



MODELAGEM DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND
UTILIZANDO MÉTODOS DE CALORIMETRIA

Victória Dias Reis

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientadores: Eduardo Moraes Rego Fairbairn
Oscar Aurelio Mendoza Reales

Rio de Janeiro
Março de 2020

MODELAGEM DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND
UTILIZANDO MÉTODOS DE CALORIMETRIA

Victória Dias Reis

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Orientadores: Eduardo Moraes Rego Fairbairn
Oscar Aurelio Mendoza Reales

Aprovada por: Prof. Eduardo Moraes Rego Fairbairn

Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales

Dr. Emílio César Cavalcante Melo da Silva

Profa. Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado Balthar

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2020

Reis, Victória Dias

Modelagem da reação de hidratação do cimento Portland utilizando métodos de calorimetria/ Victória Dias Reis. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XIV, 126 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Eduardo Moraes Rego Fairbairn

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 116-120.

1. Reação de hidratação. 2. Cimento Portland. 3. Calorimetria. I. Fairbairn, Eduardo Moraes Rego *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Para minha família (todas elas).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mamãe Kátia (Katatau) cujo amor, dedicação e confiança inabalável em mim, até mesmo nos momentos em que falhei, serviram de motivação para tentar o mestrado. Obrigada por sempre enxergar o melhor em mim.

Ao papai Sérgio que mesmo passando por tantas provações continua sendo a pessoa mais brilhante, corajosa e generosa que conheço. Obrigada por ser meu exemplo máximo de inteligência e competência.

À Voninha por todo amor e gentileza dados a sua maneira por toda minha vida.

Ao papai Nonato por, além de ser o maior incentivador dos meus sonhos malucos, também ser o melhor professor que já tive.

Agradeço aos manos Bianca, Tiago, Moisés, Clarisse, Saulo, Artur e Bernardo por serem minhas pessoas favoritas no mundo. Em especial Caca, por ser minha melhor amiga, ter crescido e aprendido junto comigo e, mesmo sendo mais nova, sempre me ensinar tanto. À minha sobrinha (condessa) Ada, por me fazer sentir tanto amor apenas existindo.

À Felipe, por ser meu modelo de dedicação e sem o qual este trabalho não seria possível. Obrigada por ser minha família em terras tão distantes.

Aos meus orientadores Dudu, Oscar e Emílio pela amizade, orientação, conhecimentos passados e (principalmente) paciência.

Em especial ao professor Oscar pela paixão com que orienta.

A todos os amigos que a COPPE me deu: Amandinha, Carla, Filipe, Yasmim, Bruna, Nina, Oscar, Gustavo, Amanda, Giuseppe, Pedro e Bruno. Obrigada por aguentarem meus dramas e segurarem a barra do mestrado comigo. Aos meus queridos amigos Wilton, Luiz, Marcelo, Mila, Germano, Bernardo e Douglas, por serem a família que eu escolhi.

Agradeço a todo corpo técnico do NUMATS, principalmente a Luzidelle, Adailton e Bruna pela solicitude em ajudar. À Claudinha pela simpatia e cafés diários.

À Guilherme e Luiz da empresa GCP *Applied Technology* pela gentileza e por ajudarem a abrilhantar meu trabalho.

Um agradecimento especial ao professor Mike da Silva Pereira da UFPA, por ter me convencido a vir pra COPPE e me feito gostar de pesquisa.

Agradeço aos membros da banca pela disponibilidade.

Ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

MODELAGEM DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND UTILIZANDO MÉTODOS DE CALORIMETRIA

Victória Dias Reis

Março/2020

Orientadores: Eduardo Moraes Rego Fairbairn
Oscar Aurelio Mendoza Reales

Programa; Engenharia Civil.

Esta dissertação apresenta um modelo de homogeneização para predição de elevação adiabática de temperatura a partir de microconcretos teóricos (feitos de cimento classe G ou cimento CII-E, fíler calcário e agregado miúdo natural) utilizando as propriedades térmicas de seus componentes. O modelo proposto utiliza dados de saída primários dos ensaios de calorimetria isotérmica e valores de calor específico homogeneizados, a fim de simular uma massa de concreto em condições adiabáticas, evitando a realização de ensaios em circunstâncias longas e custosas. Além disso, este trabalho apresenta um modelo de extrapolação de calorimetrias isotérmicas, de modo a reduzir a quantidade de dados na simulação adiabática. Por fim, o modelo de previsão adiabática é validado com um banco de dados experimental de concretos convencionais e posteriormente aplicado nos microconcretos teóricos. O modelo de previsão se mostrou eficiente, porém propenso a erros maiores quando variáveis sensíveis são alteradas (energia de ativação), o modelo de extrapolação por sua vez, apresenta inaplicabilidades sendo eficiente em situações específicas de temperatura e composição de pasta.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

MODELING OF PORTLAND CEMENT HYDRATION USING CALORIMETRY
METHODS

Victória Dias Reis

March/2020

Advisors: Eduardo Moraes Rego Fairbairn

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Department: Civil Engineering.

This dissertation presents a homogenization model for predicting adiabatic temperature rise from theoretical microconcrete (made from class G cement or CII-E cement, limestone filler and natural fine aggregate) using the thermal properties of its components. The proposed model uses primary output data from isothermal calorimetry tests and homogenized specific heat values, in order to simulate a concrete mass under adiabatic conditions, avoiding tests in long and costly circumstances. In addition, this work presents an extrapolation model for isothermal calorimetry, in order to reduce the amount of data used in the adiabatic simulation model. Finally, the adiabatic simulation model is validated with an experimental database of conventional concretes and later applied to the theoretical microconcretes. The simulation model proved to be efficient, but prone to greater errors when sensitive variables are changed (activation energy). Besides the extrapolation model limitations, it shows efficiency on specific situations of temperature and paste composition.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND	4
2.1.1. <i>Cimento</i>	5
2.1.2. <i>Fator água/cimento</i>	6
2.1.3. <i>Reações de hidratação</i>	10
2.1.4. <i>Mecanismos de hidratação</i>	12
2.1.5. <i>Exotermia e termo-ativação da reação de hidratação</i>	14
2.1.6. <i>Modelo de Ulm e Coussy para a reação de hidratação</i>	18
2.1.7. <i>Estado da arte da reação de hidratação do cimento Portland: novas hipóteses</i>	24
2.2. MÉTODOS DE CALORIMETRIA.....	33
2.2.1. <i>Calorimetria isotérmica</i>	34
2.2.2. <i>Calorimetria adiabática</i>	36
2.2.3. <i>Calorimetria semi-adiabática</i>	37
2.3. HETEROGENEIDADE DO CONCRETO	37
2.3.1. <i>Modelo multi-escala para o concreto</i>	37
2.3.2. <i>Modelagem do concreto como material heterogêneo</i>	39
2.3.3. <i>Teoria da homogeneização</i>	41
2.3.4. <i>Modelos de homogeneização e predição utilizando métodos de calorimetria</i>	42
3. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS	47
3.2. CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	47
3.3. HIPÓTESE	48
3.4. OBJETIVOS	48
3.4.1. <i>Objetivo geral</i>	48
3.4.2. <i>Objetivos específicos</i>	48
4. PROPOSTA DE MODELAGEM	49
4.1. CÁLCULO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE	51
4.2. AJUSTE DOS PARÂMETROS DE HIDRATAÇÃO.....	53
4.3. HOMOGENEIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS INDIVIDUAIS	58
4.4. MODELO DE PREDIÇÃO DE EVOLUÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA.....	60
4.4.1. <i>Determinação da curva $\tilde{A}(\alpha) - \alpha$ a partir de ensaios de calorimetria isotérmica</i>	60
4.4.2. <i>Cálculo de elevação adiabática para qualquer temperatura inicial</i>	61
5. METODOLOGIA DE APLICAÇÃO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL	63
5.1. VALIDAÇÃO DO MODELO DOS PARÂMETROS DE HIDRATAÇÃO.....	63
5.2. VALIDAÇÃO DO MODELO DE PREVISÃO DE ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA	65
5.2.1. <i>Calorimetria adiabática</i>	66
5.3. MATERIAIS	67
5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	67
5.4.1. <i>Cimentos e fíler calcário</i>	67
5.4.2. <i>Agregados naturais</i>	68
5.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	68
5.6. FORMULAÇÃO DAS PASTAS E MICROCONCRETOS	69
5.7. CALORIMETRIA ISOTÉRMICA	70
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72

6.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMA	72
6.2.	CÁLCULO DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE	74
6.3.	VALIDAÇÃO DO MODELO DOS PARÂMETROS DE HIDRATAÇÃO.....	78
6.3.1.	<i>Resposta à pergunta 1</i>	<i>78</i>
6.3.2.	<i>Resposta à pergunta 2</i>	<i>82</i>
6.3.3.	<i>Resposta à pergunta 3</i>	<i>89</i>
6.3.4.	<i>Conclusões sobre a validação do modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação.....</i>	<i>96</i>
6.3.5.	<i>Aplicação do modelo dos parâmetros de hidratação em calorimetrias da campanha experimental.....</i>	<i>97</i>
6.4.	HOMOGENEIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS INDIVIDUAIS	102
6.5.	VALIDAÇÃO DO MODELO DE PREVISÃO DE ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA.....	104
6.6.	APLICAÇÃO DO MODELO DE PREVISÃO DE ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA EM MICROCONCRETOS TEÓRICOS.	110
6.7.	CONCLUSÕES SOBRE A VALIDAÇÃO E APLICAÇÃO DO MODELO DE PREVISÃO DE ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA ADIABÁTICA	113
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	114
7.1.	CONCLUSÕES	114
7.2.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	115
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
	APÊNDICE A –CONJUNTO DE PARÂMETROS DE AJUSTES	121
	APÊNDICE B – EVOLUÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO E DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA PASTA DA CAMPANHA EXPERIMENTAL CLASSEG-REF EM FUNÇÃO DO TEMPO. 125	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas massivas de concreto: a) lajes de fundação; b) barragens de concreto; c) silos e estruturas de contenção; (d) torres de resfriamento; (e) fundações de turbinas eólicas; (f) estacas; (g) segmentos pré-moldados; (h) blocos de tetrápodes; (i) mesoestruturas de obras-de-arte especiais; e (j) muros de contenção (Fairbairn e Azenha, 2018).....	1
Figura 2 - Resultados experimentais relativos à correlação entre o fator água-cimento e a resistência a compressão (Kosmatka, Kerkhoff e Panarese, 2002).	7
Figura 3 - Influência da variação de valores da proporção água-cimento em resultados de fluxo de calor da mesma mistura (Sandberg e Roberts, 2005).	8
Figura 4 - Resultados de fluxo de calor e calor acumulado em três diferentes temperaturas, com diferentes valores de relação água-cimento (Pang, 2015).	9
Figura 5 - Fluxo de calor e calor acumulado com diferentes valores de proporção água-cimento (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).	10
Figura 6 - Estágios da reação de hidratação do cimento Portland em termos de calor liberado (Faria,2004).	14
Figura 7 - Termo-ativação na cinética da reação de hidratação do cimento Portland.	16
Figura 8 – Esquema representando o fenômeno de microdifusão de água livre através das camadas já formadas de hidratos em direção ao cimento não hidratado (Faria, 2004).	21
Figura 9 - Sistema de amortecedor simples (Faria, 2004).	22
Figura 10 - Exemplo de afinidade normalizada em função do grau de hidratação.	24
Figura 11 - Taxa de evolução de calor da hidratação da alita em condições isotérmicas (Kumar, Bishnoi e Scrivener, 2012).	25
Figura 12 - Observação da topografia da superfície da alita hidratada obtidas a partir de AFM após diferentes tempos de hidratação (Juilland et al., 2010).	27
Figura 13 - Morfologia Cimento Portland hidratado por 360 min (Scrivener e Nonat, 2011).	28
Figura 14 - Nucleação homogênea descrita por Avrami. Segundo o autor o crescimento desaceleraria quando houvesse carência de superfícies livres (Scrivener e Nonat, 2011).	29
Figura 15 - Partículas de alita de diferentes tamanhos hidratadas separadamente sendo a) uma partícula de 38 μm e b) uma partícula de 6 μm (Fernández, 2008).	31
Figura 16 - Esquema da relação entre o pico principal da evolução do calor e o crescimento do C – S – H (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015).	32
Figura 17 - a) Temperatura; b) Capacidade térmica e c) Evolução de calor nos calorímetros isotérmico, semi-adiabático e adiabático (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).	34
Figura 18 - Representação esquemática de um calorímetro isotérmico onde S é a amostra e R é a referência (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).	35
Figura 19 – Representação esquemática em corte de um calorímetro adiabático (Moita, 2019).36	
Figura 20 - Modelo multi-escala do concreto com imagens e característica de cada escala de observação (Constantinides e Ulm, 2004; Richardson, 1999).	38
Figura 21 - Estrutura de grão gerada pelo modelo de Schlangen e Van Mier (Schlangen e Mier, 1992).	40
Figura 22 - Esquema da teoria de homogeneização (Souza, 2005).	42
Figura 23 – a) Curvas calorimétricas para diversas temperaturas de cura e b) curvas de evolução de temperatura dos calorímetros adiabáticos e semi-adiabáticos (Xu et al., 2015).	43
Figura 24 - a) Esquema multiescala da mistura de concreto e b) Modelo multicamadas proposto (Xu et al., 2015).	44
Figura 25 - Esquema da metodologia de modelagem. Onde $q_{\alpha=0,5}$ é o valor de fluxo de calor referente $\alpha=0,5$ da hidratação em mW/g; dq/dt são os valores de fluxo de calor em mW/g; Ea/R é energia de ativação aparente das misturas em 1/K; Q_{max} é o valor de calor acumulado máximo em J/g; e C_{ef} é o calor específico efetivo em J/g·K.	50

Figura 26 - Valores de fluxo de calor de uma pasta de cimento classe G e água, referentes ao grau de hidratação igual a 0,5, em três temperaturas de cura diferentes.	52
Figura 27 - Linearização dos pontos de fluxo de calor de uma pasta de cimento G e água, em função do inverso das temperaturas de cura.....	52
Figura 28 - Influência do parâmetro de formato no grau de hidratação. Fonte: Adaptado de Xu et al. (2011).	54
Figura 29 - Comparação das curvas reais e previstas com modelo de ajuste de parâmetros de hidratação de três misturas diferentes (Folliard e Schindler, 2003).	56
Figura 30 - Calor específico de uma pasta de cimento e um concreto calculados pela regra das misturas em função do grau de hidratação (Fairbairn e Azenha, 2018).....	59
Figura 31 - Calorímetro adiabático (a) tanque de água ligado ao calorímetro; (b) equipamento utilizado (Moita, 2019).....	66
Figura 32 -a) Calorímetro isotérmico do modelo TAM Air e b) amostras das seis pastas da campanha experimental.....	71
Figura 33 - Curva granulométrica das matérias primas das pastas: cimento classe G, cimento CII-E e fíler calcário.	73
Figura 34 - Curva granulométrica dos agregados brita 0 e areia.....	73
Figura 35 - Linearização de Arrhenius das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).	75
Figura 36 - Linearização de Arrhenius das pastas do grupo CENPES (2016-2017).....	76
Figura 37 - Linearização de Arrhenius da campanha experimental das pastas com cimento classe G.....	77
Figura 38 - Linearização de Arrhenius da campanha experimental das pastas com cimento CII-E.	77
Figura 39 - Curva de calor acumulado da calorimetria isotérmica da pasta de cimento CII-E a 55°C.....	79
Figura 40 - Comparação entre as curvas extrapoladas e curva experimental em a) escala normal e b) escala reduzida.	80
Figura 41 - Aplicação de uma sistemática para identificação do ponto de inflexão na curva analisada.....	81
Figura 42 - Calorimetrias isotérmicas do grupo Pedrosa et al. (2020) em diferentes proporções de nC-S-H a) Calor acumulado da pasta de referência; b) Fluxo de calor da pasta de referência; c) Calor acumulado de 0,5% nC-S-H; d) Fluxo de calor de 0,5% nC-S-H; e) Calor acumulado de 2% nC-S-H; f) Fluxo de calor de 2% nC-S-H; g) Calor acumulado de 5% nC-S-H e h) Fluxo de calor de 5% nC-S-H, em 25, 40 e 60°C.....	83
Figura 43 - Calorimetrias isotérmicas do grupo Pedrosa et al. (2020) em tempo equivalente , em diferentes proporções de nC-S-H b) Calor acumulado da pasta de referência; b) Fluxo de calor da pasta de referência; c) Calor acumulado de 0,5% nC-S-H; d) Fluxo de calor de 0,5% nC-S-H; e) Calor acumulado de 2% nC-S-H; f) Fluxo de calor de 2% nC-S-H; g) Calor acumulado de 5% nC-S-H e h) Fluxo de calor de 5% nC-S-H, em 25, 40 e 60°C.....	85
Figura 44 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas a) Referência e b) 0,5% nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).....	86
Figura 45 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas a) 2% nC-S-H e b) 5% nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).....	87
Figura 46 - Erros percentuais dos valores de calor acumulados máximo das curvas simuladas com curva experimental em função da temperatura de ensaio das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).	88
Figura 47 - Calorimetrias isotérmicas do grupo CENPES (2016-2017) sendo a) Calor acumulado de CIM1; b) Fluxo de calor de CIM1; c) Calor acumulado de CIM2; d) Fluxo de calor de CIM2; e) Calor acumulado de CIM3; f) Fluxo de calor de CIM3; g) Calor acumulado de CIM4 e h) Fluxo de calor de CIM4 em 25, 40 e 55°C.....	90

