada pico quantificada por contagens por segundo (cps) dos raios X difratados emergentes. A intensidade de cada pico (I) é quantificada em relação ao pico mais intenso tomado como referência (I_0), igual a 100. Cada produto hidratado apresenta um perfil característico de picos de intensidade, interpretado por comparação a padrões difratométricos constantes do International Center for Diffraction Data – ICDD. Para materiais polifásicos, como o cimento anidro ou hidratado, há picos que se superpõem em determinados ângulos que dificultam a interpretação (vide exemplos na Figura 22).

Pode-se acompanhar de modo semiquantitativo a evolução da hidratação, pela variação na intensidade de um pico selecionado, de um dos produtos hidratados, ou seja, na variação das contagens por segundo (cps), ao longo de várias idades, desde que esse pico não esteja superposto ao de outra ou outras espécies químicas (vide Figura 15).

A evolução da hidratação durante as primeiras horas é também detalhada semi-quantitativamente pela análise *in situ*, ou seja, na pasta logo após a mistura com a água, por quantificação das fases hidratadas em formação ou pelo consumo das fases anidras, por método Rietveld (1969). A vantagem é que os difratogramas são obtidos consecutivamente, em uma mesma amostra, eliminando-se erros por análise de várias amostras - amostragem, homogeneização, manuseio, condições de operação do equipamento - (SCRIVENER *et al.*, 2004; QUARCIONI, 2008; GOBBO, 2009). Com esses resultados pode-se analisar também o efeito de adições e aditivos na hidratação do cimento nas primeiras horas (vide Figuras 15, 16 e 23).

³ Informações mais detalhadas sobre esta técnica podem ser obtidas em: DAL MOLIN, D. C. C. Técnicas experimentais para estudo da microestrutura. In: ISAIA, G. C. (Ed.) *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Tecnologia de Materiais*. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2 v., v.1, p. 405-438, 2010.

No Quadro 3 constam os produtos hidratados identificados em pastas endurcidas de cimento Portland sem adições.

Quadro 3 – Produtos de hidratação do cimento Portland comum.

Espécie química	Fórmula	Representação	Observações
Silicato de cálcio hidratado Gel hidratado	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	C-S-H	Forma-se com substituintes na estrutura (Al^{3+} , SO_4^{2-}). O importante é a relação C/S que varia com a composição do cimento e condições de hidratação.
Portlandita Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	É produto de hidratação dos silicatos; um pequeno teor pode provir da cal livre, hidratada no armazenamento.
Brúcita Hidróxido de magnésio	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MH	Forma-se do MgO presente como periclásio nas idades iniciais. Transforma-se em seguida na hidrotalcita.
Hidrogranada Aluminato tricálcico hexahidratado	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	C_3AH_6	Produto estável de hidratação do C_3A . O Al é em parte substituído pelo Fe na hidratação do C_4AF .
Aluminato tetracálcico Hidratado	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	C_4AH_{13}	Produtos metaestáveis de hidratação do C_3A ; transforma-se no C_4AH_6 . O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} na estrutura, quando formado do C_4AF .
Aluminato dicálcico octahidratado	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	C_2AH_8	Produzido de reação entre o C_3A e a gipsita ou anidrita, formado nas primeiras idades. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF . Pode incorporar também Si^{4+} na estrutura.
Etringita Trissulfatoaluminato de cálcio hidratado (AFt)	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ou $[\text{6CaO} \cdot (\text{Al(OH})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}] \cdot (\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{A}_3\text{S}_3\text{H}_{32}$ ou $\text{C}_6(\text{A},\text{F})_3\text{S}_3\text{H}_{32}$	Forma-se a partir da etringita. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF .
Monossulfatoaluminato de cálcio hidratado (AFm)	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ ou $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{SH}_{12}$	Forma-se a partir da etringita. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF .
Hidrotalcita	$[\text{Mg}_{0.75}\text{Al}_{0.25}(\text{OH})_2] \cdot (\text{CO}_3)_{0.125} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ (hidrotalcita natural)	$[\text{M}_{0.75}\text{A}_{0.25}(\text{OH})_2]\text{C}_{0.125}\text{H}_{0.5}$	Os íons Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} e Fe^{3+} e as cargas positivas são平衡adas por ânions, p. ex., CO_3^{2-} . As moléculas de H_2O ocupam pontos interlamelares.

11.3.2 Termogravimetria

A evolução da hidratação é acompanhada pela determinação da água quimicamente combinada por aquecimento em termobalança, em atmosfera inerte, comumente de nitrogênio. A amostra é submetida a uma taxa de aquecimento programado, de 25°C a 1000°C, e as perdas de massa (Δm) registradas nas temperaturas em que ocorre a reação de desidratação dos produtos. Essa determinação é feita em qualquer idade, após secagem da amostra para eliminar a água livre, adsorvida e interlamelar, o que interrompe a hidratação. Não é recomendada a paralisação da hidratação por tratamento com um solvente orgânico (metanol, etanol ou éter), por serem fortemente absorvidos, de difícil remoção completa; interagem com a amostra formando espécies químicas carbonatadas e que superestimam o resultado do CO_2 quando há filer presente na amostra. É também inadequado o aquecimento em estufa acima de 50°C; na temperatura comum de uso, de 105°C, ocorrem simultaneamente desidratação do C-S-H e hidratação das fases ainda anidras. Por secagem a vácuo não há interação de fases e o resultado da portlandita apresenta

boa aproximação com o teor real (TAYLOR, 1997; KORPE & TRETTIN, 2006; KNAOPEN *et al.*, 2009).

Outros métodos referem-se a congelamento da amostra em nitrogênio líquido seguido de secagem por liofilização (método “freeze-drying”), ou congelamento em gelo seco/álcool e evaporação em sistema com controle de pressão reduzida (método “D-drying”) (KORPA & TRETTIN, 2006). Esses tratamentos têm a vantagem de não afetar a microestrutura da pasta de cimento.

As perdas de massa dos silicatos, sulfoaluminatos e aluminatos são sequenciais sendo somente diferenciadas pela DTG – curva termogravimétrica diferencial – traçada com a primeira derivada dos dados da TG; os eventos térmicos passam a ser indicados por picos em faixas características de temperatura, com a respectiva perda de massa (vide Figura 23). Eles não representam de fato a perda de massa de fases individualizadas porque a transformação térmica de cada hidrato se dá numa faixa ampla de temperatura o que resulta numa superposição parcial dos picos. Os dados de literatura mostram que as faixas de temperatura variam devido ao preparo e quantidade de amostra, condições de ensaio e equipamento utilizado.

Quando não se dispõe de termobalança, pode-se determinar o teor total de água combinada ou em faixas de temperatura, por gravimetria, após secagem da amostra e calcinação em forno mufla em temperaturas adequadas.

Objetivando acompanhar a evolução da hidratação, os ensaios são realizados com uma mesma massa de amostra, na mesma finura. Como a perda de massa é função do tempo de hidratação, os resultados relativos a cada idade são recalculados para uma base única, sem os voláteis, isto é, normalizados a 100%. O clínquer é produzido a elevada temperatura e resfriado bruscamente, retendo cada fase uma energia acumulada. A reação com a água é espontânea com liberação de calor, sendo essa reatividade diferenciada para as diferentes fases. O calor liberado é a soma do calor de dissolução e da reação com a água. A interação clínquer-sulfato de cálcio-água é característica para cada cimento Portland comum ou composto, avaliada pela medida do calor de hidratação liberado, em função do tempo, por método isotérmico, uma vez que há aceleração das reações se o calor não é retirado do sistema.

A calorimetria isotérmica é a que tem sido comumente empregada em pesquisa pela vantagem de determinar-se a evolução da cinética de hidratação dos cimentos nas primeiras 72 horas, período que abrange os tempos de início e fim de pega. Permite comparar a reatividade entre cimentos, bem como a influência de parâmetros como temperatura de hidratação, finura, presença de adições e de aditivos e seus teores, e relacionar esses dados com propriedades reológicas. A medida do fluxo de calor é contínua e como resultado tem-se a curva discreta de calor liberado e a curva de calor acumulado, em W/g de cimento versus tempo, valores calculados em J/g de cimento (vide Figura 3).

É uma propriedade aditiva, sendo o calor total a soma do calor liberado pelo percentual de cada fase do clínquer, e de cada fração granulométrica, em virtude de terem área superficial específica diferente. O calor liberado por

cada uma das fases, por hidratação completa em kJ/g de cimento é: $C_3S = 520$; $\beta C_2S = 260$; $C_3A = 910$; $C_4AF = 420$. Na formação da etringita $C_3A + \text{gipsita} + \text{água} = 1140$ (ODLER, 1998, COSTOYA *et al.*, 2007).

11.3.3 Condutividade

Cada fase do cimento Portland tem solubilidade e cinética de dissolução característica, liberando íons para a água, concentrando-a gradativamente até a saturação, criando as condições termodinâmicas para a precipitação do respectivo produto hidratado insolúvel. A cinética independe do tamanho da partícula. À medida que a precipitação prossegue, os íons são consumidos, a concentração diminui e, assim, o acompanhamento dessa variação permite de forma indireta analisar tanto a cinética como o mecanismo de formação do hidrato. Os íons conduzem corrente elétrica, cuja intensidade é proporcional à concentração, quantificada em uma célula de condutividade acoplada a um sistema em hidratação. A condutividade de cada íon é determinada em solução diluída da fase em estudo, em concentração da ordem de mmol, resultado expresso em mS/cm versus tempo, para uma dada temperatura.

11.4 Mecanismo de Hidratação das Fases C_3S e C_3A

11.4.1 O conceito de produto de solubilidade – pS

As espécies químicas cristalinas iônicas dissolvem-se em um solvente polar, como a água, liberando cátions e anions numa concentração que depende da sua solubilidade, a uma dada temperatura. Tendo carga, atraem moléculas de água em número característico para cada íon, expresso pelo índice “*aq*” (de aquoso). Para espécies químicas pouco solúveis estabelece-se um equilíbrio entre o sólido e a solução. Considerando a fórmula química geral A_xB_y , no equilíbrio é válida a equação:



A solubilidade é expressa pelo produto das concentrações:

$$K_s = \frac{[A^+]^x [B^-]^y}{[A_xB_y]} \quad \text{Eq. 2}$$

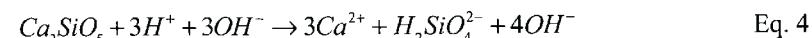
A concentração dos íons dissociados é muito baixa e a da espécie química $[A_xB_y]$ é considerada constante, igual a K_s . O produto $K_s \cdot K_s$ é também constante, denominado produto de solubilidade K_s . A dissolução terá continuidade se um desses íons for retirado da solução, por exemplo, para formar outra espécie química, – insolúvel ou pouco dissociada –, prosseguindo até dissolução completa.

As fases do clínquer dissolvem-se na água, cada uma com uma cinética própria. A água é fracamente dissociada em íons H^+ e OH^- e, sendo bases fracas, reagem com o íon H^+ liberando o íon OH^- , conferindo alcalinidade à solução (cf. Equação 3). A hidratação é, pois, uma reação química de hidrólise. Na hidratação do cimento todas as fases em dissolução contribuem com íons para a saturação, dependendo do seu produto de solubilidade. De todos os íons presentes, irão combinar os que podem formar uma nova fase insolúvel, isto é, menos solúvel que a fase anidra. No caso do cimento, o precipitado forma-se ao redor das partículas anidras, e à medida que elas vão sendo envolvidas, a taxa de dissolução é dificultada, e a taxa de formação do produto diminuída. Por outro lado, a água é consumida na formação dos hidratos diminuindo a quantidade disponível para dar continuidade à dissolução dos anidros. A capacidade dissolvente da água diminui com o aumento da sua atividade iônica, para a qual contribuem os íons sulfato, sódio e potássio. O sistema é dinâmico, com várias fases se dissolvendo e outras se formando ou se transformando por não serem estáveis, num conjunto de reações que se dão em sequência ou em paralelo, sendo a compreensão do mecanismo do conjunto complexa, o que motivou o estudo das fases individualizadas.

11.4.2 Hidratação do silicato tricálcico – C_3S

Na interação do C_3S com a água há a considerar a sua dissolução, a precipitação do $C-S-H$ e a precipitação da portlandita. Pela equação 4

tem-se que 1 mol de C_3S libera 1 mol de hidrossilicato ($H_2SiO_4^{2-}$) e 3 mols de cálcio (Ca^{2+}) estabelecendo-se o equilíbrio representado pela equação:



O consumo de um dos íons, cálcio ou silicato, ou de ambos, desfaz o equilíbrio que é restaurado pela dissolução de mais um mol, e assim sucessivamente até dissolução completa do C_3S . O íon Ca^{2+} liberado é imediatamente adsorvido pelas partículas anidras, aglomerando-as, iniciando a consolidação da suspensão quando a concentração atinge 10 mmol/L (NONAT *et al.*, 2002). No prosseguimento da dissolução, atingido o produto de solubilidade do $C-S-H$, formam-se núcleos de cristais que se desenvolvem na solução e próximo às partículas que, crescendo, promovem a ligação entre elas. A concentração crítica para a precipitação do $C-S-H$ é de 5,5 mmol de CaO e de 1,7 mmol de SiO_2 . O que caracteriza o $C-S-H$ é a relação C/S , que varia entre 0,66 e 2, quando a concentração do cálcio varia de 2 a 30 mmol/L; essa faixa de variação é encontrada também em estudos da influência da relação água / C_3S ; de modo geral, o $C-S-H$ pode ser representado pela fórmula $xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$, estável em solução saturada de cálcio (GARRAULT-GAUFFINET & NONAT, 1999). À medida que o íon silicato é

precipitado são consumidos no máximo dois íons de cálcio; em consequência, a sua concentração diminui enquanto a do cálcio aumenta. Embora a concentração do cálcio aumente até a supersaturação, com 35mmol/L, já a 21mmol/L atinge o pS da portlandita e a sua precipitação se inicia, juntamente com o C-S-H (equação 5). Consequentemente, a relação C/S só pode ser determinada antes da precipitação da portlandita.



Abstraindo-se do efeito da temperatura, a cinética da hidratação depende da solubilidade do C_3S , da taxa de nucleação do C-S-H e da velocidade do seu crescimento ao redor dos núcleos formados.

A evolução da cinética de hidratação do C_3S é ilustrada pela curva de liberação do calor de reação, determinado em calorímetro isotérmico, juntamente com a variação da concentração de cálcio (Figura 1), na qual se observam quatro períodos distintos:

- (I) de pré-indução;
- (II) de indução;
- (III) de aceleração e ;
- (IV) de desaceleração.

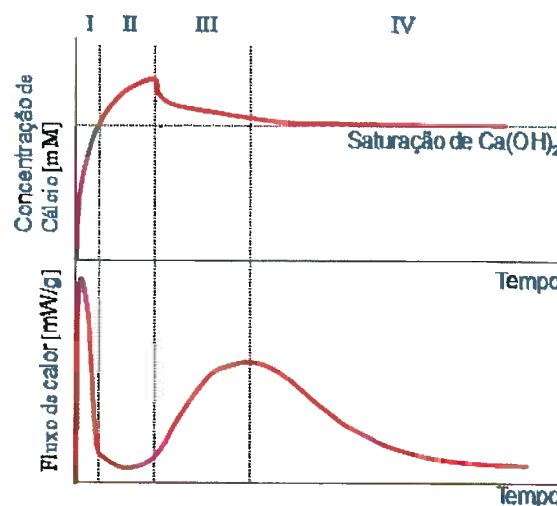


Figura 1 – Gráfico da evolução hidratação do C_3S : evolução do calor de hidratação e da concentração de cálcio em função do tempo (JULLIAND *et al.* 2010, por cortesia do Editor).

O período I, de pré-indução, apresenta um pico intenso de liberação de calor de alguns minutos, correspondente à molhagem das partículas, neutralização

das cargas elétricas superficiais e de início da solubilização do silicato, ilustrada pelo crescimento da concentração de cálcio. Logo em seguida, o calor liberado diminui drasticamente indicando diminuição de reação, mas sem atingir o valor zero. O perfil da curva de evolução da concentração do cálcio nesse período é o mesmo, independente da relação água / C_3S (DAMIDOT & NONAT, 2002).

As pesquisas recentes não deixam dúvidas quanto ao mecanismo da reação, de que se trata de dissolução da fase anidra e precipitação da fase hidratada controlada pela concentração da solução. JULLIAND *et al.* (2010), evidenciaram que a dissolução se dá, preferencialmente, nos defeitos superficiais do C_3S , resultantes do resfriamento brusco ao qual é submetido no seu processo de síntese, diminuindo em seguida. A micrografia de partículas imersas durante dois minutos em água deionizada mostrou que os defeitos são pontos preferenciais de dissolução, denominados pelos autores de pites de lixiviação, em analogia à corrosão metálica. Em água saturada de cal, não são observados pites, mas pontos preferenciais de formação de cristais de C-S-H, concordante com resultados anteriores de ZINGG *et al.* (2008). Na calorimetria isotérmica foi observado que quanto maior a densidade de defeitos maior a intensidade de liberação de calor do primeiro pico com diminuição do tempo de indução, em virtude da supersaturação ser atingida mais rapidamente, sem influência nos períodos de aceleração (III) e de desaceleração (IV). Atingido o pico de dissolução rápida e consequente supersaturação, inicia-se a rápida nucleação do C-S-H sobre a superfície do C_3S ; pela equação 4, o aumento da concentração de cálcio em relação à do silicato é de 3:1, deslocando o equilíbrio para a esquerda, de diminuição da dissolução; nessa condição, a nucleação do C-S-H é lenta NONAT *et al.* (1997) apud BULLARD *et al.* (2011). De fato, a etapa de dissolução lenta, que corresponde ao período de dormência ou período de indução, se inicia quando a concentração de cálcio na solução passa da saturação à supersaturação, como ilustrado na Figura 1. Uma vez dissolvidas as irregularidades superficiais, a taxa de dissolução diminui, assim como o aumento na concentração de cálcio. O grau de saturação da solução tem, portanto, influência crítica na taxa de dissolução da alita.

Embora existam diferentes mecanismos propostos para o terceiro período (III), existe consenso de que a rápida elevação da temperatura é controlada pela nucleação e crescimento do C-S-H e que, consequentemente, depende do número de pontos superficiais ativos de nucleação. Inicia-se no final do período de indução e se prolonga por algum tempo após o ponto máximo de liberação de calor; a solução está supersaturada em cálcio e a precipitação da portlandita é simultânea à do C-S-H. Como a dissolução nessa fase 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 superficial específica total, válidos tanto para a alita como para o cimento (SCRIVENER, 1984; TAYLOR, 1997; COSTOYA *et al.* 2007). Vários autores admitiram que a formação do C-S-H se dá em duas etapas: forma-se inicialmente um silicato intermediário menos solúvel que o C_3S , metaestável, de relação C/S igual a 2,5 e que se transforma no C-S-H menos solúvel, estável, com relação C/S mais baixa.

A ressonância nuclear magnética evidencia que se formam, inicialmente, monômeros do silicato hidratado, e dímeros no início do período de aceleração, dado que permite sugerir que a polimerização do silicato tem influência na cinética de nucleação e crescimento do C-S-H (BELLMANN *et al.*, 2010).

Após o ponto máximo do 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, iniciando-se o IV período, de desaceleração da reação. Não há ainda um mecanismo que explique essa acentuada desaceleração na velocidade. O que os estudos comprovam é que esse período não está associado ao mecanismo de difusão da solução através do C-S-H precipitado para dar continuidade à dissolução do anidro.

Por diferentes técnicas analíticas, foi determinado que, na polimerização do silicato, ao longo da hidratação, os ânions formam cadeias lineares em ordem de importância: dímeros $[(Si_2O_7)^{6-}] >$ pentâmeros $[Si_5O_{16}]^{12-} >$ octâmeros $[Si_8O_{25}]^{18-}$. O crescimento da cadeia se faz pela ligação de dois dímeros por um silicato “ponte”, e estas unidades de três tetraedros se repetem no prosseguimento da polimerização, com fórmula empírica Si_3O_9 .