Figura 48 - Calorimetrias isotérmicas do grupo CENPES (2016-2017) em tempo equivalente sendo a) Calor acumulado de CIM1; b) Fluxo de calor de CIM1; c) Calor acumulado de CIM2; d) Fluxo de calor de CIM2; e) Calor acumulado de CIM3; f) Fluxo de calor de CIM3; g) Calor acumulado de CIM4 e h) Fluxo de calor de CIM4, em 25, 40 e 55°C.	92
Figura 49 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas do grupo CENPES (2016-2017) a) CIM1 e b) CIM2.....	93
Figura 50 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas do grupo CENPES (2016-2017) a) CIM3 e b) CIM4.....	94
Figura 51 - Erros percentuais dos valores de calor acumulados máximo das curvas simuladas com curva experimental em função da temperatura de ensaio das pastas do grupo CENPES (2016-2017).....	95
Figura 52 - Curvas de calor acumulado das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento classe G.....	97
Figura 53 - Curvas de calor acumulado das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento CII-E.....	98
Figura 54 - Curvas de calor acumulado extrapoladas das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento classe G.	101
Figura 55 - Curvas de calor acumulado extrapoladas das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento CII-E.	101
Figura 56 - Curvas de elevação adiabática de temperatura dos concretos convencionais de Moita (2019).....	105
Figura 57 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de 15,1°C	106
Figura 58 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de 17,7°C.	106
Figura 59 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de 21,8°C.	107
Figura 60 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de 24,4°C.	107
Figura 61 - Comparação entre a curva adiabática experimental e simulada para temperatura inicial de 25°C.....	108
Figura 62 - Comparação entre curvas simuladas com diferentes valores de Energia de ativação aparente.	109
Figura 63 - Curva de afinidade química em função do grau de hidratação das pastas confeccionadas com cimento classe G.	110
Figura 64 - Curva de afinidade química em função do grau de hidratação das pastas confeccionadas com cimento CII-E.	111
Figura 65 - Simulação de elevação adiabática dos microconcretos teóricos confeccionados a partir de pastas de cimento classe G da campanha experimental.....	112
Figura 66 - Simulação de elevação adiabática dos microconcretos teóricos confeccionados a partir de pastas de cimento CII-E da campanha experimental.....	112
Figura 67 - Evolução dos valores de a) calor específico e b) condutividade térmica da pasta de cimento classe G ao longo do tempo.....	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição mineralógica típica do cimento Portland (Mehta e Monteiro, 2006).	5
Tabela 2 - Abreviação dos óxidos presentes nas fases do cimento.	6
Tabela 3 - Notação simplificada dos produtos de hidratação do cimento Portland (Taylor, 1990).	11
Tabela 4 - Valores de entalpia dos reagentes e produtos da reação de hidratação (Lea, 2003). .	15
Tabela 5 - Valores dos parâmetros de hidratação para diferentes misturas do trabalho de Folliard e Schindler (2003).	55
Tabela 6 - Nomenclatura, temperatura e duração das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).	64
Tabela 7 - Nomenclatura, temperatura e duração das pastas do grupo CENPES (2016-2017). .	64
Tabela 8 - Dosagem do concreto de Moita (2019).	65
Tabela 9 - Nomenclatura, composição e a/c das pastas ensaiadas.	69
Tabela 10 - Dosagem dos microconcretos teóricos em fração de massa.	70
Tabela 11 - Composição química dos cimentos e do fíler calcário.	72
Tabela 12 - Propriedades físicas das matérias primas.	72
Tabela 13 - Diâmetros característicos das matérias primas.	73
Tabela 14 - Propriedades térmicas individuais das matérias primas.	74
Tabela 15 - Energia de ativação aparente das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).	75
Tabela 16 - Energia de ativação aparente das pastas do grupo CENPES (2016-2017).	76
Tabela 17 - Energia de ativação aparente das pastas da campanha experimental.	78
Tabela 18 - Comparação entre diferentes idades de extrapolação.	81
Tabela 19 - Desempenho do ajuste e extrapolação das curvas do grupo Pedrosa et al. (2020). .	88
Tabela 20 - Desempenho do ajuste e extrapolação das curvas do grupo CENPES (2016-2017).	95
Tabela 21 - Conjunto de parâmetros de ajuste das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento classe G.	99
Tabela 22 - Conjunto de parâmetros de ajuste das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento CII-E.	100
Tabela 23 - Erros médios e valores de calor acumulado das curvas das pastas extrapoladas da campanha experimental.	102
Tabela 24 - Calor específico efetivo de cada microconcreto.	103
Tabela 25 - Frações em massa, valores de calor específico individuais de cada componente e valor efetivo do concreto de Moita (2019).	104
Tabela 26 - Parâmetros utilizados como entrada para simulação dos concretos convencionais de Moita (2019).	106
Tabela 27 - Duração e erro médio entre as curvas experimentais e simuladas de cada curva de elevação adiabática dos concretos convencionais de Moita (2019).	108
Tabela 28 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta de referência do grupo Pedrosa et al. (2020).	121
Tabela 29 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta de referência do grupo Pedrosa et al. (2020).	121
Tabela 30 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da 2% nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).	122
Tabela 31 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da 5% nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).	122
Tabela 32 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM1 do grupo CENPES (2016-2017).	123
Tabela 33 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM2 do grupo CENPES (2016-2017).	123

Tabela 34 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM3 do grupo CENPES (2016-2017).....	124
Tabela 35 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM4 do grupo CENPES (2016-2017).....	124

1. INTRODUÇÃO

Entender o fenômeno de evolução do calor de hidratação das matrizes cimentícias é de grande interesse para diversos segmentos da indústria. Dentre as aplicações, destaca-se a modelagem computacional das estruturas massivas de concreto durante a fase construtiva.

Define-se estruturas massivas como aquelas nas quais os efeitos dos materiais cimentícios nas primeiras idades, como liberação de calor e retração autógena, podem resultar em fissuração. Alguns exemplos desse tipo de estrutura são: barragens de concreto, lajes, muros de contenção, pontes e pilares e vertedouros (Figura 1).

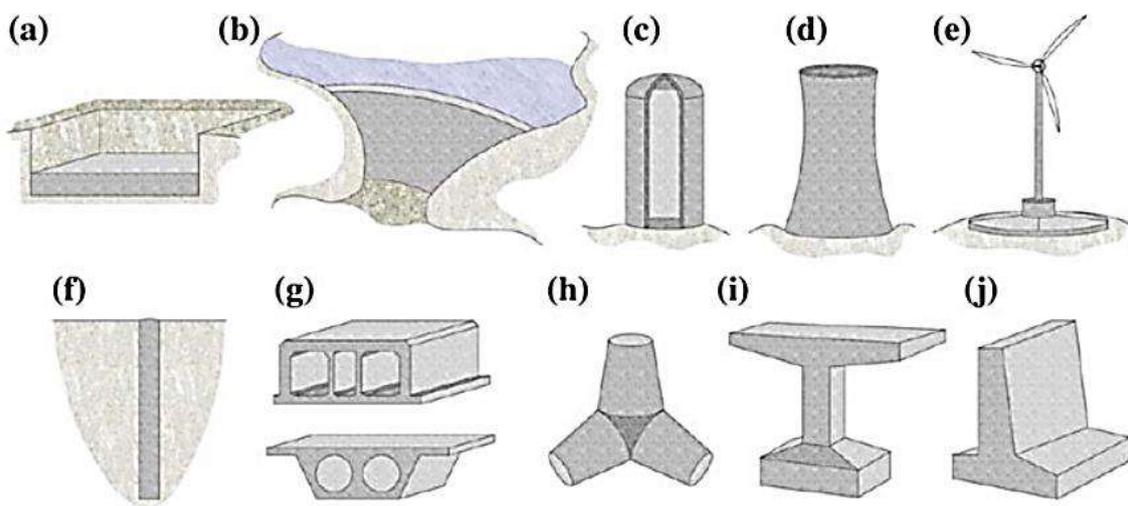


Figura 1 - Estruturas massivas de concreto: a) lajes de fundação; b) barragens de concreto; c) silos e estruturas de contenção; (d) torres de resfriamento; (e) fundações de turbinas eólicas; (f) estacas; (g) segmentos pré-moldados; (h) blocos de tetrápodes; (i) mesoestruturas de obras-de-arte especiais; e (j) muros de contenção (Fairbairn e Azenha, 2018).

A fissuração térmica é usualmente analisada através de modelos de simulação, com intuito de prever tensões térmicas que venham a ser maiores que a resistência à tração das estruturas massivas (Fairbairn e Azenha, 2018).

A obtenção da curva de afinidade química dos concretos é fundamental para a modelagem numérica das estruturas massivas durante a fase construtiva. Os métodos de calorimetria são de suma importância para estes casos, visto permitirem o cálculo das curvas de afinidade de forma direta para utilização na elaboração de modelos termoquímicos, os quais descrevem a liberação de calor durante a hidratação do cimento.

Além disso, a elaboração de modelos que descrevam e predigam comportamentos resultantes de ensaios calorimétricos se tornam essenciais, haja vista as dificuldades técnicas e tempo requerido para obtenção de um ensaio de calorimetria representativo o suficiente para aplicação em tais modelos termoquímicos.

No presente trabalho, propõe-se um modelo de homogeneização com intuito de prever a elevação de temperatura adiabática de uma massa de concreto, normalmente dada por ensaios de calorimetria adiabática, com o objetivo de poder fornecer tais curvas como entrada em modelos que busquem antecipar possíveis tensões térmicas em construções massivas de concreto.

As simulações foram realizadas a partir de resultados de ensaios experimentais de calorimetrias isotérmicas no material cimentante, além de caracterizações térmicas das matérias primas que compõem a mistura. A partir desses resultados, obtém-se curvas de afinidade para qualquer composição de concreto, tornando possível a simulação numérica da construção de estruturas massivas sem a necessidade da realização de ensaios longos e custosos.

O modelo de previsão adiabática foi desenvolvido baseado o formalismo proposto por Ulm e Coussy (1995, 1996, 1998) e sua validação experimental foi feita mediante uma série de ensaios, destacando-se calorimetrias isotérmicas e adiabáticas.

Propõe-se também um modelo de extrapolação como alternativa para ensaios de calorimetria isotérmica, extrapolando curvas experimentais curtas a fim de estimar valores de ensaios referentes a graus de hidratação máximos.

Sendo assim, a motivação principal desta dissertação, é conseguir simular ensaios em condições difíceis (calorimetria adiabática) com a menor quantidade de dados possível provenientes de ensaios mais simples (calorimetrias isotérmicas e caracterizações térmicas).

1.1. Estrutura da dissertação

O presente documento está dividido em 7 capítulos, estruturados na sequência apresentada a seguir:

O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura e está dividido em três seções: (i) aspectos físico-químicos da reação de hidratação, onde serão discutidos assuntos do marco teórico e do estado da arte deste tópico; (ii) métodos de calorimetria, onde são

mostradas descrições sobre os processos experimentais e (iii) alguns aspectos sobre o caráter heterogêneo do concreto e suas interpretações multi-escala.

No Capítulo 3, são feitas observações sobre a revisão da literatura, e posteriormente estabelecidos os objetivos do trabalho.

No Capítulo 4, uma proposta de modelagem baseada na motivação será apresentada, com cada etapa do modelo explicada separadamente. No Capítulo 5, é descrita a metodologia para validação experimental.

No Capítulo 6, serão discutidos os resultados obtidos, tanto sobre os bancos de dados utilizados quanto da campanha experimental.

Por último, no Capítulo 7 serão feitas as considerações finais com conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados alguns aspectos do marco teórico e do estado da arte de temas correlatos a essa dissertação. É apresentada uma breve revisão sobre os temas listados a seguir: aspectos físico-químicos da reação de hidratação do cimento Portland, métodos de calorimetria e heterogeneidade do concreto.

2.1. Aspectos físico-químicos da reação de hidratação do cimento Portland

Em termos estritamente químicos, define-se reação de hidratação por um componente anidro reagindo com água gerando assim um novo componente, um hidrato. Na química do cimento entende-se a hidratação como a reação entre cimento não-hidratado (ou um de seus componentes) e água, associada a mudanças de configuração, tanto químicas quanto físico-mecânicas, no sistema (Lea, 2003).

Em qualquer reação química, os principais parâmetros a serem observados são mudanças na matéria, mudanças de energia e velocidade da reação. Esses três aspectos possuem grande importância prática, quando aplicados na reação de hidratação do cimento Portland.

Em termos de mudança de matéria, o conhecimento dos produtos da hidratação do cimento é essencial, visto o cimento em si não ser propriamente um material cimentante, cabendo aos seus produtos de hidratação o papel de agentes cimentantes. Quanto a mudanças de energia, o papel do calor liberado também será determinante na velocidade da reação (Lea, 2003).

Devido ao caráter heterogêneo do cimento Portland, sua reação de hidratação consiste em um conjunto de reações interdependentes e com diferentes cinéticas, progressivamente dissolvidos, gerando os produtos que formam a estrutura (esqueleto) que incorpora as moléculas de água.

Considerando-se toda a complexidade resumida acima, alguns conceitos e detalhes do fenômeno serão mais bem explicitados a seguir.

2.1.1. Cimento

A reação de hidratação do cimento ocorre efetivamente entre a água e o cimento, podendo haver também aditivos envolvidos no processo.

A composição mineralógica típica do cimento Portland encontra-se na Tabela 1, destacando-se a nomenclatura usual e abreviações empregadas na química do cimento.

Tabela 1 - Composição mineralógica típica do cimento Portland (Mehta e Monteiro, 2006).

Componentes do cimento	Nome	Composição	Abreviação	Porcentagem
Silicato tricálcico	Alita	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	42% - 60%
Silicato bicálcico	Belita	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	14% - 35%
Aluminato tricálcico	Aluminato	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	6% - 13% $\approx 85\%$
Ferroaluminato tetracálcico	Ferrita	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5% - 10%
Outros componentes				$\approx 10\%$
Gipsita	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$	3% - 5% $\approx 5\%$

Para determinação da composição do cimento Portland por análise química, pode-se utilizar as equações de Bogue cujo objetivo é estimar a composição teórica/potencial utilizando algumas relações, como na Equação 1

As equações fazem uso de abreviações usuais dos óxidos presentes nas fases do cimento, resumidas na Tabela 2 (Lea, 2003; Mehta e Monteiro, 2006; Taylor, 1990).

$$\begin{aligned}
 \%C_3S &= 4071C - 7,600S - 6,718A - 1,430F - 2,850\bar{S} \\
 \%C_2S &= 2867S - 0,7544C_3S \\
 \%C_3A &= 2650A - 1,692F \\
 \%C_4AF &= 3,043F
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Tabela 2 - Abreviação dos óxidos presentes nas fases do cimento.

Abreviação	Fórmula	Nome
C	CaO	Óxido de cálcio ou Cal
S	SiO ₂	Dióxido de silício ou Sílica
A	Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio ou Alumina
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
\bar{s}	SO ₃	Trióxido de enxofre

Destaca-se que as equações de Bogue avaliam de modo aproximado as fases do cimento. Para análises mais precisas é necessário o uso de técnicas experimentais, tais como difratometria de raios-X (Lea, 2003).

2.1.2. Fator água/cimento

Segundo Silvosso (2003), a água presente inicialmente no material é água da mistura que posteriormente será distribuída na pasta de cimento Portland. Uma denominação clássica consiste em dividir a água presente na pasta em três categorias: água quimicamente ligada, água adsorvida e água livre.

A água quimicamente ligada é combinada aos hidratos, a qual encontra-se sob forma de água de solvatação ou de cristalização (Baroghel-Bouny, 2007).

A água adsorvida é constituída pelas primeiras camadas de moléculas de água, submetidas ao campo das forças elétricas superficiais das partículas de silicato hidratado de cálcio (C-S-H), principal produto de hidratação.

Quanto ao fator água/cimento, definido como a relação entre o peso da água e o peso do cimento usado em uma mistura, não há um consenso na literatura quanto a um valor único a ser utilizado.

Para os autores Mehta e Monteiro (2006), o fator água-cimento de 0,32 resultaria em um cimento completamente hidratado. Taylor (1990), por sua vez reuniu alguns trabalhos que consideram um valor de 0,38 como valor limite para que ocorra a hidratação, sem que haja excesso de água livre.