As cadeias são irregulares, pois em nem todas as posições existe a ligação por ponte, e o comprimento é assim descrito por $(3n-1)$ tetraedros. Em muitas publicações em inglês, para essa unidade, é mantido o termo alemão “dreirkette”. A nanoestrutura cristalina dos silicatos de cálcio hidratados é complexa existindo vários modelos discutidos por Richardson (2008). Cada camada ou “folha” da nanoestrutura é constituída de uma subcamada central de CaO_2 , ladeada por duas cadeias de unidades de três tetraedros. Um modo simples de representar uma cadeia de silicato ao cálcio está ilustrado na Figura 2 (TAYLOR, 1997): dos três, somente dois compartilham oxigênio com os oxigênios da subcamada de cálcio; fazendo a “ponte”, o terceiro compartilha dois oxigênios com dois dímeros; desse tetraedro um átomo de oxigênio participa de um grupo hidroxila (OH) e um quarto permanece ionizado negativamente. Essas camadas se superpõem existindo entre elas um espaço intersticial, com íons cálcio que equilibram as cargas negativas, e moléculas de água. O número de moléculas de água determina a distância entre essas camadas: na tobermorita, por exemplo, a distância é de 1,4 nm, Taylor (1997).

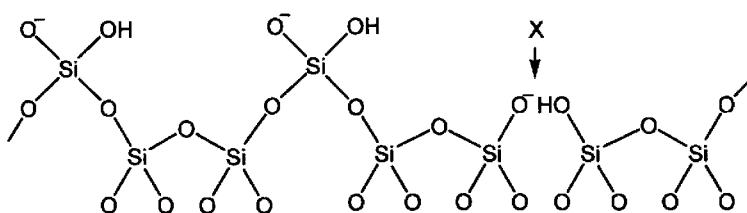


Figura 2 – Representação da cadeia de silicato da tobermorita. Na parte inferior está representada parte da camada central de CaO_2 à qual estão ligados os silicatos dímeros; na linha acima estão representados os silicatos “ponte”. Em X está indicado um tetraedro faltante.
(TAYLOR, 1997, por cortesia do Editor).

Os monômeros podem ser encontrados nas primeiras idades ou em idades avançadas; os dímeros passam por um ponto máximo aos seis meses, diminuindo em seguida pela formação de cadeias mais longas, podendo constituir 40% do produto hidratado mesmo após 20 ou 30 anos ($n = 1$). O crescimento das cadeias se dá com a idade/maturação da pasta cimentícia, que continua mesmo após a hidratação completa do C_3S , como ilustrado na Figura 3; a temperatura acima da ambiente favorece a condensação tendo sido determinado ânions com um número ≥ 100 tetraedros. Taylor, (1997).

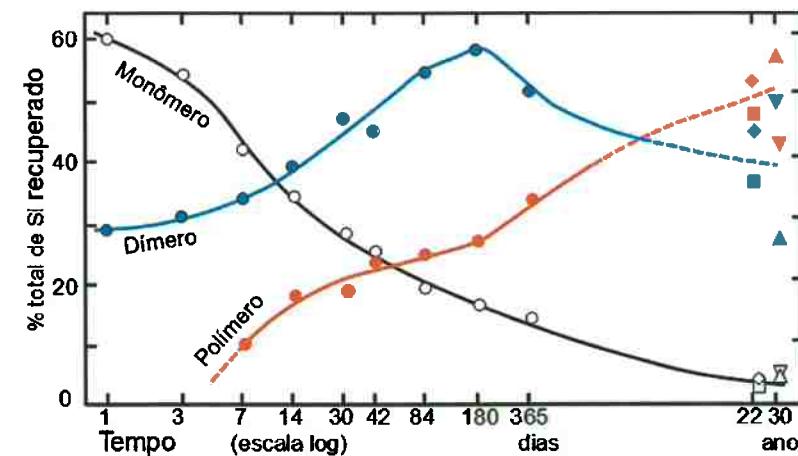


Figura 3 – Evolução da polimerização do C-S-H: fração percentual do C_3S recuperado como monômero, dímero e polímero, obtidos de diferentes amostras de C_3S ou de alita .

Taylor (1997), por cortesia do Editor.

O produto de hidratação do C_3S denominado por Powers é Brownyard (1940) de “gel rígido” é constituído pelo C-S-H cristalizado tridimensionalmente em camadas de folhas intercaladas por moléculas de água fortemente ligadas e microporos saturados. Com relação à água que participa da hidratação do C_3S , definiram como água evaporável a que é determinada na secagem *D-Drying* (água intersticial + água adsorvida nos microporos do gel); água não evaporável a que participa da estrutura cristalina do C-S-H, determinada após a secagem; o seu teor é de 21% para o cimento. Para o C_3S está entre 20,4% e 22% (ODLER, 1974). À soma da água não evaporável e evaporável Taylor (1997) denominou água quimicamente combinada.

11.4.3 Hidratação do C_3A + sulfato de cálcio

O aluminato de cálcio puro ($Ca_3Al_2O_6$) cristaliza na forma cúbica. Na produção do clínquer, o Ca^{2+} é substituído por Na^+ dando uma solução sólida de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$. A substituição até o limite de 1% ($x \approx 0,04$) não altera

a sua estrutura. O teor máximo de substituição é de 5,7% quando passa à estrutura monoclinica. Na faixa de 3,7%, a 4,6% a estrutura é ortorrômbica, encontrada no clínquer, juntamente com a forma cúbica. O Fe^{3+} e o Si^{4+} substituem o alumínio e o equilíbrio de cargas na estrutura cristalina se dá com a substituição do cálcio pelo sódio, Taylor (1997). O estudo comparativo da hidratação do C_3A em água mostrou que a forma cúbica é a mais reativa. O resultado se inverte em presença de gipsita, sendo a forma ortorrômbica a mais reativa, com liberação intensa de calor, ilustrado na Figura 3c. (KIRCHHEIM *et al.*, 2011). Com excesso de sulfato, a forma ortorrômbica é responsável pela expansão da pasta de cimento.

Tendo o ferro como substituinte em sua estrutura, o aluminato forma ferroaluminatos e, dependendo do meio, agrega anions formando diferentes hidratos representados pela fórmula $[Ca_2(Al,Fe)(OH)_6] \cdot X \cdot xH_2O$ ou AFm (Al_2O_3 - Fe_2O_3 - mono), m de mono, ou seja, 1mol do ânion presente. Na hidratação do cimento Portland os anions X mais importantes são OH^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (correspondendo a hidroxialuminato, sulfoaluminato e carboaluminato).

O aluminato pode também combinar-se com três anions formando compostos de fórmula geral $[Ca_3(Al,Fe) \cdot (OH)^x \cdot 12H_2O]_2 \cdot X_3 \cdot xH_2O$, ou AFT , em que $x \leq 2$ e X o anion presente. Na hidratação do cimento Portland o produto AFT é a etringita, $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ ou $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$, tendo como substituintes do alumínio o ferro e o silício. Não havendo interação com outros anions, o $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ ou C_3AH_6 , a hidrogranada, é o produto estável na hidratação do C_3A , Taylor (1997).

O mecanismo da hidratação do C_3A em presença de gipsita, segundo dados mais recentes de MINARD *et al.* (2007) dá-se segundo um pico intenso de liberação de calor nos minutos iniciais pela dissolução e interação de ambos, com formação superficial de cristais de etringita e monossulfoaluminato, verificado ao microscópio eletrônico de varredura. A taxa de reação diminui em seguida, atribuída à adsorção de íons sulfato na sua superfície do C_3A , dificultando a dissolução. Segue-se um período de fluxo contínuo de calor, mas de reação lenta, até completo consumo do sulfato. O sulfato adsorvido é então liberado para a solução restabelecendo o equilíbrio termodinâmico, o que favorece a retomada da dissolução do C_3A . A formação de etringita se intensifica e um segundo pico de liberação de calor é observado. O período de reação lenta aumenta linearmente com o teor de sulfato, mas depende também da área superficial do C_3A . Pelo fato da taxa de reação ser constante na fase lenta, e acelerar quando todo sulfato é consumido, os autores admitem que a taxa de dissolução do C_3A é o parâmetro que controla a velocidade da reação. Analogamente ao que foi descrito para o C_3S , BULLARD *et al.* (2010) sugerem que defeitos superficiais seriam os pontos de adsorção do sulfato inibindo a formação de pites de lixiviação com diminuição da taxa de reação.

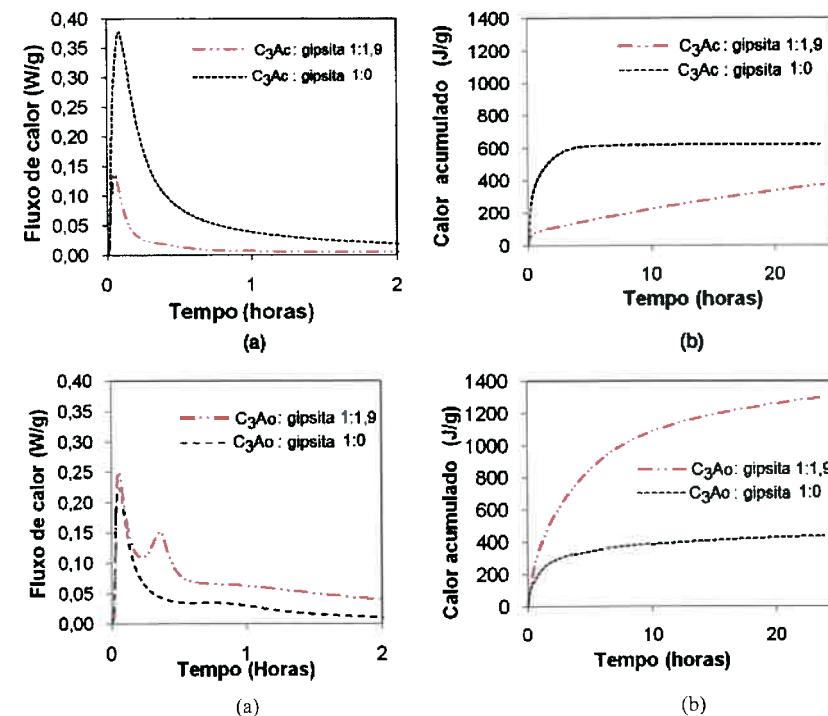


Figura 4 – Gráficos do fluxo de calor e calor acumulado na hidratação do C_3A com e sem adição de gipsita: (a) e (b) C_3A cúbico; (c) e (d) C_3A ortorrômbico (KIRCHHEIM *et al.*, 2011).