Em Lea (2003), um valor de 0,35 é considerado crítico. Uma relação maior, segundo o autor, acarretaria uma não combinação dos hidratos e apenas contribuiria com a porosidade da pasta, com resultados adversos.

Diversas características do concreto fresco e endurecido podem ser relacionadas a relação água/cimento da mistura. É possível fazer a correlação de tal valor com a

resistência do concreto a compressão, que se mostraram inversamente proporcionais em pesquisas. A Figura 2 resume alguns resultados dessas pesquisas (Kosmatka, Kerkhoff e Panarese, 2002)

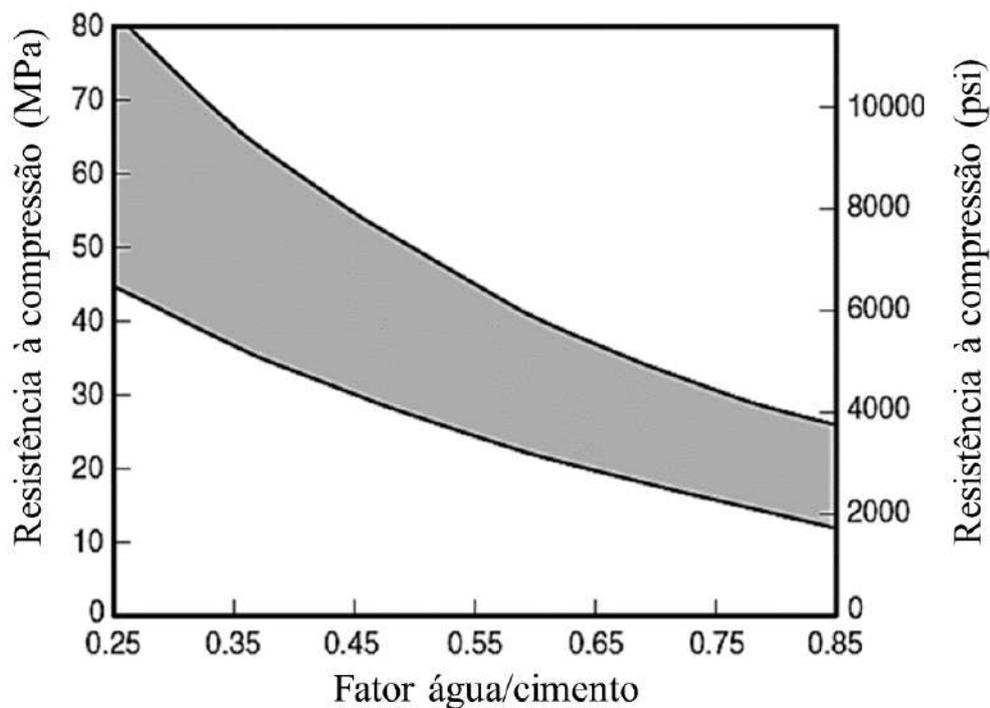


Figura 2 - Resultados experimentais relativos à correlação entre o fator água-cimento e a resistência a compressão (Kosmatka, Kerkhoff e Panarese, 2002).

Além disso, pode-se relacionar a quantidade de água empregada na mistura para pastas de cimento e concreto com a variação de volume da mistura. Um fator água/cimento menor aumenta o efeito da auto dessecação, ou seja, perda de água para a própria reação de hidratação, e conseqüentemente retração autógena (Baroghel-Bouny, 2007; Bentur, 2003).

O valor de a/c também influencia na liberação de calor da reação de hidratação, com diversos estudos apresentando resultados semelhantes entre si.

Os autores Sandberg e Roberts (2005), comentam que o valor de a/c é o parâmetro experimental que apresenta menor impacto em curvas de evolução de calor quando alterado. Os autores utilizaram um range de valores de a/c pequeno, apenas ligeiramente diferentes entre si (0,35; 0,40 e 0,45) e expuseram os resultados em termos de fluxo de calor (Figura 3).

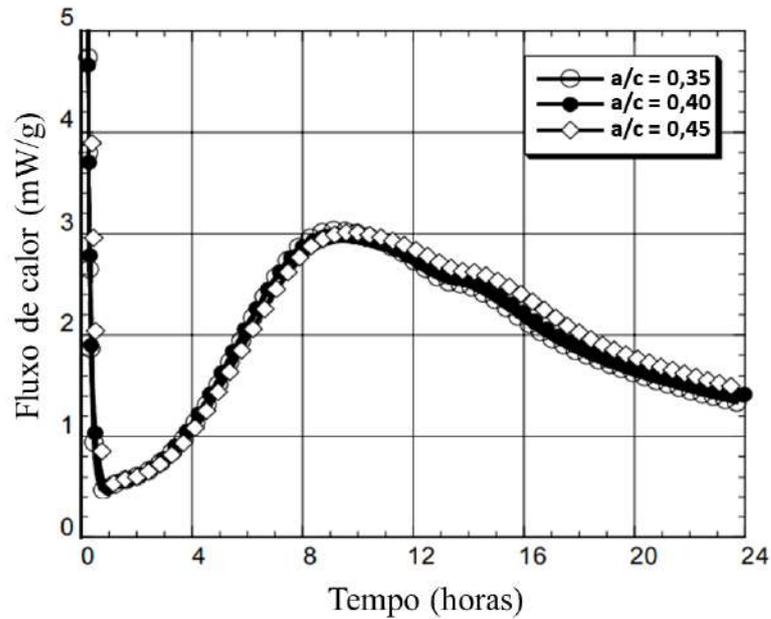


Figura 3 - Influência da variação de valores da proporção água-cimento em resultados de fluxo de calor da mesma mistura (Sandberg e Roberts, 2005).

Pang (2015), por sua vez propôs um estudo mais abrangente sobre os efeitos da relação a/c na hidratação do cimento. Segundo o autor, é sabido que a cinética da reação de hidratação é relativamente insensível a valores de a/c. Baseado nisso, propôs uma campanha experimental para o estudo do efeito do fator água/cimento analisando a evolução de calor de pastas em três temperaturas (15, 35 e 60°C), em uma ampla faixa de valores de a/c (0,30; 0,38; 0,60; 0,91 e 1,20). Os resultados de fluxo de calor e calor acumulado podem ser observados na

Figura 4.

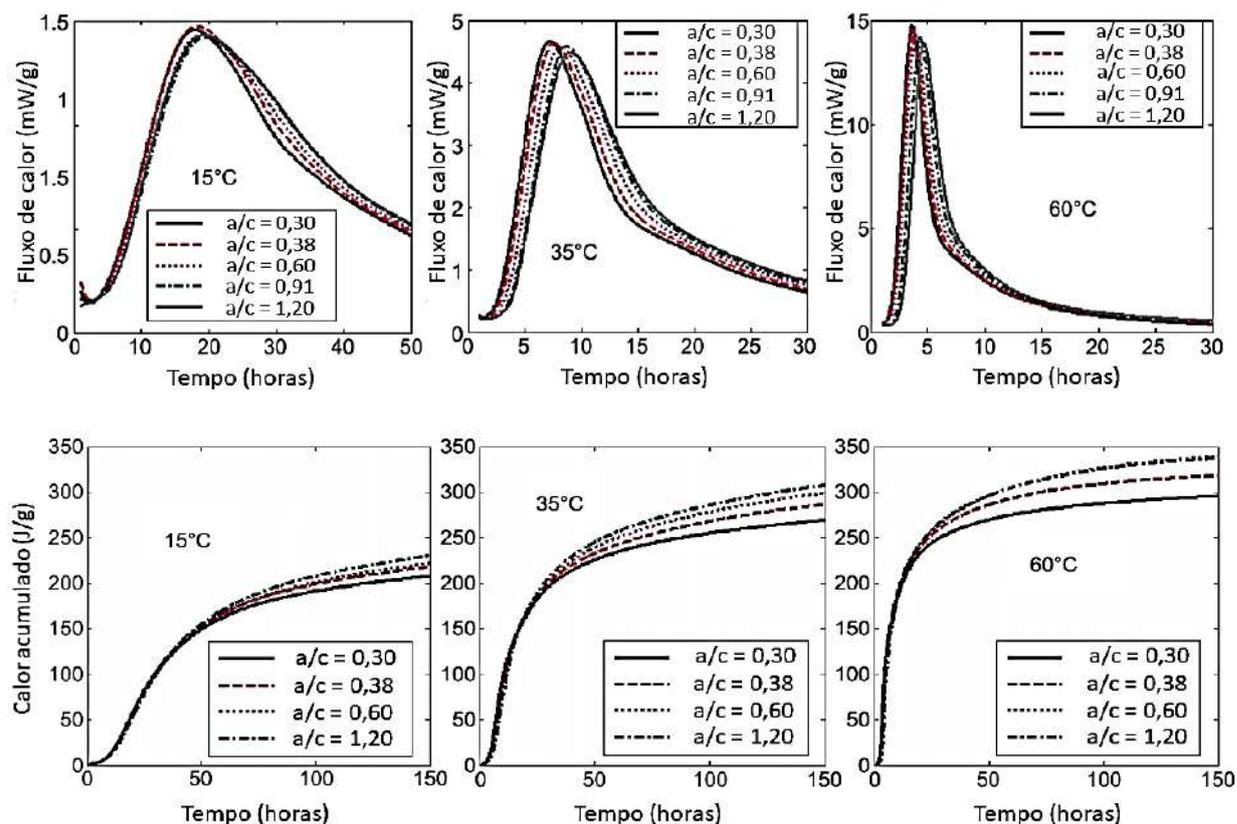


Figura 4 - Resultados de fluxo de calor e calor acumulado em três diferentes temperaturas, com diferentes valores de relação água-cimento (Pang, 2015).

De acordo com os gráficos de fluxo de calor, pode-se observar um aumento no período de indução (cerca de 1 hora para 15°C e 60°C e cerca de 1,5 horas para 35°C) e uma ligeira redução no pico na curva de fluxo de calor (algo em torno de 3,5 a 6% de redução) com o aumento do valor de a/c . A explicação para este fenômeno está associada ao lento crescimento da concentração de Ca^{+2} dentro dos poros, agravados pela quantidade excessiva de água. Apesar disso, os resultados apresentam-se muito semelhantes entre si como já esperado, ao comparar com trabalhos semelhantes (Hu, Ge e Wang, 2014; Sandberg e Roberts, 2005).

No que diz respeito aos gráficos de calor acumulado, observa-se que os diferentes valores de a/c não causam grandes efeitos nas primeiras idades. Nota-se que as curvas são indistinguíveis entre si até que começam a divergir no ponto que marca o começo da estabilização das curvas (platô), sendo tal ponto dependente da temperatura observada. A partir do ponto mencionado constata-se o aumento dos valores acumulados, na medida em que se aumenta o valor de a/c (Pang, 2015).

Os autores Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016) também publicaram um apanhado de resultados semelhantes aos vistos anteriormente. Segundo eles, a diminuição

dos valores de a/c geram um aumento na cinética nas primeiras idades, fato este devido a uma provável maior concentração de íons álcalis na solução dos poros, promovendo a dissolução da fase anidro em primeiro momento. Porém, o grau de hidratação a longo prazo é diminuído, visto a falta de água já consumida nas primeiras idades e falta de espaço para o crescimento de novos hidratos. Outra conclusão mencionada pelos autores é que em condições isoladas, como em calorímetros isotérmicos, o excesso de água na mistura (maior a/c) causa um aumento nos valores de calor acumulado, como pode ser visto na Figura 5 (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).

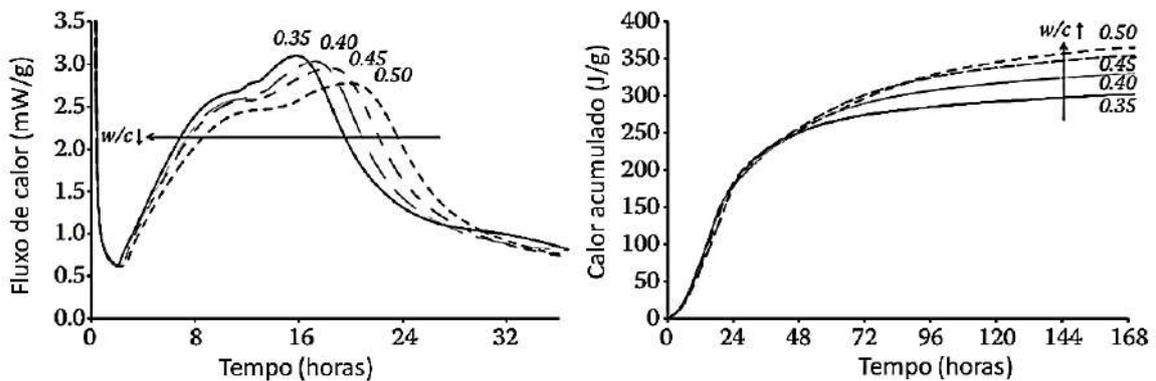


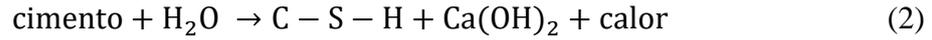
Figura 5 - Fluxo de calor e calor acumulado com diferentes valores de proporção água-cimento (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).

2.1.3. Reações de hidratação

Segundo Lea (2003), a hidratação se baseia em um processo de dissolução e precipitação, de modo que os produtos da reação apresentam uma solubilidade inferior aos reagentes. Os autores também afirmam que durante o processo sempre haverá pelo menos duas fases sólidas (reagente e produto) além da fase líquida, sendo considerado um processo heterogêneo.

Em um primeiro momento não existe um equilíbrio de dissolução e precipitação entre os reagentes (anidro) e produto (hidrato), pois a reação química ainda não foi iniciada. Logo, no início ocorre unicamente a dissolução dos anidros para que então comece a ser formada a parte menos solúvel, o hidrato (Taylor, 1990).

A reação entre o cimento e a água pode ser observada na Equação 2, a qual explicita os principais produtos de hidratação.



Tanto os reagentes quanto os produtos podem ser escritos utilizando a notação simplificada para química do cimento. Na Tabela 3, encontram-se as conversões.

Tabela 3 - Notação simplificada dos produtos de hidratação do cimento Portland (Taylor, 1990).

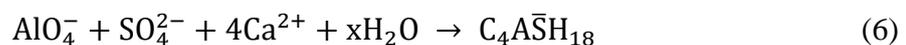
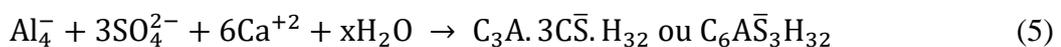
Abreviação	Fórmula	Nome
C-S-H	$(\text{CaO})_{1,7}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$	Silicato Hidratado de Cálcio
CH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Portlandita
AFt	$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	Etringita
AFm	$3\text{C}_4\text{ASH}_{12}$	Monosulfoaluminato

O processo de hidratação do cimento Portland é dependente de valores intrínsecos relacionados a reações químicas, que ocorrem interdependentemente entre as suas fases. As reações de hidratação dos dois silicatos de cálcio, que representa a maior parte da reação, são muito semelhantes entre si diferindo principalmente nas taxas, sendo a belita bem menor do que a alita. Desse modo, pode-se afirmar que a hidratação do C_3S domina o processo exotérmico de hidratação (Faria, 2004).

As reações frequentemente indicadas, de modo aproximado, para expressar a hidratação dos silicatos são mostradas a seguir nas Equações 3 e 4.



Os assim chamados materiais intersticiais, C_3A e C_4AF , são fases que se dissolvem rapidamente na hidratação do cimento Portland e, quando o gesso está presente, os íons Al^{+3} reagem energeticamente com a água e o gesso, formando uma camada de pequenas agulhas, do mineral etringita. Os elementos dissolvidos a partir da desintegração da etringita reagem com os íons restantes de C_3A e de C_4AF não-reagidos e a água livre, facilmente se convertendo em monossulfato (Equações 5 e 6).



2.1.4. Mecanismos de hidratação

A reação de hidratação do cimento Portland, em temperatura ambiente, é caracterizada por alguns estágios, explicados separadamente a seguir.

2.1.4.1. Período de pré-indução (primeiros minutos)

Tal período acontece imediatamente após o contato do cimento com água. Uma rápida dissolução das espécies iônicas presentes na suspensão ocorre, e a formação da fase de hidratos começa. Os sulfatos presentes no cimento se dissolvem imediatamente, fornecendo os íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . O sulfato de cálcio se dissolve até o ponto de saturação, fornecendo assim Ca^{2+} e mais íons SO_4^{2-} (Scrivener e Nonat, 2011).

O silicato tricálcico (C_3S) é dissolvido e uma camada de C-S-H começa a se precipitar na superfície dos grãos de cimento. Enquanto a taxa de CaO/SiO_2 dos hidratos produzidos é mais baixa do que a taxa de C_3S , a hidratação dessa fase é atribuída ao aumento da concentração dos íons Ca^{2+} e OH^- na fase líquida.

Simultaneamente, os íons silicato também entram na fase líquida, no entanto com uma baixa concentração. A fração de C_3S hidratado no período da pré-indução permanece baixo, representando cerca de 2 a 10%. Apenas uma fração diminuta de C_2S reage nesse período, gerando C-S-H e contribuindo também com a concentração de Ca^{2+} e OH^- na suspensão.

O aluminato tricálcico (C_3A) também dissolve e reage com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes na suspensão, gerando assim etringita (AFt) que por sua vez também se precipita na superfície dos grãos.

A parcela de C_3A que hidrata no período de pré-indução varia de acordo com o tipo de cimento e representam cerca de 5 a 25%. A concentração de Al^{+3} na fase líquida permanece baixa. A fase ferrita (C_4AF) reage de maneira similar a fase aluminato, também produzindo etringita (Lea, 2003; Scrivener e Nonat, 2011).

2.1.4.2. Período de indução (primeiras horas)

Após o primeiro período, marcado por reações rápidas, a taxa de desenvolvimento da reação de hidratação diminui significativamente por um período de algumas horas.

Nesse estágio, a hidratação dos minerais presentes no clínquer desacelera, fato esse que será explicado adiante.

Além disso, nesse estágio a concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida atinge seu máximo e posteriormente começa a declinar. A concentração do SO_4^{2-} permanece a mesma, enquanto a fração consumida para formação de etringita é substituída por quantidades adicionais de sulfato de cálcio (Lea, 2003).

O término do período de indução e o começo de outros estágios ocorre devido a nucleação da fase de C-S-H (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015; Scrivener e Nonat, 2011).

2.1.4.3. Período de aceleração

Nesse período, o progresso da hidratação volta a acelerar, influenciado pelos fenômenos de nucleação e crescimento dos produtos das reações independentes.

A taxa de hidratação do C_3S acelera e a camada de C-S-H volta a ser formar. Pode ser observado também um progresso na hidratação do C_2S . A portlandita começa a se precipitar e os íons Ca^{2+} presentes na suspensão começam a diminuir.

O restante de sulfato de cálcio proveniente do cimento é completamente dissolvido e a concentração de SO_4^{2-} começa a decair, tanto devido a formação de etringita quanto a formação de C-S-H (Lea, 2003; Mehta e Monteiro, 2006; Taylor, 1990).

2.1.4.4. Período de pós-aceleração

No último período, a taxa de hidratação diminui gradativamente, enquanto a quantidade de materiais ainda não hidratados declinam. A camada de C-S-H continua a se formar devido a constante hidratação da alita e belita.

Após todo sulfato de cálcio se esgotar, a concentração de SO_4^{2-} na fase líquida finalmente declina completamente. Conseqüentemente, a fase de AFt formada nos estágios anteriores reage com o aluminato, formando monossulfato (AFm) (Lea, 2003).

Considerando uma relação água/cimento suficiente, a hidratação progride até todo o cimento original ser consumido. Porém, resíduos de partículas maiores podem continuar existindo em pastas de idades maduras. Caso a relação água/cimento seja insuficiente, a

reação pode parar na presença de materiais não-hidratado em excesso (Scrivener e Nonat, 2011).

2.1.5. Exotermia e termo-ativação da reação de hidratação

Como visto anteriormente, hidratação do cimento Portland é uma reação exotérmica. Ela é acompanhada por uma liberação de calor (150 – 400 Joules por grama de cimento) e um aquecimento do concreto, tipicamente de 40 a 65 °C a partir da temperatura inicial em condições adiabáticas (Fairbairn e Azenha, 2018).

Além disso, a reação de hidratação do cimento é termo-ativada, o que significa que ao mesmo em tempo que os campos térmicos da massa de concreto são alterados pela evolução da reação, a própria cinética desta reação é alterada em função da temperatura da massa de concreto aquecida (Fairbairn *et al.*, 2004).

A hidratação também pode ser dividida em termos de liberação de calor. Na análise da exotermia da pasta de cimento ou concreto, os principais componentes a serem analisados são C_3S e os aluminatos, visto a liberação de calor da belita só ocorrer de forma significativa a partir dos 10 dias de mistura do cimento com a água (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015).

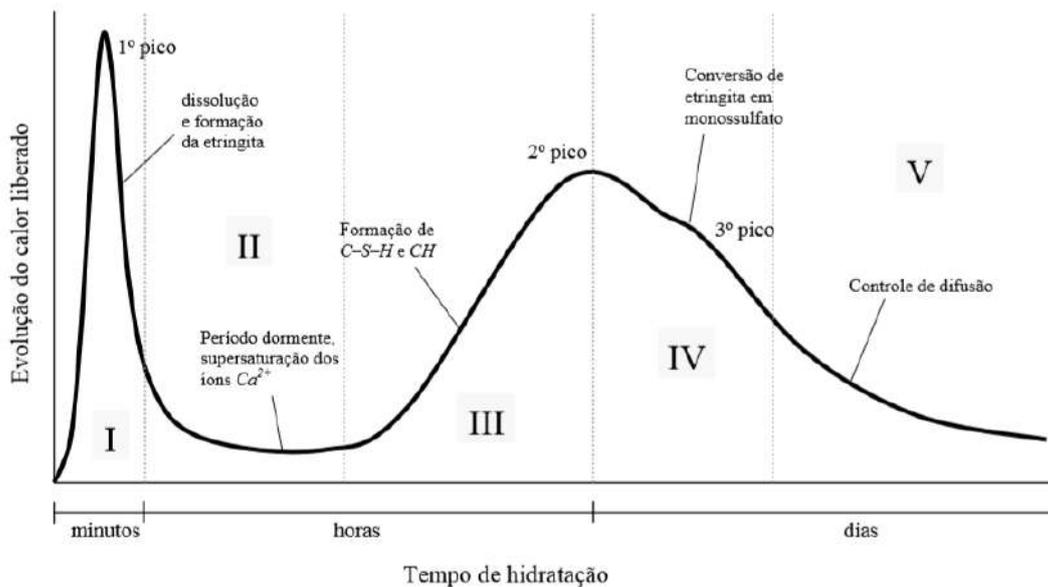


Figura 6 - Estágios da reação de hidratação do cimento Portland em termos de calor liberado (Faria, 2004).

No estágio de pré-indução (I) ocorre a primeira grande liberação de calor devido a dissolução do cimento, principalmente C_3S e formação de etringita, promovendo o primeiro pico exotérmico (Ulm e Coussy, 1998).

Após o estágio de dormência (II), o processo é marcado pela retomada das reações nas quais os íons Ca^{+2} estão envolvidos, como na formação e precipitação do C-S-H e CH. A taxa máxima da reação acontece nessa fase, promovendo uma forte liberação de calor, dando origem ao segundo pico exotérmico (III).

Posteriormente ocorre o período de desaceleração, ou quarta etapa (IV), em que a cinética da reação é reduzida. Nota-se que ainda assim a formação de etringita ocorre a partir dos íons dissolvidos.

No último estágio (V), de acordo com a teoria da fase protetora, os produtos de hidratação formam uma proteção ao redor dos grãos de cimento anidro (camada de hidratos), impedindo o contato da água livre com partes não hidratadas.

A Tabela 4 apresenta valores típicos de entalpia correspondente a cada uma das fases e produtos da reação de hidratação do cimento.

Tabela 4 - Valores de entalpia dos reagentes e produtos da reação de hidratação (Lea, 2003).

		Entalpia da reação de hidratação completa	
Fase Inicial	Produto de reação	kJ/kg	kJ/mol
$C_3S (+H)$	C-S-H + CH	520	119
$\beta - C_2S (+H)$	C-S-H + CH	260	45
$C_3A (+CH + H)$	C_4AH_{19}	1160	314
$C_3A (+H)$	C_3AH_6	910	245
$C_3A (+C\bar{S}H_2 + H)$	AFm	1140	309
$C_3A (+C\bar{S}H_2 + H)$	AFt	1670	452
$C_4AF (+CH + H)$	$C_3(AF)H_6$	420	203

Na abordagem teórica da reação de hidratação supõe-se que todo cimento disponível será hidratado logo, o calor total de hidratação pode ser calculado a partir das entalpias dos mecanismos da reação.

Pode-se utilizar uma estimativa simplificada a partir de formulações empíricas, expressa de acordo com a composição química do cimento. No caso do cimento Portland

puro Bogue (1947), propôs calcular a quantidade total de calor liberado pela reação de hidratação (Q_{pot}) de acordo com a Equação 7.

$$Q_{pot} = 500 \cdot C_3S + 260 \cdot C_2S + 866 \cdot C_3A + 420 \cdot C_4AF + 642 \cdot SO_3 + 1186 \cdot CaO + 850 \cdot MgO \quad (7)$$

Outros autores como Schindler e Folliard (2005), também propuseram formulações empíricas para cimentos com adições como escória de alto forno e cinza volante.

O calor liberado pelas reações de hidratação pode ser utilizado para a determinação do grau de hidratação, assunto que será discutido no próximo tópico deste trabalho. As reações de hidratação, sendo fortemente exotérmica, fazem com que o calor liberado seja um parâmetro significativo para descrever a evolução desse fenômeno.

A Figura 7 apresenta um gráfico esquemático que mostra a influência da temperatura inicial do concreto em um ensaio de elevação adiabática, com curvas em temperaturas mais baixas apresentando reações mais lentas, evidenciando a relação da termo-ativação com a cinética da reação de hidratação (Silvoso, 2003).

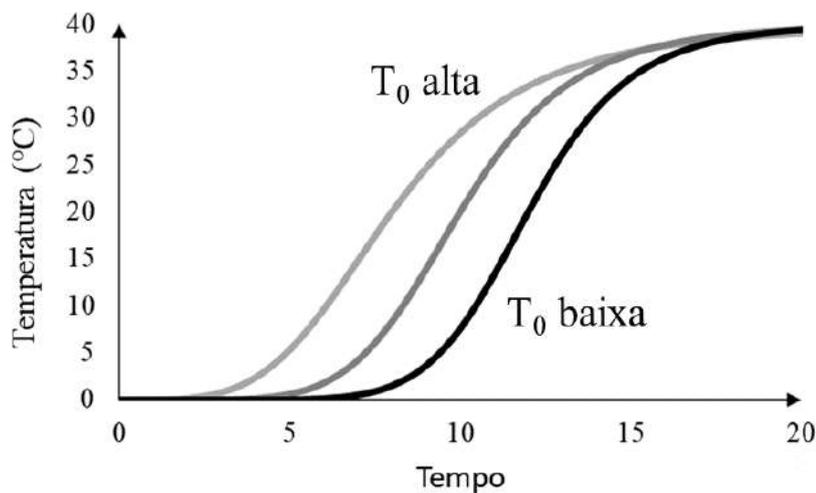


Figura 7 - Termo-ativação na cinética da reação de hidratação do cimento Portland.

2.1.5.1. Grau de hidratação

O grau de hidratação (α) é uma variável comumente usada para quantificar a extensão das reações de materiais cimentícios com água. Matematicamente pode ser

definido como a razão entre a massa de material hidratado e a massa inicial do cimento Equação 8 (Lackner e Mang, 2004; Ulm e Coussy, 1995; Wang e Lee, 2012).

$$\alpha(t) = \frac{m(t)}{m_{\infty}} \quad (8)$$

O grau de hidratação varia de de 0% no início da hidratação até 100%, valor que representa a reação concluída. Apesar desta definição, muitos autores consideram que a maioria dos materiais cimentícios não chegam ao valor de 100% de hidratação, sendo este considerado um valor teórico (Schindler e Folliard, 2005).

Assumindo que a quantidade de produtos de hidratação é proporcional ao calor de hidratação (exotermia), o grau de hidratação também pode ser expresso como a razão entre o calor acumulado $Q(t)$ liberado a um certo valor de tempo t e o valor teórico total de calor proveniente da reação de hidratação completa Q_{pot} , conforme a Equação 9.

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{pot}} \quad (9)$$

Baseado nisso, uma outra forma de descrever o grau de hidratação é comumente mencionado na literatura e consiste em substituir o valor teórico de calor máximo liberado por um valor Q_{max} , dependente de condições experimentais de acordo com a Equação 10 (Fairbairn e Azenha, 2018; Schutter e Taerwe, 1995).

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (10)$$

Onde Q_{max} é o calor acumulado total da reação de hidratação, ao fim de um ensaio experimental.

As definições aqui descritas são consideradas diretas na determinação do grau de hidratação. Existem métodos indiretos que permitem conhecer tal grandeza a partir de propriedades macroscópicas. Em todos eles, a evolução está ligada, com um certo grau de acoplamento com a evolução do próprio grau de hidratação.

2.1.6. Modelo de Ulm e Coussy para a reação de hidratação

O formalismo proposto por Ulm e Coussy (1995, 1996, 1998), baseado na termodinâmica dos meios porosos, permite a dedução de equações constitutivas para a reação de hidratação do cimento que consideram os diversos acoplamentos termo-químico-mecânicos e a elaboração de modelos para consequente implementação computacional.

O calor pode ser trocado de três maneiras diferentes:

- Por mudança de estado;
- Por condução, a qual é caracterizada pela transferência de energia sem deslocamento de matéria na escala macroscópica. As trocas de calor através do concreto são descritas por este mecanismo;
- Por convecção, sendo as trocas de calor do concreto com o meio ambiente descritas por esse modo de transferência.

Logo, a descrição do problema térmico de uma massa de concreto depende da modelagem das condições de contorno citadas acima.

Hilaire (2015) destaca que a natureza porosa do concreto induz também a transferência de calor devido ao deslocamento da água no concreto. Tal fenômeno é conhecido como Efeito Dufour. No entanto, como as temperaturas máximas atingidas em idades jovens são consideradas baixas, os modelos costumam negligenciar tal fenômeno (Bazant, 1978; Fairbairn e Azenha, 2018).

2.1.6.1. O problema a ser resolvido: evolução dos campos de temperatura e hidratação

A condução térmica é descrita pela Lei de Fourier, a qual estabelece uma relação proporcional entre o fluxo de calor (q) e o gradiente de temperatura (∇T), como pode ser visto na Equação 11.

$$q = -\lambda \nabla T \quad (11)$$

Onde λ é a condutividade térmica em (W/m · K). A equação do calor é então estabelecida graças à aplicação do primeiro princípio da termodinâmica (Equação 12).

$$\rho C_{\varepsilon} \dot{T} = \nabla(\lambda \nabla T) + \dot{Q} \quad (12)$$

Onde ρ é a densidade (kg/m³) e C_{ε} é o calor específico da mistura (J · kg · K⁻¹). A parcela referente ao volume de calor \dot{Q} , pode ser reescrita como $L_{hid} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$ sendo o produto do calor latente ou calor liberado pela reação de hidratação (J/m³) e a velocidade da formação da massa do esqueleto de hidratos C-S-H no tempo (Fairbairn e Azenha, 2018; Ulm e Coussy, 1996).

Dada uma massa de concreto, considera-se a evolução do campo de hidratação. Tal problema pode ser expresso pela equação de evolução dos campos térmicos em um dado volume, descrita anteriormente (Equação 12).

Desta forma, a equação do calor no tempo, considerando-se o acoplamento termoquímico (geração de calor de hidratação com termo-ativação) e seguindo o quadro teórico de acoplamentos termo-químicos de Ulm e Coussy, pode ser colocada sob a seguinte forma (Equação 13):

$$C_{\varepsilon} \dot{T} = L_{hid} \dot{\alpha} + \lambda \nabla^2 T \quad (13)$$

Ao considerar a definição de grau de hidratação da Equação 8, é possível reescrever a Equação 13 como:

$$C_{\varepsilon} \dot{T} = L_{hid} \dot{\alpha} + \lambda \nabla^2 T \quad (14)$$

Utilizando a definição mencionada acima, é possível afirmar que o calor latente de hidratação L_{hid} é o mesmo valor representado pelo máximo calor acumulado medido

experimentalmente na reação de hidratação Q_{max} . Dessa forma, reescreve-se a Equação 14 como:

$$C_{\varepsilon}\dot{T} = Q_{max}\dot{\alpha} + \lambda\nabla^2T \quad (15)$$

2.1.6.2. Cinética de hidratação

Ao considerar a cinética de hidratação (ou seja, a velocidade a qual a reação se processa), podemos encarar um ensaio de elevação adiabática da temperatura como um demonstrativo da evolução da reação química. Pois, como visto anteriormente, a reação é termoativada e diversas temperaturas iniciais alteram as curvas (Como visto na Figura 7). A reação de hidratação do cimento é um conjunto complexo de reações químicas interdependentes com diferentes cinéticas, relacionadas a fenômenos físico-químicos acontecendo na microescala do material (mais bem explicados na seção 2.3.1 desta dissertação).