Não havendo mais sulfato disponível, o aluminato que se dissolve transforma a etringita na forma mais estável, menos solúvel, o monossulfoaluminato, de acordo com a equação 6. Na curva do calor de hidratação essa reação é indicada por um segundo ombro largo na etapa de desaceleração (Figura 3c).



11.5 Hidratação do Cimento Portland

No contato do cimento com a água todas as fases iniciam a sua solubilização e os íons formados contribuem para a alcalinidade e atividade iônica da suspensão aquosa. A hidratação se inicia e prossegue controlada por diversos fenômenos que atuam em momentos diferentes, ao longo da sua evolução: a dissolução das fases do cimento, a nucleação dos primeiros produtos hidratados, a difusão dos reagentes aos núcleos de reação e o crescimento dos produtos, a qual pode ser limitada pelo espaço disponível entre as partículas em suspensão aquosa. As reações são simultâneas, mas cada uma com cinética própria e energia correspondente liberada. O acompanhamento da evolução dessas reações e, principalmente,

da evolução do calor liberado nas primeiras 72 horas é de importância fundamental em tecnologia de materiais cimentícios. A Figura 5 apresenta um perfil de liberação de calor de um cimento Portland CP II-F determinado em calorímetro de condução com relações a/c de 0,3 e 0,7; é semelhante ao do C_3S por ser este a fase predominante, acrescido dos eventos térmicos próprios do cimento Portland (LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011).

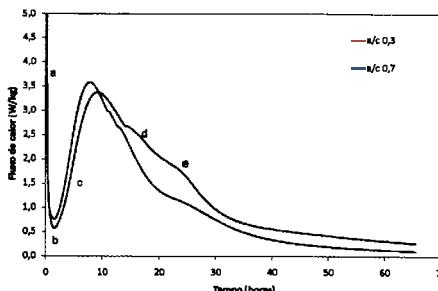


Figura 5 – Curva de evolução do fluxo de calor na hidratação do cimento Portland CP II-F, observado em calorímetro de condução, durante as primeiras 72 horas: (a) efeito exotérmico de dissolução inicial do C_3A e C_3S , e neutralização de cargas superficiais; (b) um breve período de indução; (c) curva de aceleração da reação por formação de $C-S-H$, etringita e portlandita; (d) período de desaceleração e retomada da formação da etringita; (e) liberação de calor pela transformação da etringita em monossulfoaluminato (LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011).

O pico de pré-indução indica o calor no molhamento das partículas e dissolução inicial. Acompanhada pela condutometria mostra que a concentração dos íons K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} e OH^- é elevada logo no início do contato do cimento com a água. Observa-se a concentração crescente de sódio e de potássio provenientes da dissolução dos sulfatos alcalinos e das fases onde esses elementos são substituintes; a suspensão torna-se alcalina, com pH igual a 12. A partir das 2 horas os íons cálcio e sulfato diminuem gradativamente indicando início de consumo por reação de hidratação do C_3A e do C_3S com aumento do pH para 13-13,5 durante o período de aceleração. Entre 12h e 16h a concentração de sulfato e de cálcio diminuem bruscamente pela precipitação da etringita e da portlandita (Figura 6). Taylor (1997).

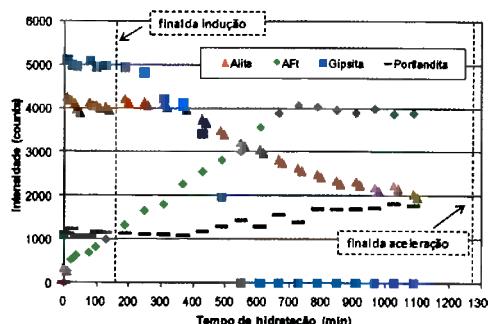


Figura 7 – Evolução da hidratação inicial do cimento CP III até o final do período de aceleração, determinada em pasta, relação a/c 0,40, por análise por difração de raios X *in situ*. Quarcioni (2008).

Embora a evolução da hidratação dependa da solubilidade e reatividade das fases e da finura, o primeiro pico de liberação de calor ocorre nos primeiros minutos, o pico principal de formação do $C-S-H$ ao redor de 10 horas, o de formação da etringita entre 15 e 20 horas, e o do monossulfoaluminato entre 20 e 30 horas. A concentração do íon sulfato depende do tipo de sulfato de cálcio presente, diminuindo a solubilidade na ordem: hemidrato > gipsita > anidrita obtida pela decomposição da gipsita > anidrita natural. O hemidrato eventualmente formado na moagem do cimento forma primeiro a gipsita que, em seguida, passa a se dissolver e reagir com os íons aluminato resultantes da dissolução do C_3A .

A temperatura ambiente afeta a dissolução das fases anidras e, consequentemente, as reações iniciais: o aumento da temperatura favorece a dissolução das fases anidras e diminui a solubilidade da portlandita. O efeito é observado pelo deslocamento do pico da etapa de aceleração-desaceleração que se dá em menor tempo e com maior liberação de calor, praticamente sem período de indução (Figura 8).

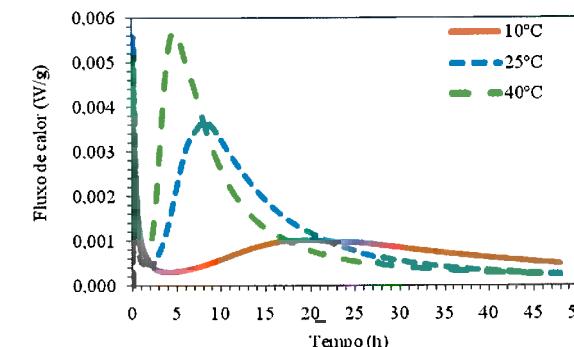


Figura 8 – Evolução do fluxo de calor liberado na hidratação do cimento Portland em função da temperatura, determinado por calorimetria isotérmica (LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011).

A evolução da hidratação também se processa em função do diâmetro das partículas: até 10h são consumidas as partículas de 3 μm ; até 24h as de 7 μm ; as maiores do que 45 μm hidratam-se com dificuldade; as de diâmetro superior a 90 μm não se hidratam. A microestrutura da pasta de cimento é detalhada por técnicas de emprego da microscopia eletrônica, principalmente nas primeiras horas de hidratação. Os grãos menores podem constituir-se quase que somente de C_3S uma vez que ele é o constituinte presente em maior porcentagem. Hidratando-se, formam uma camada de $C-S-H$ que envolve o grão anidro. Tendo alguns micrômetros, hidratam-se completamente nas primeiras horas deixando um interior vazio, que se apresenta como um poro. Eles foram identificados por Hadley e recebem o nome de grãos de Hadley (HADLEY, 2000). Esses grãos tinham sido anteriormente observados e atribuídos à perda do grão anidro interno (“pulled out”) no preparo da amostra por fratura. Enquanto na hidratação do C_3S eles se formam em grãos de até 5 μm , e no cimento em partículas de todos os tamanhos. Pela análise com elétrons retroespelhados Scruvener (1984) observou, após alguns minutos, a

formação de produto mal cristalizado na superfície do C_3A na presença de gipsita, e nucleação de bastões curtos de etringita na solução. Na hidratação do cimento, observou a formação de uma camada de $C-S-H$ ao redor do grão de clínquer, depositada sobre uma rede desses cristais, distante de alguns micrômetros da superfície do grão. Bastões longos de AFt foram observados sobre a camada de $C-S-H$ após o pico máximo de liberação de calor da hidratação do C_3S . Essa camada externa foi denominada “*outer shell*”; a solução saturada em seguida se difunde através dessa camada dando continuidade à hidratação formando a camada interna, denominada “*inner shell*”, com preenchimento do vazio grão anidro/camada externa.

Novos dados obtidos por Gallucci *et al.* (2010) por análise de imagens obtidas de superfície polida, com microscopia eletrônica de varredura de transmissão mostraram que uma camada delgada e densa, de alguns décimos de nanômetro, começa a formar-se externamente após quatro horas de hidratação, orientada paralelamente à superfície do grão. Após seis horas formam-se camadas que envolvem o grão parcial ou totalmente. O espaço interno entre essa camada e o grão anidro não se apresenta vazio, mas preenchido com cristais frágeis de $C-S-H$. Após 24 horas, há rápido preenchimento dessa camada cuja morfologia é a mesma observada na camada interna da imagem de superfície polida obtida com elétrons retroespelhados. A análise elementar indica constituir-se de silício, cálcio, nenhum alumínio, mas considerável quantidade de sulfato. A dissolução superficial se dá entre duas e quatro horas e ocorre preferencialmente em determinadas áreas relacionadas a orientações cristalográficas. Os dados indicam que a hidratação se dá segundo o avanço da interface sólido/solução de fora para dentro do grão e a camada externa conserva o mesmo contorno. A Figura 9 ilustra as imagens obtidas para as primeiras horas de hidratação.

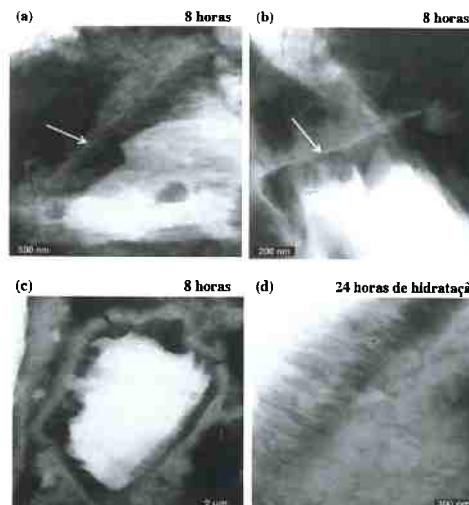


Figura 9 – Desenvolvimento da microestrutura: (a) e (b) início da formação da camada externa de $C-S-H$; (c) preenchimento do espaço entre o grão anidro e a camada externa; a imagem da camada externa é um exemplo de grão de HADLEY formado; (d) detalhe dos cristais em formação nesse espaço. Gallucci *et al.*, 2010, por cortesia do Editor.

As micrografias da Figura 10 foram obtidas aos 28 dias: (a) ilustra a formação do grão de Hadley preenchido com cristais aciculares de etringita precipitados por difusão da solução através da camada de $C-S-H$, após o período de hidratação por dissolução-precipitação; (b) um grão de Hadley com transformação da etringita em placas de monossulfoaluminato, cercado por $C-S-H$; (c) a imagem de um grão anidro em curso de hidratação observando-se as camadas internas e externas de $C-S-H$; (d) imagem da portlandita precipitada em forma de placas empilhadas em meio ao $C-S-H$. Silva & Cincotto (2001).

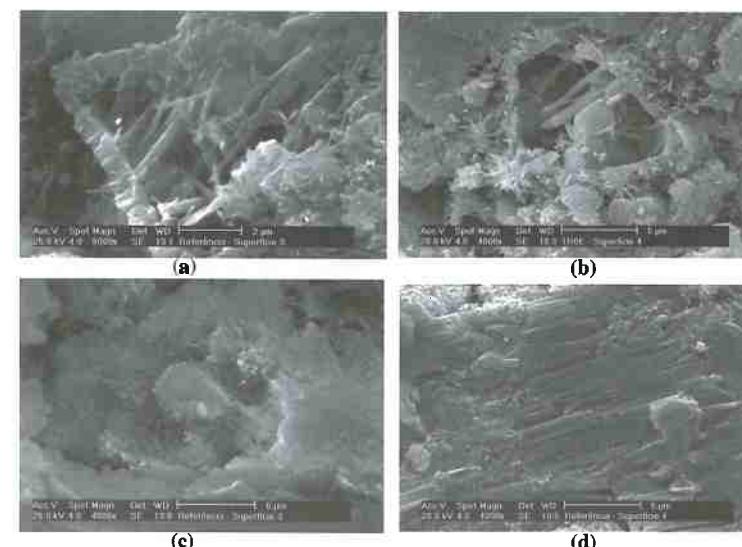


Figura 10 – Detalhes da microestrutura de pasta de cimento Portland hidratada aos 28 dias: (a) ilustra a formação do grão de HADLEY preenchido com cristais aciculares de etringita precipitados por difusão da solução através da camada de $C-S-H$, após o período de hidratação por dissolução-precipitação; (b) ao lado, o grão de HADLEY com transformação da etringita em placas de monossulfoaluminato, cercado por $C-S-H$; (c) imagem de um grão anidro em curso de hidratação observando-se as camadas internas e externas de $C-S-H$; (d) imagem da portlandita precipitada em forma de placas empilhadas em meio ao $C-S-H$. Silva & Cincotto (2001).

11.5.1 Influência do filer calcário

Dos estudos amplamente realizados sobre o efeito do teor de substituição de filer nas propriedades mecânicas do cimento Portland, concluiu-se que até 5% pouco efeito é observado no desempenho do cimento Portland, e efeitos negativos em teores acima de 10-15%. Hawkins *et.al.*, (2003).

O carbonato de cálcio participa das reações de hidratação desde o início. Sendo de elevada finura, favorece a nucleação e crescimento dos cristais de $C-S-H$, que se adensa com a evolução da hidratação, ilustrado na Figura 9, Zanchetta & Quarconi (2011). Interage com o aluminato de cálcio modificando a composição dos produtos hidratados: para cada três mols de monossulfoaluminato um se decompõe para formar a etringita e dois mols, por troca iônica, formam inicialmente

o hemicarbonato de cálcio hidratado (equação 7), e em seguida o monocarboaluminato; inibe a formação do monossulfoaluminato propiciando o acúmulo de etringita, que aumenta o volume de hidratos e, com isso, diminui a porosidade da pasta; forma-se também um sílico-aluminato, a catoita. Na curva TG, para o cimento com filer observa-se um pico de transformação a 150°C de desidratação do monocarboaluminato, enquanto para o cimento Portland o pico a 180°C é devido ao monossulfoaluminato, Lottenbach *et al.*, (2008). O filer calcário compete com o sulfato de cálcio no retardo da hidratação do C_3A e, dependendo do teor de sulfato, ele pode ser substituído em até 25% pelo filer, Campiteli (1989).

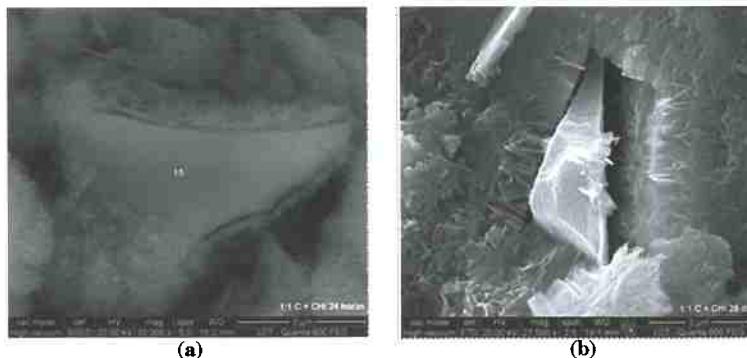
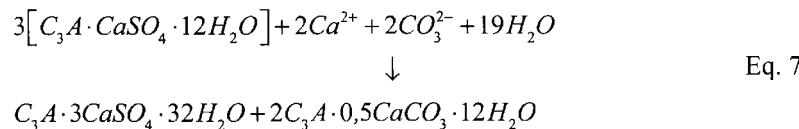


Figura 11 – Imagem de elétrons secundários da fratura de argamassa cimento-cal cárca, ilustrando o efeito de nucleação do filer calcário na precipitação do $C-S-H$: (a) após 24 horas; (b) após 28 dias. Zanchetta & Quarcioni (2011).

11.5.2 Influência de materiais pozolânicos

Os materiais pozolânicos ou pozolanas abrangem uma extensa gama de materiais naturais e artificiais inertes, mas potencialmente hidráulicos. Em contato com solução fortemente alcalina, contendo o íon cálcio, reagem formando produtos hidratados hidráulicos, característica denominada atividade pozolânica. Apresentam essa atividade os materiais de composição silicosa ou sílico-aluminosa com estrutura amorfã ou vítreia, 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. A reação se dá em temperatura ambiente, favorecida pelas temperaturas elevadas próprias do clima de determinadas regiões do país.

O emprego das pozolanas ganha maior importância na atualidade como substituição ao clínquer, em cimentos e concretos, pelo compromisso da indústria em diminuir a emissão do gás carbônico para a atmosfera. Além dos materiais tradicionais em-

pregados, como a cinza volante, sílica ativa e argila calcinada, a pesquisa tem se voltado para identificação dessa atividade em rochas de origem vulcânica e escórias ácidas.

São parâmetros fundamentais na caracterização de qualquer material que se pretenda empregar como pozolânico a área superficial específica e a taxa da reação pozolânica, com o seu efeito nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios.

A área específica elevada favorece o contato com a solução e a reação com o íon cálcio; pela sua finura tem efeito filer contribuindo para o empacotamento da microestrutura de sistemas cimento-agregados. Quanto à evolução da reação pozolânica as técnicas instrumentais disponíveis permitem identificar e quantificar os produtos formados, a idade em que a sua contribuição é observável, e determinar o efeito na hidratação do cimento. Na avaliação da atividade pozolânica de qualquer material, apresentam interesse os ensaios realizados em misturas pozolana-cal, pozolana-cimento e em concreto. Dada a variedade de materiais, um exemplo de metodologia aplicada é descrita em seguida, exemplificada para a cinza volante⁴.

11.5.2.1 Caracterização da atividade pozolânica

O primeiro requisito é a identificação dos minerais presentes e a quantificação da fração vítreia ou amorfã por difratometria de raios X-método Rietveld. Complementam esses resultados a determinação quantitativa dos elementos presentes, por fluorescência de raios X, ou por via úmida; para essa cinza volante os óxidos principais somam 99,70%, com um teor residual de carbono de 2,02% (Quadro 4).

Quadro 4 – Composição percentual dos óxidos presentes na cinza volante.

PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	SO ₃	Na ₂ O
2,02	63,60	25,10	3,99	2,70	1,39	1,34	1,02	0,30	0,24

Na figura 12, está apresentada a composição dos minerais presentes, quartzo mulita e hematita, e destacado o halo amorfã com pico máximo em 23,2°θ.

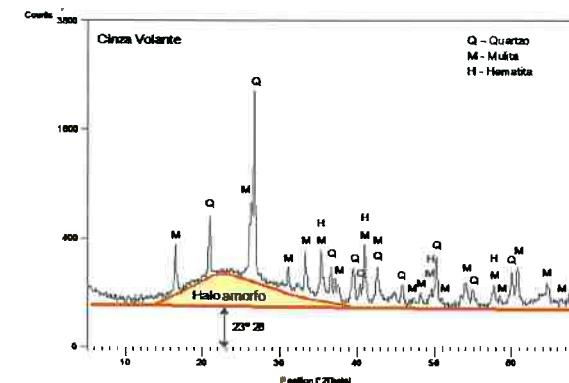


Figura 12 – Difratograma da cinza volante com destaque para o halo amorfã. Hoppe Filho (2008).

⁴ Os dados apresentados foram extraídos de tese de doutorado de Juarez Hoppe Filho (2008).

O método Rietveld aplicado permitiu detalhar o teor dessas fases presentes: fase amorfa - 57,7%; mulita - 28,6%; quartzo - 13,6%; hematita - 0,1%. Considerando a composição estequiométrica desses minerais e os resultados da composição química, pode-se calcular o teor de óxidos presentes em cada um desses minerais e deduzir o teor remanescente presente na fase vítreia; nessa amostra de cinza volante, a composição é de 42% de SiO_2 , 4,50% de Al_2O_3 e 2,60% de Fe_2O_3 .