A hidratação é dependente da evolução da camada de hidratos ao redor dos grãos de cimento anidro, a qual cresce progressivamente e dificulta cada vez mais a penetração da água por microdifusão através dos nanoporos para combinar-se com o cimento anidro, formando assim novos hidratos (denominada Teoria da fase protetora), esquematizado na Figura 8.

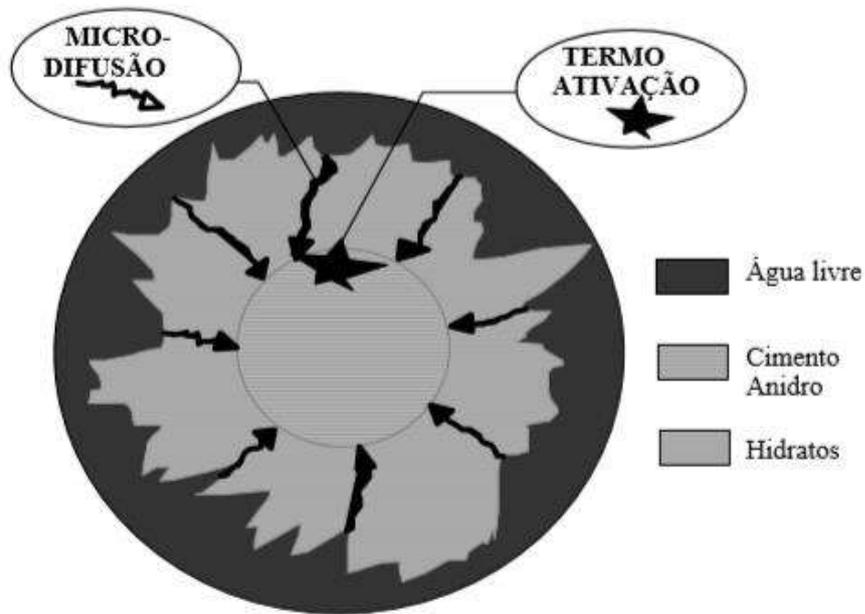


Figura 8 – Esquema representando o fenômeno de microdifusão de água livre através das camadas já formadas de hidratos em direção ao cimento não hidratado (Faria, 2004).

Ulm e Coussy propuseram uma equação para a evolução química baseada na lei de Arrhenius, descrita na Equação 16.

$$\frac{dm}{dt} = \frac{1}{\eta(m)} A(m) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (16)$$

Onde η corresponde a uma medida de viscosidade, a qual busca descrever o fenômeno de microdifusão. A é a afinidade química, que indica a propensão que os reagentes têm de se combinarem quimicamente. E_a/R é a razão entre a energia de ativação aparente da reação de hidratação e a constante universal dos gases em 1/K. T é a temperatura em kelvin.

Nota-se que a presença de um termo de viscosidade (η) indica que o fenômeno mostrado na Figura 8 é cada vez mais comandado pela difusão da água na rede porosa dos nano-hidratos que se forma em torno do cimento anidro. Neste caso, visto que a viscosidade aumenta com a evolução da reação de química, o autor Silvano (2003) propõe que se considere $\eta = \eta(m)$, sendo m a massa de hidratos formada, ou mesmo $\eta = \eta(\alpha)$.

Os autores Fairbairn e Azenha (2018) também mencionam uma analogia entre a relação constitutiva $d\alpha/dt = (1/\eta)\sigma$ e um sistema de amortecedor simples (Figura 9), indicando que a velocidade de deformação seria o equivalente a velocidade de

formação de massa e a tensão (σ) e a afinidade química seriam as forças no sentido termodinâmico.

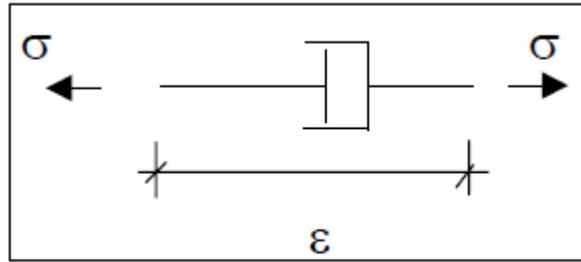


Figura 9 - Sistema de amortecedor simples (Faria, 2004).

Fazendo uma mudança de variáveis do termo m para α , a lei de Arrhenius pode ser reescrita como (Equação 17):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \tilde{A}(\alpha) \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (17)$$

Onde $\tilde{A}(\alpha)$ é a Afinidade normalizada, a qual é um parâmetro que engloba os efeitos físicos correspondentes ao aumento da massa de hidratos e a afinidade química propriamente dita.

2.1.6.3. Determinação da afinidade química normalizada a partir de ensaios de elevação adiabática de temperatura

Seguindo o estabelecido por Ulm e Coussy (1996), em condições adiabáticas tem-se na Equação 15 o valor de $\lambda \nabla^2 T$ é zerado devido à inexistência de variação espacial de temperatura. Desse modo, uma reação de hidratação em condições adiabáticas tem sua equação de evolução dos campos térmicos resumida abaixo (Equação 18):

$$C_\epsilon \dot{T}^{\text{ad}} = Q_{\text{max}} \dot{\alpha} \quad (18)$$

Nesta equação, \dot{T}^{ad} representa a derivada da temperatura do concreto em condições adiabáticas e sua evolução é resultado da natureza exotérmica da reação de hidratação.

Integrando a Equação 17 e considerando $\alpha(t = 0) = 0$ (o que indica que o tempo zero corresponde ao começo da reação de hidratação) e $T^{ad}(t = 0) = T_0^{ad}$ (o qual indica que a temperatura no tempo zero corresponde à temperatura inicial do ensaio). Determina-se então uma relação entre $T^{ad}(t)$ e $\alpha(t)$ (Equações 19 e 20).

$$C_\varepsilon \int_{t_0}^t \dot{T}^{ad}(t) dt = Q_{\max} \int_{t_0}^t \alpha(t) dt \quad (19)$$

$$C_\varepsilon [T^{ad}(t) - T_0^{ad}] = Q_{\max} \alpha(t) \quad (20)$$

Considerando que a reação de hidratação será 100% concluída (i.e. $\alpha = 1$), quando o ensaio de elevação adiabática apresentar um comportamento assintótico T_∞^{ad} , tem-se:

$$\frac{Q_{\max}}{C_\varepsilon} = [T_\infty^{ad}(t) - T_0^{ad}] \quad (21)$$

Além disso, torna-se possível definir o grau de hidratação a partir dos ensaios de elevação adiabática (Equação 22):

$$\alpha(t) = \frac{T^{ad}(t) - T_0^{ad}}{T_\infty^{ad} - T_0^{ad}} \quad (22)$$

A Equação 22 permite que se conheça o grau de hidratação para qualquer tempo a partir de resultados provenientes de um ensaio adiabático. Derivando a Equação 22 e utilizando os valores de $d\alpha/dt$ na Equação 17, obtém-se a relação que permite calcular a afinidade normalizada:

$$\tilde{A}(t) = \frac{C_\varepsilon}{Q_{\max}} \frac{dT^{ad}(t)}{dt} e^{\frac{E_a}{RT^{ad}}} \quad (23)$$

Assim sendo, para um determinado tempo t , utilizando-se as Equações 22 e 23, pode-se calcular o grau de hidratação α e a afinidade química normalizada $\tilde{A}(t)$, podendo

ser escrita como $\tilde{A}(\alpha)$, a partir dos valores de T^{ad} provenientes de um ensaio de calorimetria adiabática (Ulm e Coussy, 1996).

Na Figura 10, tem-se um exemplo de gráfico contendo afinidade normalizada em função do grau de hidratação, mostrando a trajetória típica para a hidratação do cimento.

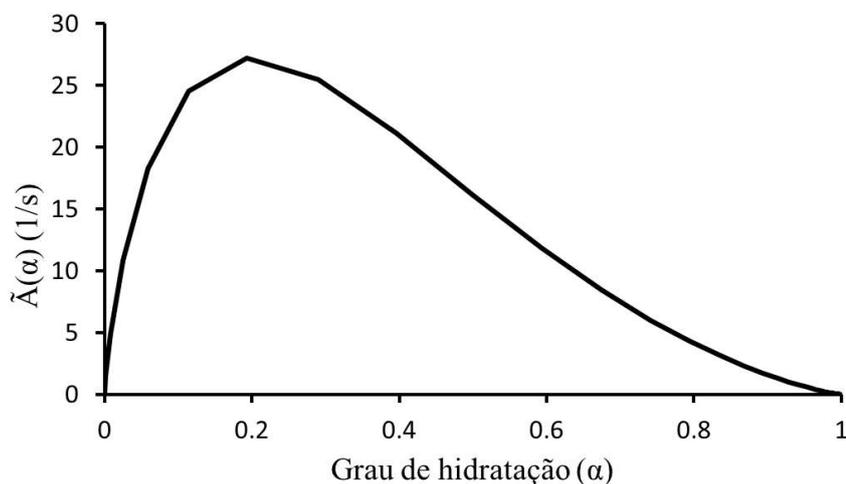


Figura 10 - Exemplo de afinidade normalizada em função do grau de hidratação.

2.1.7. Estado da arte da reação de hidratação do cimento Portland: novas hipóteses.

Neste tópico será apresentado um mapeamento dos conhecimentos mais recentes na área de reação de hidratação do cimento Portland, bem como exemplos de modelos em desenvolvimento.

Esta revisão está organizada em formato de linha do tempo de publicação, e lista os assuntos discordantes da bibliografia clássica, mostradas nos tópicos anteriores.

2.1.7.1. Teoria dos modelos geoquímicos aplicada à reação de hidratação

A teoria dos modelos geoquímicos, ou teoria da dissolução, foi desenvolvida a fim de fazer contraponto a teoria da fase protetora (descrita na seção 2.1.6.2). Ambas se propõem a explicar a desaceleração característica da reação de hidratação, também conhecida como período de indução. Segundo Juilland *et al.* (2010), a discussão se foca na hidratação da alita pois representa a maior fase do cimento Portland.

De forma geral, a reação de hidratação da alita é bem conhecida e bem documentada. Uma de suas características mais marcantes é a brusca desaceleração após a mistura com água, que leva a um período de reação lenta. Posteriormente a reação acelera novamente. Tal comportamento é chamado de indução ou estágio de dormência (como explicado na seção 2.1.5).

No entanto, apesar dessas características serem bem aceitas e tomadas como verdade por muitos autores, o comportamento aparenta ser bem diferente quando resultados experimentais são observados (Bazzoni, 2014).

Na Figura 11, são apresentados resultados experimentais de calorimetria isotérmica e observa-se que o período de indução é um intervalo mínimo quando comparado aos outros estágios da hidratação, ao invés de um intervalo plano e distinto como mostrado em textos mais antigos (e.g. Figura 7).

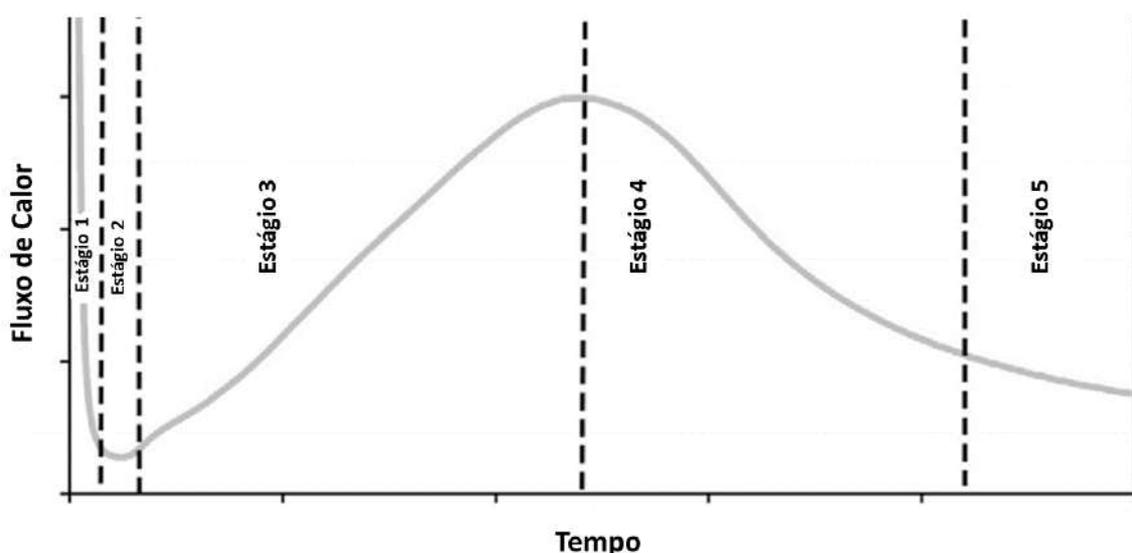


Figura 11 - Taxa de evolução de calor da hidratação da alita em condições isotérmicas (Kumar, Bishnoi e Scrivener, 2012).

Resultados de calorimetrias isotérmicas de Bullard et al. (2011), mostram gráficos semelhantes a Figura 11.

Por muito tempo, a teoria mais aceita consistiu em atribuir o comportamento de dormência a uma primeira camada de hidratos na superfície dos grãos, camada esta que teoricamente inibiria a reação. Os autores Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) listaram os principais problemas com essa teoria ao reunirem um apanhado de trabalhos sobre o tema, explicados a seguir.

O primeiro problema é que, apesar de existirem muitas técnicas sofisticadas de imagem disponíveis, não existe nenhuma observação direta dessa camada de hidratos. Pelo contrário, segundo Juilland *et al.* (2010) muitas imagens, obtidas a partir de microscopia de força atômica, mostram falhas na superfície dos grãos, com áreas pontiagudas e uma superfície acidentada, que fariam a presença de uma barreira muito improvável (Figura 12).

O segundo problema parte de outra observação feita por Juilland *et al.* (2010) em relação a superfície dos grãos de alita, sobre o padrão formado durante o processo de dissolução. Ao observar as setas presentes na Figura 12b, nota-se o aparecimento de degraus na superfície da alita ao longo do tempo de hidratação, associados pelos autores aos fenômenos de nucleação do C-S-H. Na Figura 12, nota-se que o aparecimento dos degraus da dissolução na superfície não ocorre de forma uniforme, dependendo das características cristalográficas das regiões observadas, novamente contrariando a teoria da camada de hidratos.

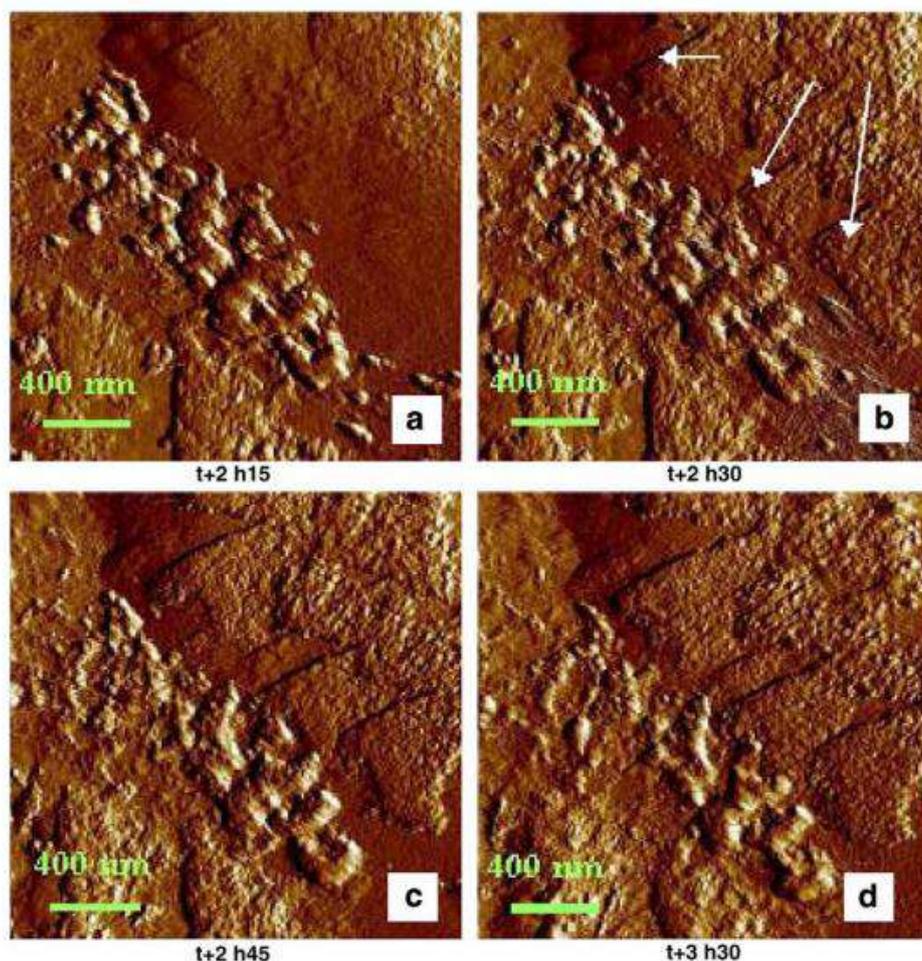


Figura 12 - Observação da topografia da superfície da alita hidratada obtidas a partir de AFM após diferentes tempos de hidratação (Juilland et al., 2010).

Após explicitar as incongruências no assunto, os autores Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) utilizam explicações provenientes da literatura recente no campo da geoquímica. Tais documentos mostram que desacelerações em reações de dissolução com água, após um período de aceleração, são algo relativamente comum quando se trata de minerais complexos e íon-covalentes.

Os autores comentam que no início da reação de hidratação, exceto quando se utiliza nano C-S-H, a fase hidratada não está presente ainda. Conseqüentemente, há sempre um período durante o qual a fase anidro se dissolve sozinha para produzir material suficiente em solução, e posteriormente induzir a aparição de uma nova fase menos solúvel, o precipitado. A formação do precipitado consome a energia livre, em parte devido à formação de uma interface entre o novo sólido e a solução.

Scrivener e Nonat (2011) explicam que não há precipitação no momento exato de seu ponto de equilíbrio de saturação, sempre ocorrendo um certo grau do que chamam de supersaturação, fenômeno este que oferece energia extra para formar a superfície do

primeiro núcleo. Além disso, a dissolução de uma superfície lisa requer uma energia extra para formar o primeiro vale (Estágio 2 na Figura 11).

O questionamento se estende às reações da fase dos aluminatos. Os autores Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) afirmam que, atribuir a desaceleração da reação a uma suposta barreira de etringita é ainda mais improvável que no caso do C-S-H, visto sua morfologia apresentar formato de agulhas.

A Figura 13 apresenta uma imagem de um grão de alita. Observa-se que os produtos de hidratação, C-S-H e etringita, podem ser depositados em sua superfície, porém não cobrem toda a superfície mesma. Pode-se observar também os vales presentes na superfície do grão.

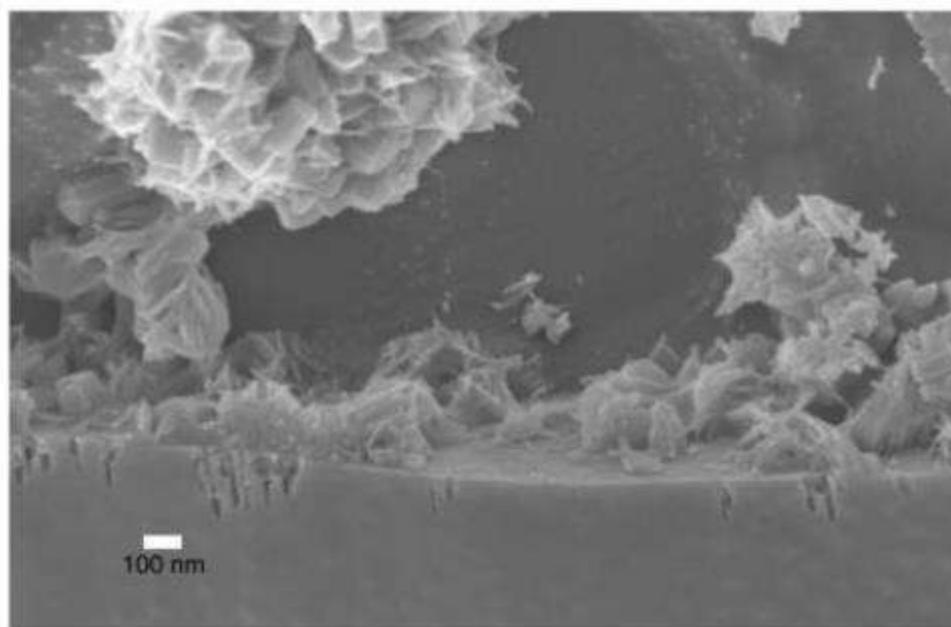


Figura 13 - Morfologia Cimento Portland hidratado por 360 min (Scrivener e Nonat, 2011).

O modelo aceito pelos autores é o apresentado por Minard et al. (2007), o qual associa a desaceleração da reação do C_3A à absorção de íons sulfato em sítios reativos, explicação essa que também é comum na dissolução de outros materiais.

2.1.7.2. Pico principal da reação de hidratação (períodos de aceleração e desaceleração)

O início do período de aceleração leva ao principal estágio da reação de hidratação (hidratação do C_3S), caracterizada pela formação de um pico, seguido por um período de

desaceleração. Os autores Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) comentam que tal padrão (de um pico na reação principal) é repetido na maioria dos sistemas cimentícios, inclusive pelo C₃A. Essa reação também se repete em diversas reações de materiais metalúrgicos, como visto por Avrami em 1930.

A equação de Avrami, modelo antes mais aceito, é baseada na ideia de nucleação homogênea de fases, a qual defende a taxa de uma reação como sendo proporcional a superfície da fase em precipitação, que inicialmente cresce e depois decrescem quando as superfícies livres diminuem (Thomas e Jennings, 1999).

A equação de Avrami parte de três simplificações:

- i) A nucleação ocorre de forma aleatória e homogênea em todas as áreas não transformadas do material;
- ii) A taxa de crescimento não depende da extensão da reação e sim da área superficial disponível;
- iii) O crescimento ocorre na mesma taxa em todas as direções.

Na Figura 14 tem-se a representação das simplificações do fenômeno de nucleação da equação de Avrami.

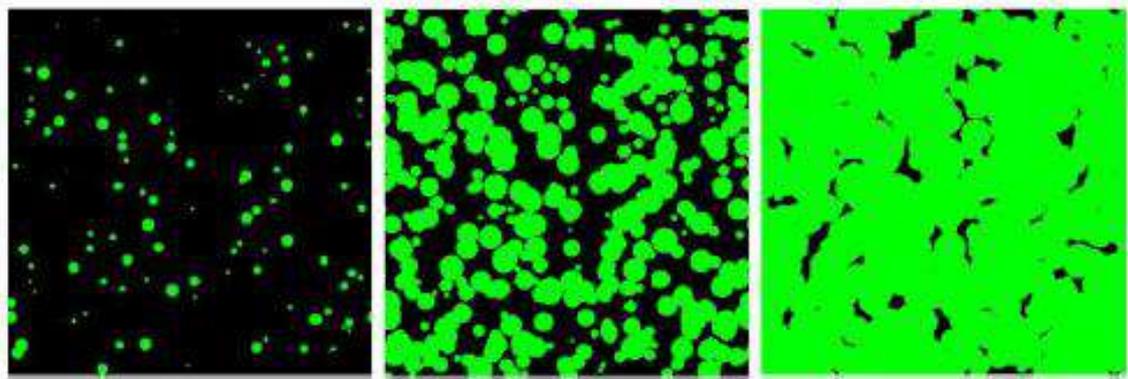


Figura 14 - Nucleação homogênea descrita por Avrami. Segundo o autor o crescimento desaceleraria quando houvesse carência de superfícies livres (Scrivener e Nonat, 2011).

A equação de Avrami, na forma mais utilizada, pode ser observado na Equação 24:

$$x(t) = 1 - e^{[-(kt)^m]} \quad (24)$$

Onde $x(t)$ é a fração volumétrica de material formado em função do tempo, k é uma constante que combina características de taxa de nucleação e crescimento e m é o chamado expoente de Avrami e pode ser calculado conforme a Equação 25:

$$m = \frac{p}{s} + q \quad (25)$$

Onde p representa o número de dimensões que o crescimento por nucleação ocorre levando em conta a morfologia do material ($p = 1$ para estruturas aciculares; $p = 2$ para estruturas planares; e $p = 3$ para crescimento isotrópico). O termo q indica o tipo de nucleação ($q = 1$ para nucleação contínua e $q = 0$ para nucleação saturada) e s indica o mecanismo de controle da nucleação podendo ser controle de fronteira ($s = 1$) e controle por difusão ($s = 2$).

Evidências experimentais indicam que na reação de hidratação de materiais cimentícios, a taxa também é proporcional à área de superfície do produto. Porém, a nucleação do C-S-H, parece ocorrer principalmente próximo à superfície dos grãos de alita, e não homogeneamente como proposto pela Equação de Avrami.

O autor Thomas (2007) propôs outra equação mais apropriada para o caso C_3S , a qual considera as fronteiras de nucleação e crescimento. Ambos os modelos, no entanto não consideram aspectos físicos importantes do cimento, sendo necessários parâmetros de ajuste.

Os autores mencionam a diferença de tamanho entre as partículas, como exemplo de tais simplificações utilizadas no modelo. A maioria das fases do cimento apresenta uma grande variedade de tamanhos entre seus constituintes, podendo variar de 1 a 70 μm (Kumar, Bishnoi e Scrivener, 2012). Tal fator, destoante dos modelos mais utilizados, motivou novos estudos experimentais e de modelagem da hidratação, os quais atribuem a aceleração do pico aos fenômenos de nucleação e precipitação.

Quanto ao período de desaceleração, muitos autores consideram o “gatilho” para o começo do mesmo, como sendo o fenômeno de controle de difusão. Tal fato é comumente justificado por uma camada de hidratos ao redor da alita que dificultaria a difusão, desacelerando assim a reação. Outra explicação utilizada é que a camada de hidratos estabeleceria um gradiente de concentração e diminuição da insaturação associada aos grãos de alita, o que diminuiria a taxa de reação, como discutido anteriormente.

Em qualquer caso, considerando qualquer um dos modelos mencionados, seria esperado observar espessuras similares da camada de hidratos em torno dos grãos de alita, independentemente do tamanho. No entanto, na Figura 15, nota-se que isso não acontece (Fernández, 2008).

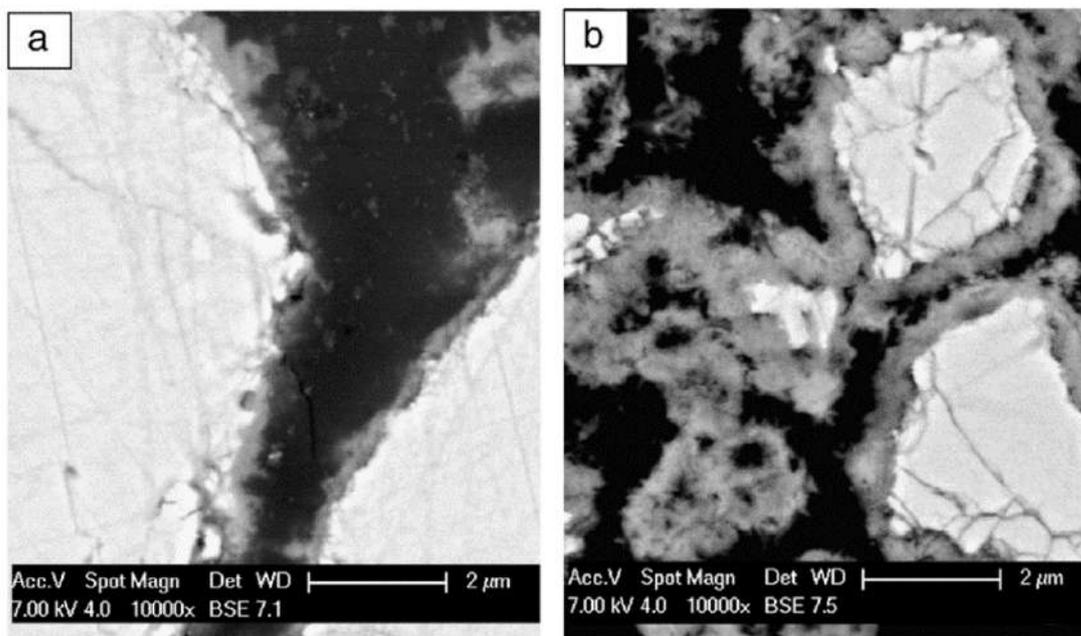


Figura 15 - Partículas de alita de diferentes tamanhos hidratadas separadamente sendo a) uma partícula de 38 μm e b) uma partícula de 6 μm (Fernández, 2008).

Observa-se duas partículas hidratadas separadamente, próximo ao momento do pico principal. A espessura ao redor dos grãos menores é muito maior do que nos grãos maiores. Devido a isso, ao utilizar qualquer modelo mencionado anteriormente, é necessário ajustar parâmetros de controle de difusão de C-S-H, a fim de englobar o *range* de tamanhos presentes no cimento Portland.

Como é formado em uma solução única, o C-S-H é o mesmo nos dois casos conforme mostrado em observações de microscopia, por isso considera-se que o coeficiente de difusão não seja tão variado entre os tamanhos diferentes de alita e conseqüentemente que o controle de difusão não seja o “gatilho” para o período de desaceleração (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015).

Outra evidência vem do fato de que no cimento Portland, existem regiões de baixa densidade entre o grão em hidratação e a “casca” de hidratos (Gallucci, Mathur e Scrivener, 2010). Se a difusão através da camada era dificultada, seria esperado que essas regiões menos densas fossem preenchidas antes da tentativa de difusão.

Em última análise, considera-se que a taxa da hidratação decresce devido à redução da área de superfície.

Os autores utilizam o exemplo do gesso para explicar essa teoria. Os cristais de gesso precipitam na solução e não cobrem os grãos em hidratação. No entanto, a taxa de crescimento do gesso passa de máxima ao decrescimento apenas porque o restante dos grãos em hidratação não é suficiente para produzir sulfato de cálcio na mesma taxa do início. No caso do C_3S , esse cenário se complica pelo fato do C-S-H se precipitar na superfície dele. Logo, presume-se que a desaceleração da taxa após o máximo é uma questão de superfície livre para o C-S-H (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015).

Considerando tais estudos, Bazzoni (2014) propôs que a cinética durante o pico principal é controlada pelo crescimento do C-S-H. A nucleação do C-S-H acontece na superfície dos grãos no sentido “de dentro pra fora”. Quando a superfície se encontra completamente coberta, o C-S-H começa a densificar o espaço entre o grão e a primeira camada formada. Quando acontece essa densificação, a reação começa a desacelerar (Figura 16).

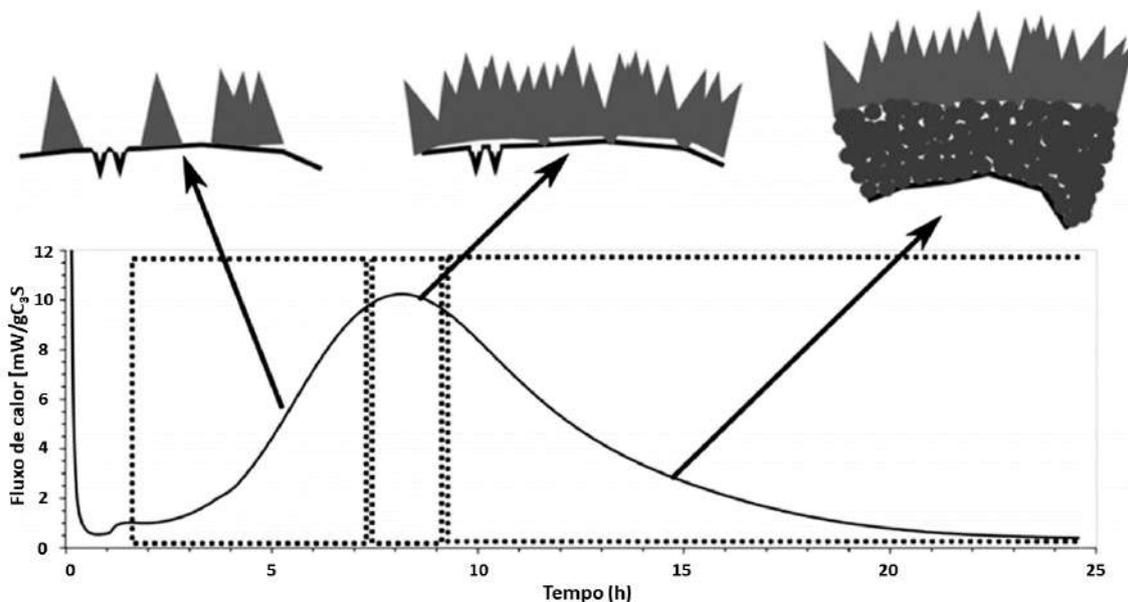


Figura 16 - Esquema da relação entre o pico principal da evolução do calor e o crescimento do C – S – H (Scrivener, Juilland e Monteiro, 2015).

2.1.5.3. Hipótese do preenchimento: novos modelos

Eliminando a hipótese do controle de difusão como causa do período de desaceleração, a hipótese do preenchimento que considera o crescimento dos hidratos preenchendo os espaços disponíveis (conforme mencionado por Avrami) será explicada em mais detalhes. Dois modelos foram desenvolvidos baseados nessa hipótese.