A atividade pozolânica é quantificada pelo consumo de CaO ou de $Ca(OH)_2$ por 1000 mg de material⁵ segundo método preconizado por Chapelle (Raverdy *et al.*, 1980). Existem algumas variações sendo introduzidas no método original, mas basicamente consiste em se manter 1g de CaO e 1g de pozolana⁶, finura Blaine de 800m²/g em 250 mL de água em ebulição, durante 16 horas, seguida da determinação do teor de CaO consumido. Essa cinza apresentou um consumo de 365mg de CaO . O consumo mínimo para aceitação da pozolana, indicado por RAVERDY *et al.* (1980), é de 330mg/g. No entanto, considerando que é a fração vítreia que reage, o consumo deve ser expresso pelo seu teor e não pela massa de cinza volante, sendo neste caso corrigido para 632mg de CaO/g cinza volante.

A contribuição do método Rietveld vem assim modificar positivamente o critério de avaliação da pozolana pelo método Chapelle.

O cálcio reage com a fase vítreia formando compostos solúveis em solução diluída de ácido clorídrico (1:50). A análise do solubilizado permite avaliar a extensão da interação e quais os elementos mais ativos em relação à cal. Os dados do Quadro 5 mostram que, em suspensão aquosa, à temperatura de ebulição, a alumina foi totalmente solubilizada enquanto em reação sólido/sólido a sílica foi a mais reativa.

Quadro 5 – Teor percentual de óxidos solubilizados na reação com o cálcio.

Fase vítreia Composição química	Ensaio Chapelle	Mistura CV + CH*
SiO_2	42,00	3,71
Al_2O_3	4,50	4,50
Fe_2O_3	2,60	0,42
Total	49,20**	8,69
% da fase vítreia	57,7	15,1
		18,2

NOTA: *Mistura cinza volante + cal hidratada (55%+45%); 182 dias de cura à temperatura ambiente; **Total de $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Como produto da reação com o cálcio, a literatura indica que podem formar-se além do C-S-H os silicatos $C_{1,7}SH_4$ e $C_{1,1}SH_{3,9}$; além da hidrogranada, o aluminato C_4AH_{13} ; os sílicoaluminatos catoita C_3ASH_4 , estratlingita e gelenita C_2ASH_8 ; o monocarboaluminato de cálcio hidratado $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{12}$.

⁵ mg $Ca(OH)_2$ = mg CaO × 1,32.

⁶ Nesta pesquisa foi empregada a cinza volante como recebida, sem qualquer beneficiamento por moagem. Propriedades físicas: 678m²/kg de finura Blaine; área específica BET 3,63m²/g; massa específica 2,38kg/ dm³.

A evolução da taxa de reação da mistura pozolana-cal hidratada está ilustrada na Figura 13; o consumo é de 0,41g de $Ca(OH)_2$ por grama de cinza volante ou de 0,69g de $Ca(OH)_2$, por porcentagem de fase vítreia. A interação é mais acentuada até os 56 dias, atenuando em seguida, comportamento melhor observado quando se considera o teor de água combinada, ou o consumo de cal, determinados por termogravimetria (Figuras 14 e 15).

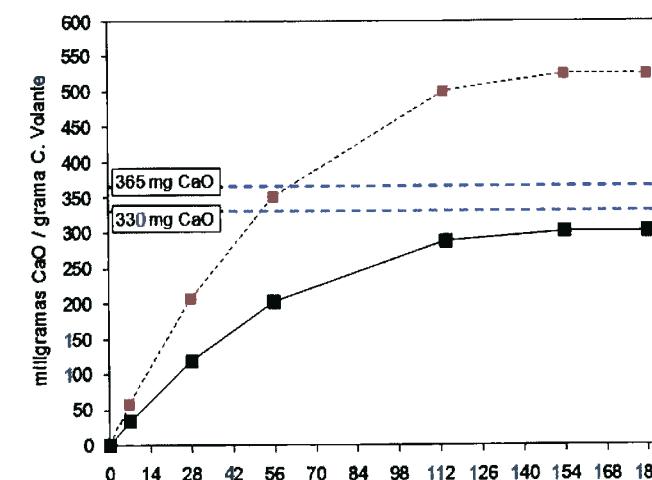


Figura 13 – Evolução do consumo de óxido de cálcio pela cinza volante durante 182 dias, na mistura CV+ CH (55%+45%) expresso em relação à cinza volante e à fase vítreia. Estão indicados o limite mínimo de consumo e o determinado pelo ensaio Chapelle. Hoppe Filho (2008).

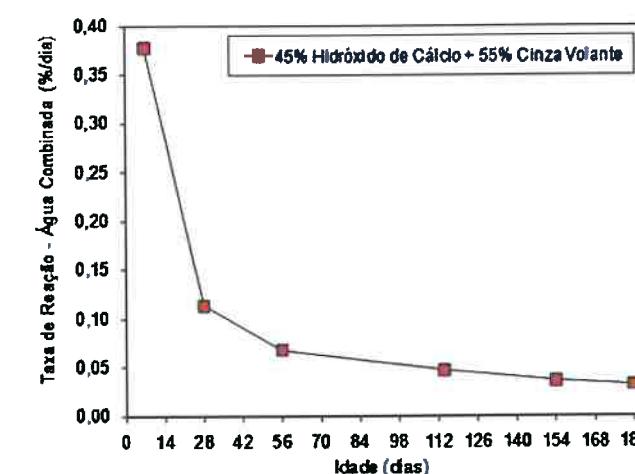


Figura 14 – Taxa de reação na formação dos silicatos e aluminatos hidratados, expresso pelo teor de água combinada, em função da idade Hoppe Filho (2008).

A evolução de formação do $C-S-H$, pouco cristalizado, é observada no difratograma de raios X por uma banda que se alarga ao longo do tempo. Aos sete dias, o pico da calcita se superpõe à banda de início de formação do $C-S-H$. Ao lado do aumento da banda de formação do $C-S-H$ o pico referente à portlandita diminui gradativamente (Figura 15). De outro modo, pode-se acompanhar também o consumo da portlandita pela intensidade do pico principal dada em contagens por segundo, como ilustrado na Figura 14

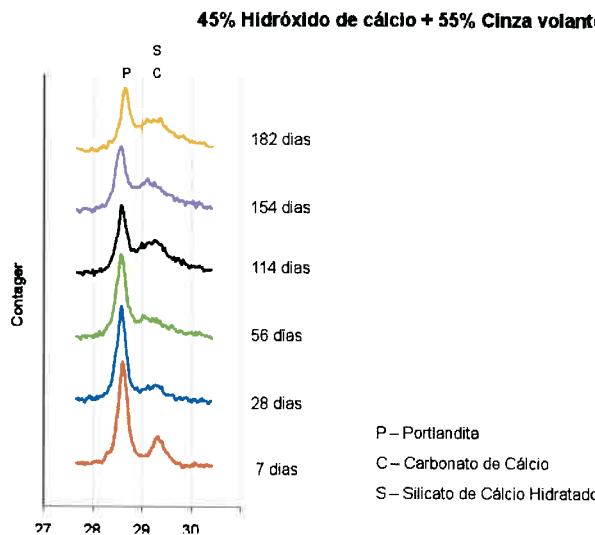


Figura 15 – Evolução da formação do $C-S-H$ e de consumo da portlandita. O $C-S-H$ pouco cristalizado apresenta-se com uma banda larga. Hoppe Filho (2008).

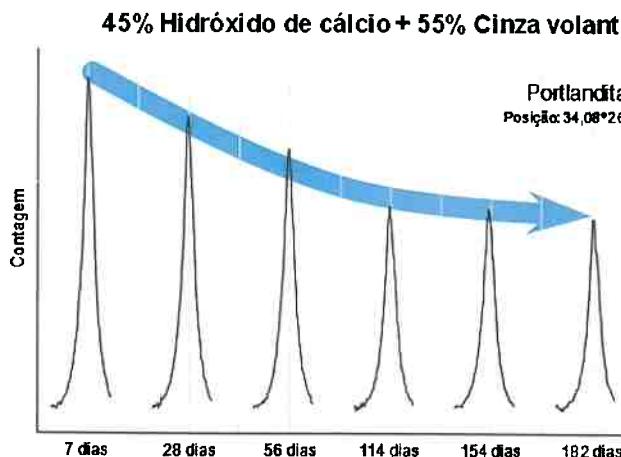


Figura 16 – Evolução do consumo de portlandita acompanhada pela intensidade do pico principal, em contagens por segundo. Hoppe Filho (2008).

Na reação com o cimento Portland, há a considerar o efeito de nucleação dos cristais da etringita e do $C-S-H$ nas primeiras horas, o qual pode ser observado na evolução do calor de hidratação. De modo a evitar a influência da pozolana, o calor de hidratação é determinado com um material inerte no mesmo teor e finura da pozolana (LAWRENCE, 2000; LAWRENCE, RINGOT & CYR, 2003). Na Figura 17, tem-se o fluxo de calor de uma mistura do CP V e quartzo (50-50%), em massa, comparada à do fluxo de 100% e 50% do CP V. Pode-se observar que há um ligeiro aumento no calor liberado nas primeiras 36 horas, mas com retardamento do pico máximo de temperatura de 13 para 15 horas (Figura 15). O teor correspondente de água combinada está apresentado na figura 18.

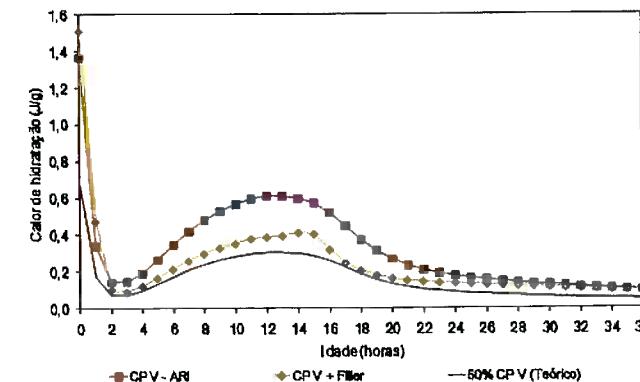


Figura 17 – Efeito da nucleação do filer calcário favorecendo a evolução do fluxo de calor do cimento CP V. Hoppe Filho (2008).