O modelo desenvolvido por Minard *et al.* (2007) é parecido com o processo físico observado experimentalmente: nucleação inicial na superfície do C_3S e crescimento anisotrópico (varia com a direção observada). O modelo funciona com partículas de tamanhos variados de alita, porém apenas considerando os grãos, por isso tal modelo não é capaz de gerar uma microestrutura.

Os grãos são modelados como esferas constituídas de elementos cúbicos de mesmo tamanho. A superfície do grão de C_3S é descrita como uma rede de elementos quadrados e a nucleação heterogênea é modelada a partir de uma distribuição aleatória nos cubos da superfície do cimento anidro. A precipitação de C-S-H é descrita como uma agregação de novos cubos ao redor dos primeiros. A característica anisotrópica foi sugerida por Nonat (1999) e ocorre a duas taxas diferentes, paralelo e perpendicularmente a superfície do grão. O input desse modelo é o tamanho dos grãos (o que determina a área da superfície), os parâmetros fixos são os de características químicas como número inicial de núcleos, a taxa de crescimento (paralelo e perpendicular aos grãos) e um coeficiente de permeabilidade da camada de C-S-H. O *output* do modelo é o grau de hidratação no tempo e a espessura da camada de C-S-H no tempo.

O outro modelo desenvolvido por Bishnoi e Scrivener (2009) considera um grande número de partículas e a criação de um modelo microestrutural em 3D. As partículas são representadas como esferas, permitindo que sejam considerados todos os tamanhos. Cinética e disposição dos produtos podem ser colocadas como *input* pelo usuário testando hipóteses diferentes. Quando tais hipóteses levam a valores razoáveis para densidade do C-S-H, observa-se que o volume de C-S-H no pico principal é insuficiente para causar impacto no crescimento e no entorno, o que desacelera a reação e valida o modelo.

2.2. Métodos de calorimetria

Calorimetria é a técnica de medida do calor ou taxa de produção calor de determinado material. É uma forma genérica de estudar processos (físicos, químicos e/ou biológicos) geralmente relacionados a mudanças de entalpia. Uma das aplicações mais comuns dessa técnica é no estudo da reação de hidratação do cimento (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).

Os métodos de calorimetria mais utilizados para investigações no campo da química do cimento são a calorimetria isotérmica e calorimetria adiabática.

Em síntese as calorimetrias isotérmicas e semi-adiabáticas e adiabáticas servem para estudar o processo de hidratação do cimento, porém seguindo diferentes trajetórias de tempo-temperatura (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016). Tais diferenças podem ser observadas na Figura 17.

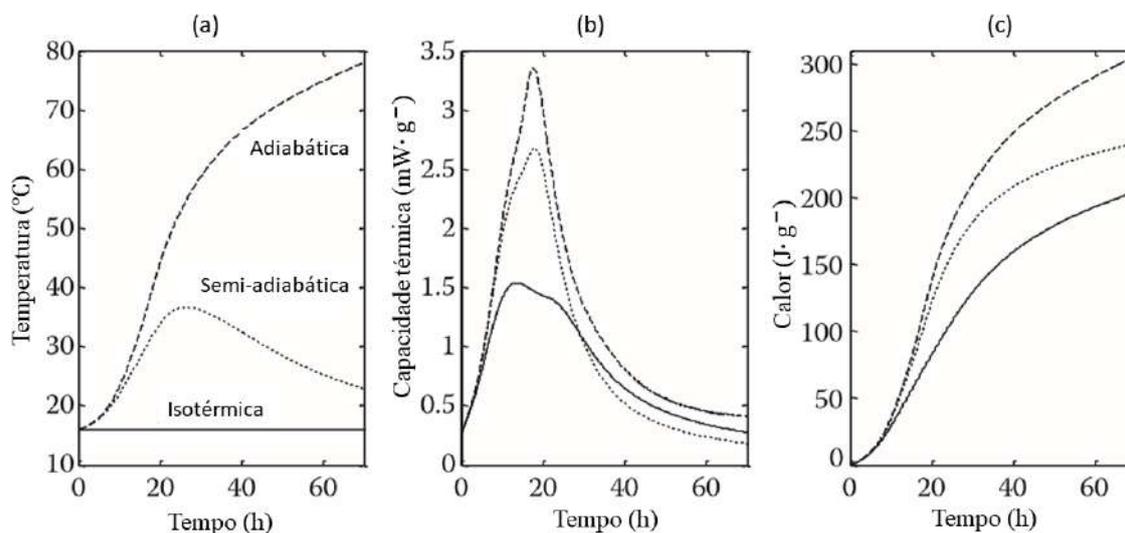


Figura 17 - a) Temperatura; b) Capacidade térmica e c) Evolução de calor nos calorímetros isotérmico, semi-adiabático e adiabático (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).

Na figura tem-se exemplos de (a) temperatura, (b) capacidade térmica e (c) evolução de calor em função do tempo nos calorímetros isotérmico, semi-adiabático e adiabático respectivamente. A seguir serão listados os principais métodos de calorimetria comumente usados no estudo da química do cimento.

2.2.1. Calorimetria isotérmica

A calorimetria isotérmica é capaz de caracterizar a taxa de produção de calor de pequenas amostras, em condições de temperatura constante. No caso da hidratação do cimento, o ensaio caracteriza a cinética de hidratação em função do tempo de amostras de pastas, argamassas ou microconcretos (desde que os agregados não influenciem na produção de calor).

A taxa de calor gerado na amostra é medida por um sensor e a diferença entre o sinal da amostra e o sinal da referência gera a curva calorimétrica. É necessário que haja uma referência com as aproximadamente as mesmas propriedades da amostra (especialmente calor específico), mas que não produza calor. Em seu trabalho, Gerstig e

Wadsö (2010) discutem alguns materiais convenientes e um método para selecionar referências apropriadas. O funcionamento do ensaio é esquematizado na Figura 18.

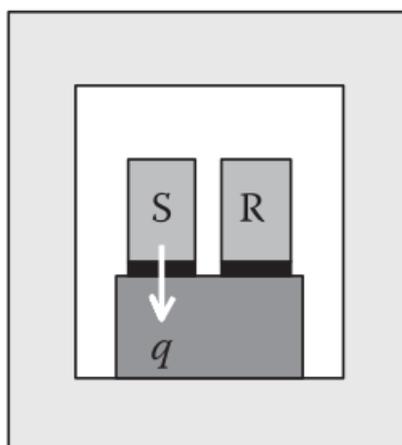


Figura 18 - Representação esquemática de um calorímetro isotérmico onde S é a amostra e R é a referência (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).

A curva calorimétrica pode ser integrada, de modo a obter a curva de calor de hidratação acumulado. No caso de pastas misturadas antes da introdução no equipamento, a integração deve começar imediatamente após o primeiro crescimento da curva calorimétrica (período de indução), o que resulta na perda da leitura referente ao Estágio 1, normalmente 30 minutos depois (Gerstig e Wadsö, 2010; Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016; Wadsö, 2003). Caso contrário, o calor vinculado, devido a mistura externa da pasta, influenciará nos valores de calor de hidratação.

Em comparação com outros métodos de calorimetria, a isotérmica apresenta algumas peculiaridades. Na mesma, o fluxo de calor é medido diretamente, enquanto nas calorimetrias semi-adiabáticas e adiabáticas, tal grandeza precisa ser calculada a partir das mudanças de temperatura. O valor de energia de ativação não é necessário para fazer o ensaio, no entanto caso seja desejado, pode ser determinada com ensaios isotérmicos em diferentes temperaturas (Folliard e Schindler, 2003).

Quanto a questões operacionais, a estabilidade da temperatura e exatidão se tornam importantes devido ao caráter isotérmico do ensaio. É essencial que o equipamento esteja situado em um ambiente de temperatura estável e possua um termostato de alta precisão, para isso é necessário um termômetro calibrado que possa ser inserido no termostato do calorímetro.

Para fazer análises quantitativas no calorímetro, a calibração do mesmo é indispensável. Calibrar o calorímetro envolve determinar parâmetros que tornam possível

avaliar os resultados em termos normativos. Tais parâmetros incluem coeficientes de calibração, linhas de base e (ocasionalmente) constantes de tempo (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016).

2.2.2. Calorimetria adiabática

Os calorímetros adiabáticos (ou *full* adiabáticos), em princípio determinam o calor de hidratação total liberado pela amostra, nesse caso corpos de prova de concreto ou argamassa, teoricamente sem perdas de calor para o ambiente.

O sistema adiabático é obtido a partir de uma massa de concreto isolada e posteriormente submersa em um banho de água, a qual é mantida em constante circulação, ao mesmo tempo em que se mantém as temperaturas do concreto e da água aferidas por termômetros (Figura 19).

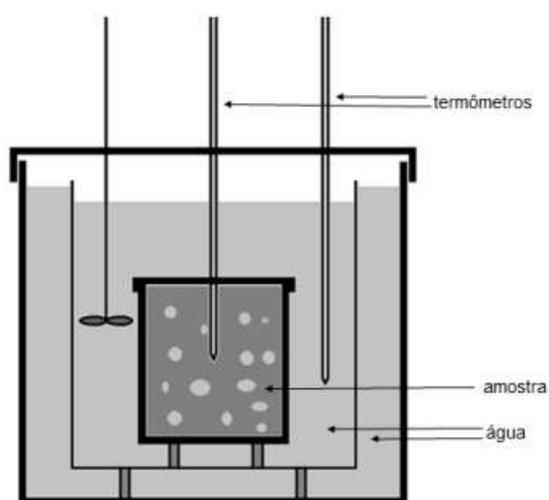


Figura 19 – Representação esquemática em corte de um calorímetro adiabático (Moita, 2019).

No início do processo tanto a água, quanto o concreto possuem temperaturas iguais ou próximas. Porém com o aumento da temperatura do concreto devido às reações exotérmicas, a massa de água tem sua temperatura aumentada por resistências elétricas ligadas a um controlador, que capta as duas temperaturas (Moita, 2019).

Embora essa condição não possa ser perfeitamente atingida, a troca de calor entre a amostra e seu entorno pode ser minimizada de várias maneiras. Em resumo, o isolamento térmico deve ser o melhor possível enquanto seu exterior envolvente (*adiabatic shield*) deve ser aquecido à mesma taxa da amostra (Scrivener, Snellings e Lothenbach, 2016; Wadsö, 2003).

2.2.3. Calorimetria semi-adiabática

Nos calorímetros semi-adiabáticos, amostras de concreto ou argamassa são isoladas, e suas hidratações podem ser medidas a partir das mudanças de temperatura. Nesse ensaio existem trocas de calor com o ambiente, sendo necessário conhecer a capacidade térmica do calorímetro para determinar a quantidade de calor gerado a partir da hidratação do cimento. A partir das leituras de temperatura versus tempo, o calor de hidratação (em J/g) pode ser calculado.

Através das curvas semi-adiabáticas de calor liberado versus tempo de hidratação do cimento, pode-se avaliar o período de indução, o calor liberado no período de hidratação, a desaceleração desta evolução de calor e os tempos em que cada etapa citada acima ocorre (Wadsö, 2003).

2.3. Heterogeneidade do concreto

Apesar do constante cuidado para trazer a máxima homogeneidade para o concreto, seja na granulometria ou na forma que ele deve ser misturado para uso, a heterogeneidade ainda é uma característica marcante desse material. Os diferentes tamanhos de agregados, existência de poros após a hidratação, e os fenômenos da secagem e retração são fatos que reiteram tal caráter heterogêneo (Rossi e Richer, 1987). Inclusive, variações desses fenômenos podem ser observados dependendo da escala em análise.

2.3.1. Modelo multi-escala para o concreto

Diferentes escalas podem apresentar heterogeneidades diferentes e até mesmo nenhuma heterogeneidade. As escalas mostradas a seguir são uma adaptação do proposto por Constantinides e Ulm (2004), com figuras de Richardson (1999) e mostram a variação da heterogeneidade do concreto conforme a escala de referência (Figura 20).

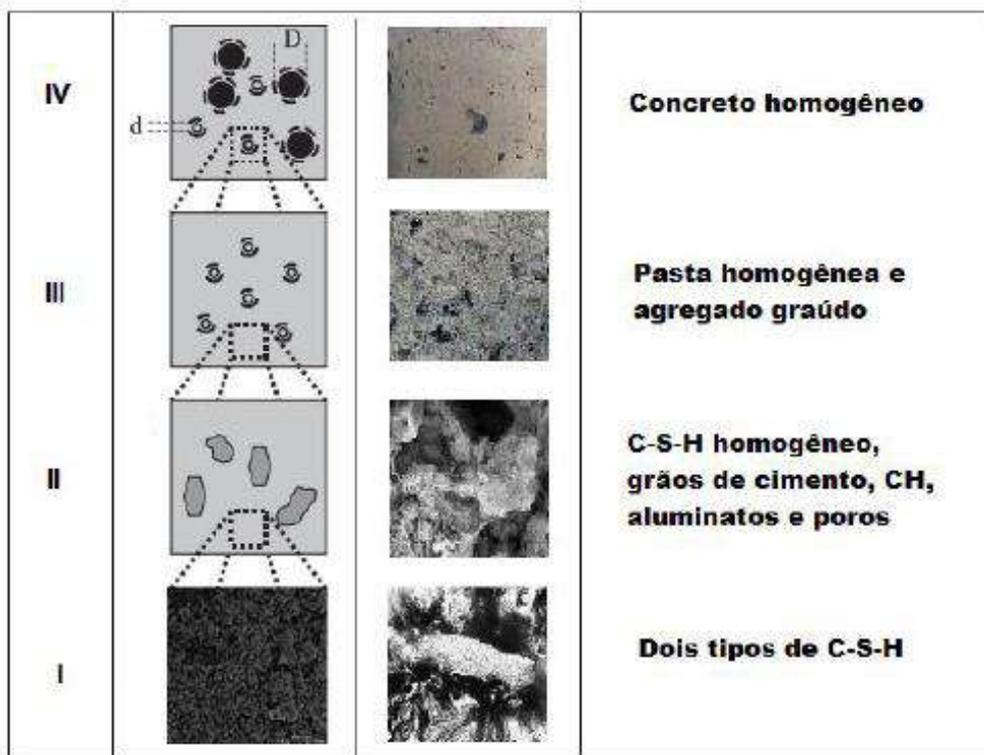


Figura 20 - Modelo multi-escala do concreto com imagens e característica de cada escala de observação (Constantinides e Ulm, 2004; Richardson, 1999).

2.3.1.1. Escala I (nanoescala/ 10^{-8} a 10^{-6} m)

Escala marcada pela presença de dois tipos de C-S-H e módulos de elasticidades diferentes. É a menor escala acessível com testes mecânicos (Constantinides e Ulm, 2004; Richardson, 1999).

2.3.1.2. Escala II (microescala/ 10^{-6} a 10^{-4} m)

Escala de observação da pasta de cimento. A pasta de cimento também se mostra heterogênea através dos tamanhos e dispersão dos poros, grãos de clínquer, água, aluminato, cristais de CH e matriz de C-S-H (Constantinides e Ulm, 2004; Richardson, 1999).

2.3.1.3. Escala III (mesoescala/ 10^{-2} a 10^{-1} m)

Escala observada em corpos de prova. É possível observar os agregados graúdos na argamassa. Nessa escala a heterogeneidade ocorre através desses agregados de diferentes tamanhos e distribuições. Além disso, a chamada Zona de Transição Interfacial (ITZ) começa a ser considerada (Constantinides e Ulm, 2004; Richardson, 1999).

2.3.1.4. Escala IV (macroescala/ superior a 10^{-1} m)

Concreto como material homogêneo. Escala das aplicações usuais de engenharia (Constantinides e Ulm, 2004; Richardson, 1999).

2.3.2. Modelagem do concreto como material heterogêneo

A heterogeneidade tem efeitos diretos nas propriedades físicas do concreto, principalmente no que se refere ao mecanismo de fratura, visto gerar (de forma aleatória) pontos mais fracos e pontos mais fortes no material. Devido a isso, ao ser submetido a esforços, o material ficará sujeito a micro fissuras, primeiramente em tais pontos de menor resistência (Rossi *et al.*, 1994).

Essas formas de heterogeneidade, para a modelagem computacional, devem ser repetidas de forma representativa de modo que a simulação seja adequada realidade. Um exemplo disso pode ser observado na Figura 21, na qual é mostrado o modelo da Universidade de Delft da estrutura de grãos gerados aleatoriamente, que representa a heterogeneidade do concreto devido a distribuição dos seus agregados, ou seja, na escala III.

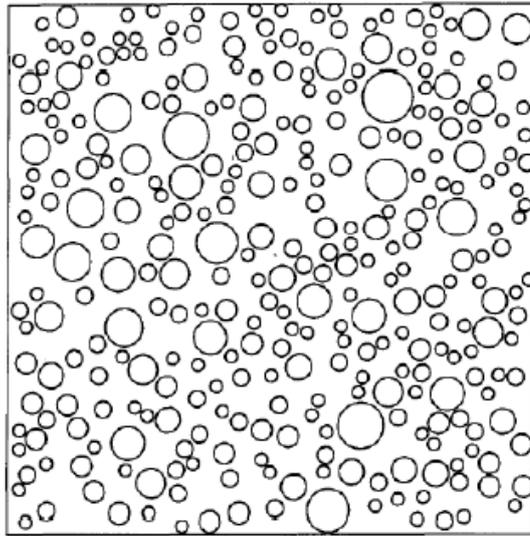


Figura 21 - Estrutura de grão gerada pelo modelo de Schlangen e Van Mier (Schlangen e Mier, 1992).