O efeito químico resultante da atividade pozolânica, por sua vez, é determinado pelo consumo de cal, no mesmo período. As figuras 18 e 19 ilustram ambos os efeitos para uma mistura CV+cimento (50%+50%). Para comparação está indicada a evolução desses resultados para 50% do cimento.

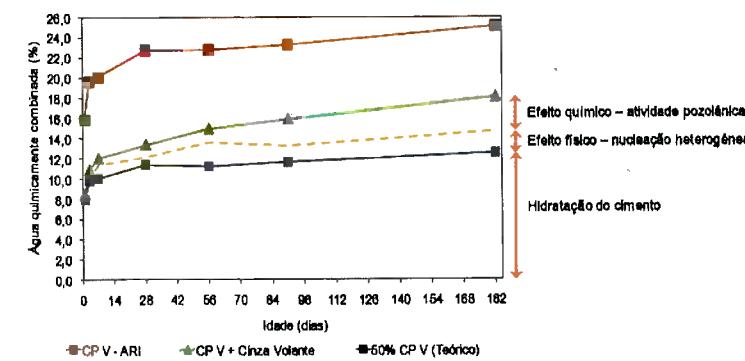


Figura 18 – Porcentagem de água quimicamente combinada por efeitos físico de nucleação, e químico por atividade pozolânica. Hoppe Filho (2008).

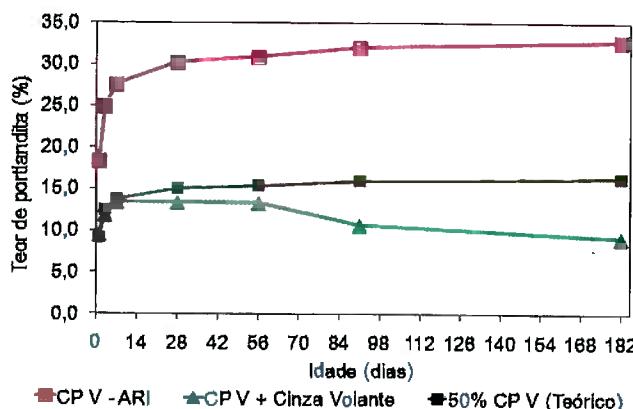


Figura 19 – Teor de portlandita remanescente do cimento após hidratação de 182 dias . Hoppe Filho (2008).

A reação da pozolana se dá na superfície das partículas. Sendo a sílica a que dissolve em maior proporção, o produto hidratado predominante é o $C-S-H$, mas de relação CaO/SiO_2 mais baixa. A camada formada se adensa com o tempo e praticamente impede a continuidade da reação (Figura 20).



Figura 20 – Micrografia de fratura de pasta cimento-cinza volante após um ano de hidratação. Zoom: 40.000x. (1) Partícula cislada de cinza volante; (2) Vazios ocluídos na partícula de cinza volante; (3) Cristais de silicato-aluminato de cálcio hidratado. Zanchetta & Honne Filho (2008)

11.6 Hidratação Inicial de Diferentes Cimentos Portland

Amostras de cimentos Portland CPV, CPV com adição de 10% de filer calcário, CP III e CP IV foram analisadas nas primeiras horas de hidratação quanto ao calor de hidratação e composição de produtos formados. A Figura 21 apresenta os resultados do fluxo de calor onde podem ser observados os seguintes detalhes a seguir explicitados:

- O CP V, apresenta um tempo de indução de 2 horas; o pico de fluxo de calor do período de aceleração se dá em 6 horas. O difratograma de raios X indica a formação de etringita no período de 10 a 13 horas. No período de 20 a 30 horas observa-se ligeiro aumento de fluxo de calor de transformação da etringita em monossulfatoaluminato de cálcio;
 - Com adição de 10% de filer calcário, não há período de indução. O perfil da curva é o mesmo do CP V, mas com maior aceleração até as 15 horas, por efeito de nucleação. No período de 8 a 11 horas o fluxo de calor é devido à formação da etringita. No período de 20 a 30 horas, analogamente ao CPV, o aumento do fluxo de calor é devido à formação do monossulfatoaluminato;
 - O cimento CP IV tem hidratação retardada pelo fato das partículas em hidratação estarem mais separadas pela presença da pozolana; o fluxo de calor é mais baixo, proporcional ao teor de clínquer presente; o segundo pico máximo, às 15 horas, é devido à formação da etringita, indicado no difratograma de raios X;
 - Os cimentos com escória de alto-forno apresentam comumente um perfil com dois picos de aceleração quase superpostos, o segundo devido à escória, por ser de hidratação mais lenta; este cimento não segue esse perfil e, provavelmente, trata-se de outro tipo de escória, menos reativa, em virtude da liberação de calor alargar-se até 30 h. Após o pico de fluxo de calor às 6 horas há um ligeiro aumento entre 12 e 25 h.

A Figura 22 apresenta as curvas de calor de hidratação acumulado durante as 72 h.

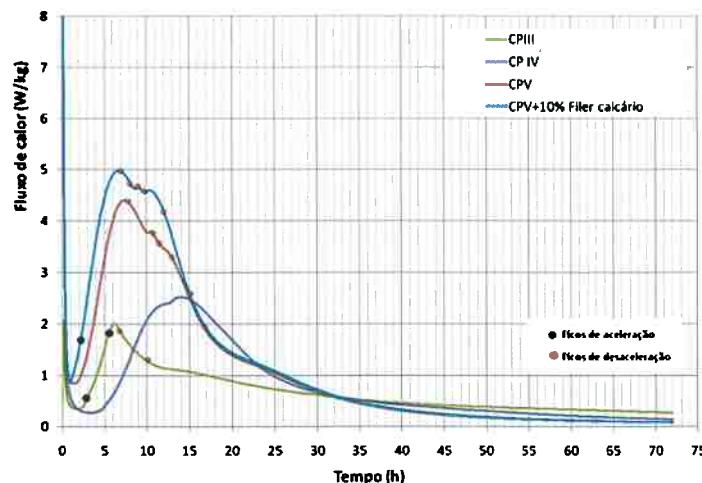


Figura 21 – Curvas de fluxo de calor obtidas por calorimetria isotérmica para os cimentos CPV, CPV + 10% de filer, CPIV e CPIII. Os pontos indicados correspondem aos resultados da difratometria de raios X da Figura 22 (LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011).

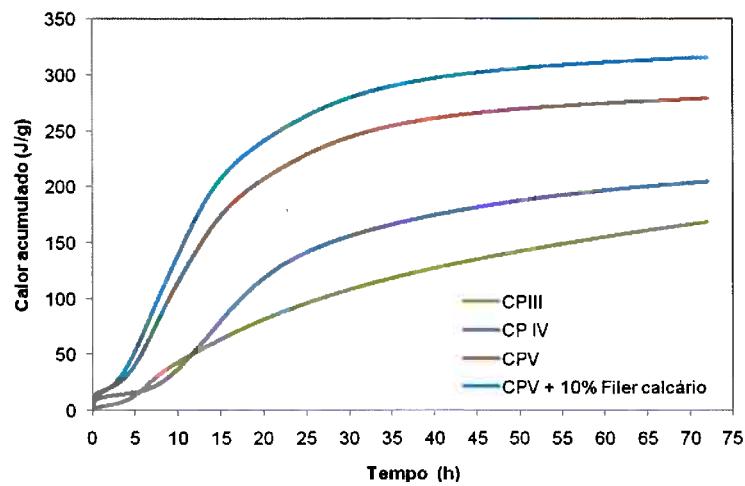
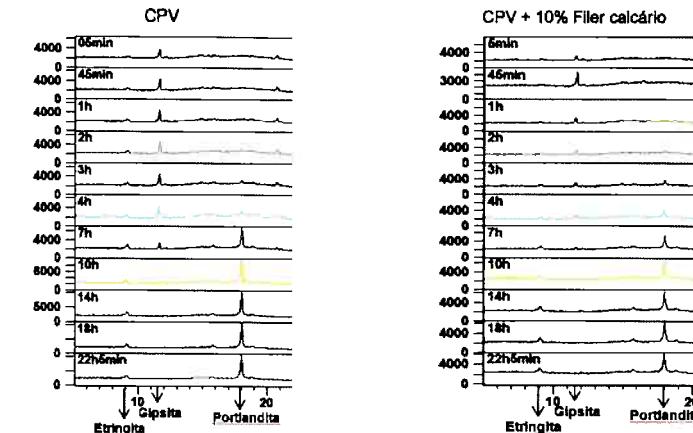
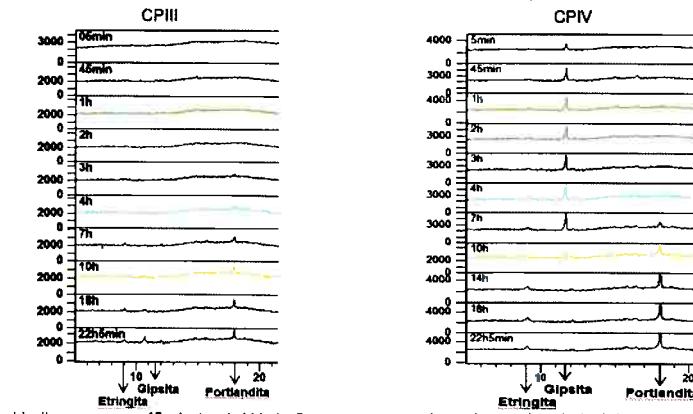


Figura 22 – Curvas de calor acumulado determinado por calorimetria isotérmica para os cimentos CPV, CPV + 10% de filer, CPIV e CPIII (LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011).

Os difratogramas de raios X das amostras hidratadas nos tempos indicados (Figura 23) não indicaram diferenças quanto à composição dos produtos formados, mas tempos diferenciados na formação de um ou outro produto. A hidratação do clínquer + sulfato prossegue da mesma maneira, alterando-se pela quantidade e tipo de adição presente.



- A etringita precipita-se nos primeiros cinco minutos de hidratação;
- Consumo total da gipsita – 10 h;
- Primeiros cristais de portlandita às 3h;
- A etringita precipita-se nos primeiros cinco minutos de hidratação;
- Consumo total da gipsita às 10 h;
- Primeiros cristais de portlandita às 3h;



- A etringita aparece aos 45 minutos de hidratação;
- Consumo total da gipsita – 10 h;
- Primeiros cristais de portlandita – 3h;
- Aparecimento da etringita à 1h.
- Consumo total da gipsita às 10h.
- Primeiros cristais de portlandita às 6h;
- Consumo total da gipsita – 10h.

Figura 23 – Resultados do difratograma de raios X de cimentos Portland CP V, CP V + 10% filer, CP IV, CP III (LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011)

A quantificação da água quimicamente combinada para o CP V nas primeiras 24 horas e após 28 dias, por termogravimetria, está ilustrada na Figura 24 com as curvas DTG. A curva superior indica as perdas de massa do cimento anidro: o primeiro pico refere-se ao sulfato de cálcio (gipsita e hemidrato), o segundo a 252°C à singenita formada no armazenamento do cimento, o terceiro a ~442°C à portlandita, proveniente da hidratação da cal livre e, o quarto, a ~802°C à descarbonatação da calcita. Após 24 horas de hidratação, de acordo com o difratograma, o largo pico observado engloba a etringita e o C-S-H formados; aos 371°C o pico indica a formação da brucita formada e a 495°C aumento do teor de portlandita resultante da hidratação do silicato. Somente aos 28 dias distingue-se ao lado do

pico de $C-S-H$ e da etringita, a perda de massa da desidratação do monossulfoaluminato; há também aumento do teor de portlandita e de carbonato de cálcio.

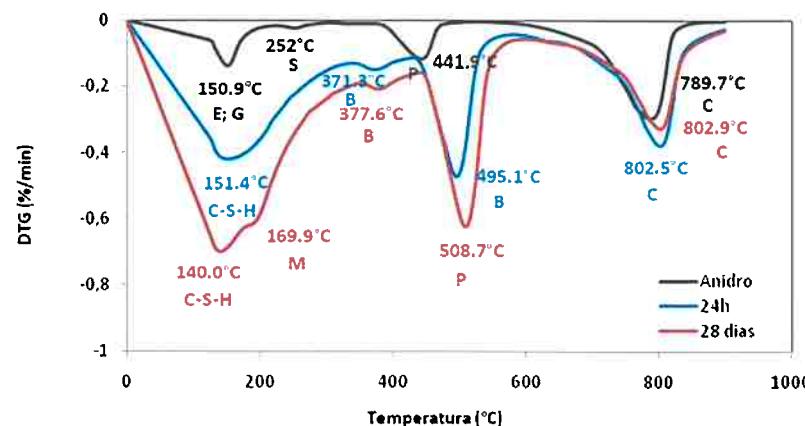


Figura 24 – Curvas DTG de cimentos CPV anidro e hidratado após 24 horas e 28 dias .
(LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA, 2011).

11.7 Avanço do Conhecimento sobre a Hidratação do Cimento Portland

A abordagem dada no presente texto seguiu as publicações mais recentes sobre a hidratação do cimento Portland. É dada ênfase atualmente na evolução já nas primeiras horas, etapa fundamental no desenvolvimento da microestrutura, de importância fundamental na interpretação das propriedades no estado endurecido. Os conhecimentos sobre o mecanismo e a cinética da hidratação evoluíram com a aplicação de técnicas mais recentes, e considerando a solubilidade das fases constituintes do cimento. A produção do clínquer a partir de materiais alternativos também motiva a revisão dos conhecimentos sobre a hidratação, dada a variedade de elementos substituintes nas fases do clínquer e que alteram a sua reatividade. Os avanços conseguidos terão também como consequência avanços no conhecimento do efeito dos materiais de adição em substituição ao clínquer, em atendimento à exigência de diminuição da emissão de CO_2 .

11.8 Referências Bibliográficas

- BELLMANN, F., DAMIDOT, D., MÖSER, B., SKIBSTED, J. Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate. *Cement Concrete Research*, v. 40, n. 6, 2010, p. 875-884, doi 10.1016/j.cemconres.2010.02.007.
- BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic. *Cement Concrete Research*, v. 39, n. 10, 2009, p. 849-860.
- BULLARD, J. W. *et al.*, Mechanisms of cement hydration. *Cement Concrete Research* 2010), doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.011.

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. Tese. (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica – USP. 1989, 330 p.

DAMIDOT, D., NONAT, A. A method for determining the advancement of the hydration of C_3S in diluted suspension by means of simultaneous conductimetric and calorimetric measurements. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 9th, 1992, New-Delhi, India. *Proceedings... 5 v., v. 4*, p. 227-233.

HADLEY, D. W., DOLCH, D. L., DIAMOND, S. On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste. *Cement Concrete Research*. vol. 30, n. 1, p. 4-13, 2000.

GALLUCCI, E., MATHUR, P., SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. *Cement Concrete Research*. vol. 40, n. 1, p. 4-13, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.09.015.

GARRAULT-GAUFFINET, S., NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate ($C-S-H$) nucleation. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 200, p. 565-574.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld. Dissertação (Mestrado em Geociências). Instituto de Geociências – USP, 2003, 157 p.

—. Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland. Tese. (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências – USP, 2009, 252 p.

COSTOYA, M., BISHNOI, S., GALLUCCI, E., SCRIVENER, K. L. Synthesis and hydration of tricalcium silicate. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 12th, Montreal, Canada, 2007. *Proceedings ...*

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

HAWKINS P., TENNIS, P., DETWILER, R. The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review. Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 2003.

HOPPE FILHO, J., Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação do concreto. Tese. (Doutorado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica – USP, 2008.

JULLIAND, P., GALLUCCI, E., FLATT, R., SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. *Cement Concrete Research*, vol. 40, n. 5, p. 831-844, 2010. doi: 10.1016/j.cemconres.2010.01.012.

KIRCHHEIM, A. P., SOUZA, R. B., GOBBO, L. A., DAL MOLIN, D. C., MONTEIRO, P. J. M., CINCOTTO, M. A. Analysis of cubic and orthorhombic C_3A hydration in the presence and absence of gypsum, In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 13th, Madrid- Espanha, 2011. *Proceedings*

KIRSCHHEIM A. P., UFRGS, Comunicação pessoal.

KNAPEN, E., CIZER, O., VAN BALEN, K., VAN GEMERT, D. Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis, *Construction & Building Materials*, v. 23, n. 11, p. 3431-3438, 2009.

KORPA, A., TRETTIN, R. Influence of different drying methods on cement paste microstructure as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods, *Cement Concrete Research*, Vol.36, n. 4, p. 634-649, 2006.

LABORATÓRIO DE MICROESTRUTURA – LME- Departamento de Engenharia de

- Construção Civil, Escola Politécnica-USP, 2011.
- LAWRENCE, C. D. In **Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete**, p. 378, Sp. Rept. 90, High- way Research Board, Washington D.C.,1966.
- LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixture in mortars. Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, Vol. 33, n. 12, p. 1939 – 1947, 2003.
- LIVINSGTON, R.A., NEMES, N. M., NEUMANN, D. A. States of water in hydrated cement paste: Powers and Brown- yard revisited. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 12th, Montreal, Canada, 2007. **Proceedings...**
- LOTHENBACH, B., LE SAOUT, GALLUCCI, E., SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements, **Cement Concrete Research**. v. 38, n. 6, p. 848-860, 2008. Doi: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002.
- MINARD, H. GARRAULT, S. REGNAUD, L., NONAT, A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement Concrete Research**, v. 37, n. 10, p.1418–1426, 2007.
- MINARD, NONAT, A., H. GARRAULT, L. Understanding of reactional sequences and limiting stages during tricalcium aluminate hydration with and without gypsum. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 12th, Montreal, Canada, 2007. Proceedings, M1-01.1.
- NONAT, A., LECOQ. X., GAUFFINET, S. Calcium hydroxide concentration in solution: parameter determining the kinetics of the early hydration of tricalcium silicate and the characteristics of the products. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 10th, 1997, Gothenburg, 1997. **Proceedings....**
- NONAT, A. The structure and stoichiometry of C-S-H, **Cement Concrete Research**, v. 34, n. 9, p.1521–1528, 2004. ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. New York: Arnold Ed., 1053 p.
- QUARCIANI, V. A. **Influência da cal nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - Estudo em pasta**. Tese. (Doutorado em Engenharia Civil). Departamento de Engenharia de Construção Civil, Escola Politécnica – USP, 2008, 172 p.
- RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLERE, A. M., DRON, R. **Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components**. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 7th, Paris, France. 1980. **Proceedings**, 4 v., v. 3.
- RICHARDSON, I. The calcium silicate hydrates, **Cement Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008. Doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, 1969, p. 65-71.
- SCRIVENER, K. L. **Development of microstructure during the hydration of Portland cement**, PhD. Thesis, University of London, 1984.
- SCRIVENER, K. L., FÜLLMANN, GALLUCCI, E., WALENTA, G., BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, **Cement Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1541-1547, 2004. Doi: 10.1016/j.cemconres.2004.04.014.
- SCRIVENER, K.L., LE SAOÛT, G., FÜLLMANN, T., KOKABA, V. Quantitative study of cementitious materials by X ray diffraction Rietveld analysis using an external standards. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENTS, 12th, Montreal, Canada, 2007. **Proceedings**.
- SILVA, D. A., CINCOTTO, M. A. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil, 2001.
- SCHWEITZER, J. W., LIVINGSTON, ROLFS, C., BECKER, K., KUBSKY, S., SPILLANE, T., CASTELLOTE, M., VIEDMA, P. G. Characterization of the induction period in tricalcium silicate hydration by nuclear resonance reaction analysis, **Journal of Materials Research**. v. 16, 2001, p. 687-693.
- TAYLOR, H. F. W. **The chemistry of cement**, Ed. Thomas Telford, Londres, 2a. ed., 1997, 459 p.
- ZANCHETTA, L., QUARCIANI, V. A. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, SP, Comunicação pessoal.
- ZANCHETTA, L.; HOPPE FILHO, J. Laboratório de Caracterização de Minerais, Escola Politécnica, USP – SP.
- ZINGG, A., WINNEFELD, F., HOLZER, L., PAKUSH, J., BECKER, S., GAUCKLER, L. Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrated phases, **Journal Colloid and Interface Science**, 323, 2008, p. 301-312.