Alguns fatores podem influenciar diretamente na heterogeneidade do concreto como o tamanho do corpo de prova, quantidade de agregados no concreto e a quantidade de poros, devendo assim serem levados em conta em modelagens (Rossi *et al.*, 1994; Rossi e Richer, 1987; Wang *et al.*, 2018).

Em simulações feitas em macro escala, a heterogeneidade normalmente é negligenciada, pois considerar as propriedades homogêneas muitas vezes garante eficiência ao modelo. Como por exemplo em modelos numéricos, nos quais a discretização depende da complexidade de geometria. Quanto mais “simples” for o material, maiores os elementos de malha podem ser, baixando assim o custo operacional (Unger e Eckardt, 2011).

Um dos principais problemas com simulações em escala macroscópica é a formulação de modelos materiais que descrevam as respostas globais (homogeneizadas) do concreto, e os parâmetros responsáveis por cada respostas.

Em casos não lineares, por exemplo, usam-se modelos constitutivos complexos que emulem efeitos físicos no interior heterogêneo do material de um modo muito fenomenológico para descrever a deterioração do concreto. Porém sabe-se que tais deteriorações são efeitos secundários de fissuras menores em escalas mais heterogêneas (Unger e Eckardt, 2011).

Na mesoescala, as simulações consideram diferentes componentes presentes na estrutura do concreto, logo fatores como forma e distribuição espacial dos agregados são levados em consideração nos modelos. Com isso, modelos específicos para as fases

envolvidas podem ser analisados. Os autores exemplificam essas características com propagação de microfissuras ou fraturas na interface matriz cimentícia/agregado, onde contribuições podem ser medidas separadamente (Unger e Eckardt, 2011).

Simulações numéricas na mesoescala requerem maior discretização da estrutura interna do material, o que torna sua simulação mais complexa computacionalmente. Devido a isto, a maioria dos modelos se limita a espécimes menores em comparação com a macroescala.

2.3.3. Teoria da homogeneização

As teorias, ou modelos, de homogeneização podem ser definidas como uma classe de modelos constitutivos cujo objetivo é prever o comportamento global de materiais heterogêneos com base no arranjo geométrico e no comportamento dos seus materiais constituintes (Souza, 2005). Tal comportamento global é encontrado a partir de soluções de problemas micromecânicos e posteriormente obtenção da média dos campos mecânicos (temperatura, fluxo de calor, tensões, deformações, deslocamento, entre outros) através de modelos de homegenização (Figura 22).

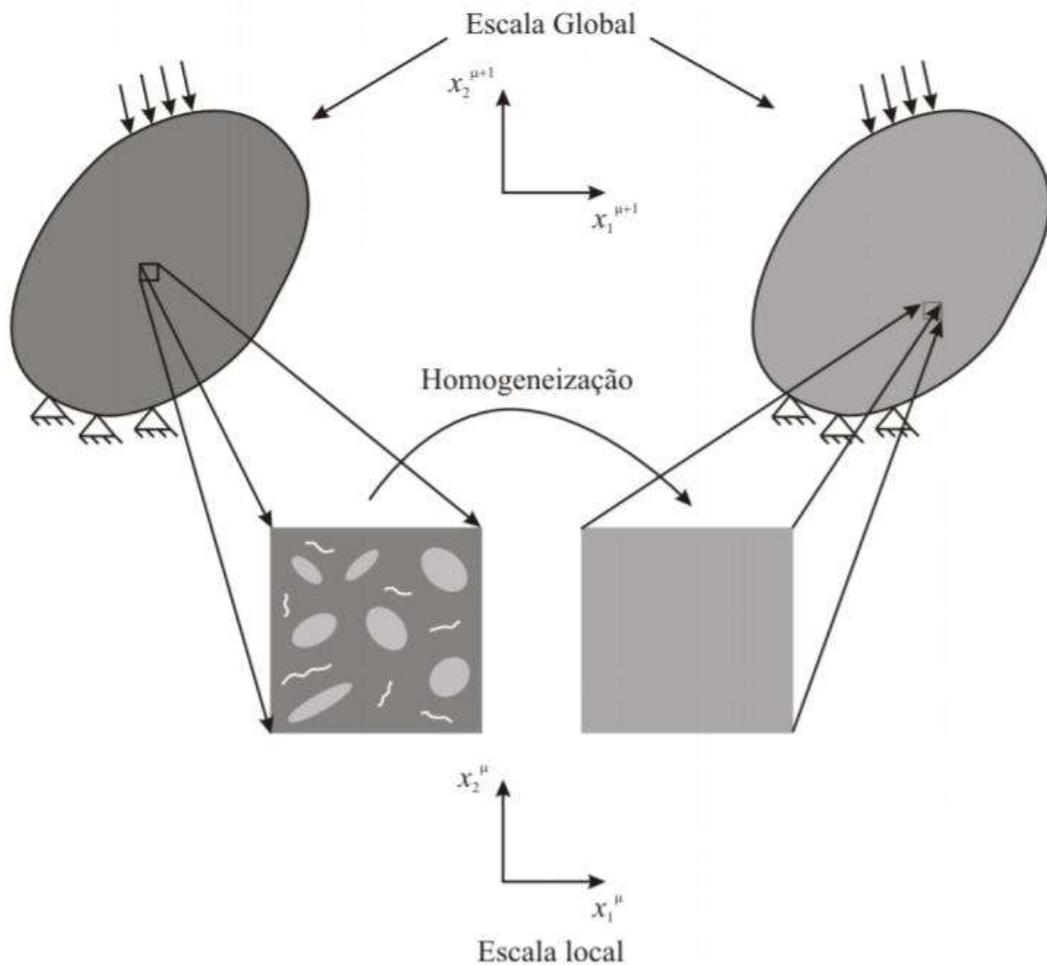


Figura 22 - Esquema da teoria de homogeneização (Souza, 2005).

2.3.4. Modelos de homogeneização e predição utilizando métodos de calorimetria

Assumindo que a taxa de evolução de hidratação do cimento é função do grau de hidratação e da temperatura, matematicamente é possível prever resultados semi-adiabáticos a partir de resultados isotérmicos e vice e versa. Muitos autores desenvolvem modelos de predição com os três métodos explanados anteriormente. A seguir serão listados alguns modelos.

Os autores Scrivener, Snellings e Lotheback (2016) e Xu *et al.* (2015), mencionam o trabalho de Wadso (2003) como um pioneiro na área de estudos comparativos de métodos de calorimetria. O trabalho, mais especificamente um relatório técnico, visa

testar o equipamento de calorimetria isotérmica, na época uma novidade, comparando seus resultados com os calorímetros semi-adiabáticos e de solução (ambos normalizados).

O autor propôs uma série de ensaios, a fim de medir diferentes aspectos da hidratação do cimento nos três calorímetros discutindo parâmetros experimentais tais como calibração, linhas de base, acurácia, entre outros. Para isto, ele utilizou os resultados isotérmicos para calcular a saída recorrente dos calorímetros semi-adiabáticos: a evolução da temperatura da amostra ao longo do tempo. Apesar de ser um trabalho bastante primário, chegou à conclusão de que os resultados isotérmicos são confiáveis indicando, porém, a necessidade de mais testes.

Os autores Xu *et al.* (2011, 2015), em uma série de trabalhos propuseram diferentes modelos para prever temperaturas a partir de curvas de evolução de calor provenientes de resultados isotérmicos.

Em Xu *et al.* (2015), os autores utilizaram um programa experimental composto por ensaios isotérmicos de argamassas em quatro temperaturas (5, 20, 30 e 40°C) e por ensaios semi-adiabáticos de concreto. As argamassas e os concretos confeccionados possuem os mesmos componentes (cimento, cinza volante, areia e aditivos), mais a presença de agregado do tipo médio para os concretos (Figura 23).

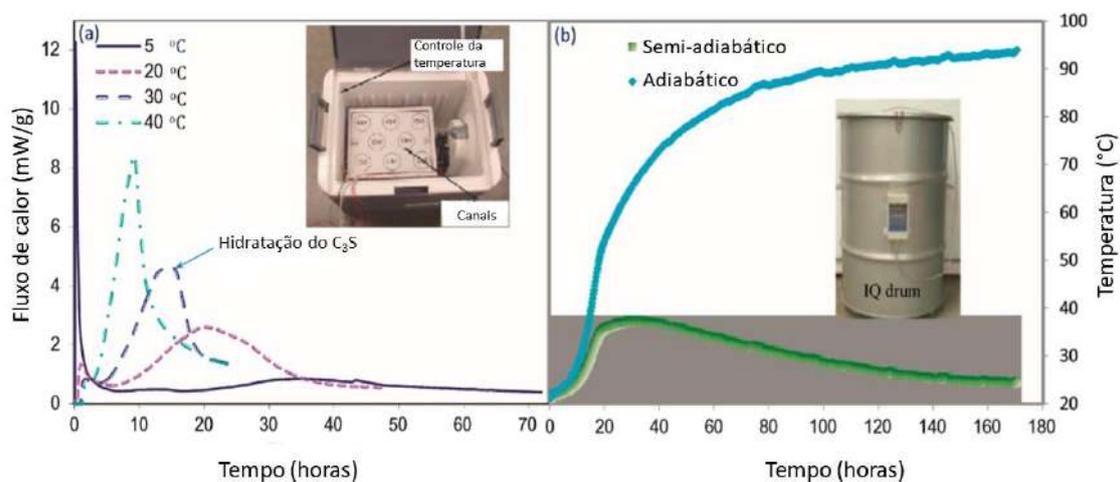


Figura 23 – a) Curvas calorimétricas para diversas temperaturas de cura e b) curvas de evolução de temperatura dos calorímetros adiabáticos e semi-adiabáticos (Xu et al., 2015).

O modelo analítico proposto consiste em atribuir à mistura um caráter de sistema multicamadas, sendo a pasta uma camada contínua e entremeada por camadas de areia e, no caso do concreto, agregados. Cada camada representa uma fase do sistema, incluindo as “paredes” do calorímetro como camada mais externa, sendo a pasta a camada principal

por ser reativa, sendo esta simulada de acordo com o comportamento termodinâmico na calorimetria (Figura 24).

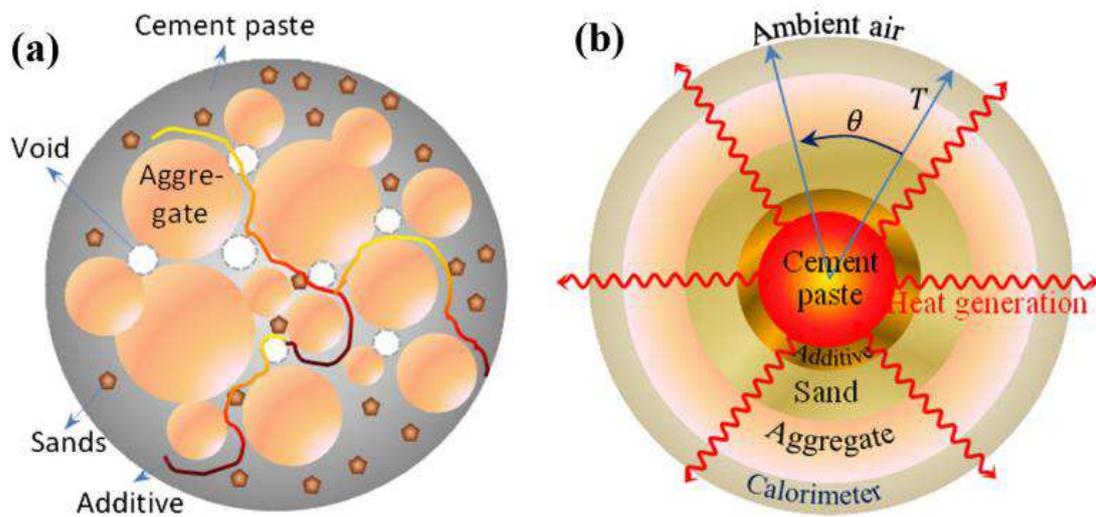


Figura 24 - a) Esquema multiescala da mistura de concreto e b) Modelo multicamadas proposto (Xu et al., 2015).

Ao considerar que a taxa de calor gerada é proporcional ao grau de hidratação do cimento, os autores sugerem calcular o calor total dispersado pela mistura a partir do calor gerado por cada produto de hidratação, como na Equação 7.

Tanto a argamassa quanto o concreto, em estado endurecido, possuem as mesmas propriedades termodinâmicas, porém em diferentes concentrações, visto o concreto apresentar uma camada a mais (de agregado graúdo). Devido a isso, o autor deduz que não há nenhum fator que afete a cinética e diferencie o comportamento da pasta em ambos.

Sendo assim, utiliza-se o formalismo das chamadas leis de reações de ordem-zero para calorimetria de materiais cimentícios, visto a reação química das pastas depender de suas concentrações (a presença ou não de agregados não faz diferença na evolução de calor) e depender apenas de temperatura e evolução de calor. Usando isso como base para o modelo, o autor propõe derivar os parâmetros citados acima da calorimetria isotérmica e aplicar à calorimetria adiabática.

Os resultados são considerados adequados para o problema proposto por Xu *et al.* (2015) e o modelo aplicável a outros materiais.

Em outro trabalho, Xu *et al.* (2011) propuseram um modelo analítico para calcular propriedades de hidratação do cimento e prever evoluções de temperatura, para concreto jovem.

Tais propriedades são emuladas por meio de parâmetros calculados a partir de resultados de evolução de calor, tanto de testes isotérmicos quanto semi-adiabáticos. Entre as propriedades estão energia de ativação, tempo de disposição da mistura e os parâmetros de hidratação. O programa experimental consiste em calorimetrias isotérmicas e calorimetrias semi-adiabáticas, das mesmas argamassas.

O autor se vale de um conceito, comum na química do cimento, chamado tempo equivalente. A equação de tempo equivalente utilizada, foi proposta por Hansen e Pedersen (1977) e pode ser definido como o tempo durante o qual uma massa de concreto teria que ser curado a uma temperatura de referência constante, para atingir a mesma maturidade que outra massa de concreto submetido a um histórico de cura real (Equação 26).

$$te = \int_{t_0}^t \exp \left[-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] dt \quad (26)$$

Onde Ea/R é a razão entre energia de ativação aparente e a constante universal dos gases (1/K); T é a temperatura real de cura (K); e T_{ref} é a temperatura de referência constante (valor utilizado pelo autor de 294,25 K).

Quanto ao grau de hidratação, os autores utilizam o modelo exponencial bem conhecido, também chamado de modelo dos três parâmetros de hidratação, na equação a seguir:

$$\alpha(te) = \alpha_u e^{-\left(\frac{t}{te}\right)^\beta} \quad (27)$$

Os autores utilizaram resultados isotérmicos e o conceito já mencionado de grau de hidratação (Equação 10), e obtiveram a equação a seguir:

$$H(te) = \alpha_u H_u e^{-\left(\frac{t}{te}\right)^\beta} \quad (28)$$

Para geração de fluxo de calor, Xu *et al.* (2011) utilizam a equação abaixo:

$$P(\tau) = \alpha_u H_u e^{-\left(\frac{\tau}{\tau_e}\right)^\beta} \frac{\beta}{\tau_e} \left(\frac{\tau}{\tau_e}\right)^{\beta-1} e^{-\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right]} \quad (29)$$

Os autores integram a Equação 29 em um passo de tempo (i a tempo i+1) e dividem pelo calor específico (C_ε) das misturas e obtém a temperatura acumulada no tempo (Equação 30):

$$T(t) = \int_{t_i}^{t_{i+1}} \frac{\Delta H(t)}{C_\varepsilon} dt \quad (30)$$

Por fim, foram feitas medidas de erro médio entre os valores de temperatura calculados com a Equação 30 e a elevação adiabática experimental. Os erros são minimizados por meio de uma ferramenta de ajuste, até que se obtenha o menor erro entre as curvas simuladas e experimentais.

Outros autores como Lim, Kim e Seo (2016) e Hernández-Bautista *et al.* (2016) também apresentaram propostas de modelos de predição (com calorímetros semi e *full* adiabáticos), porém com enfoques em concreto massa e condições específicas de cura (cura a vapor, química e elétrica).

3. DEFINIÇÃO DO PROBLEMA E OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões da revisão bibliográfica, bem como a hipótese formulada a partir da mesma e os objetivos gerais e específicos.

3.2. Conclusões da revisão bibliográfica

- É notório que a hidratação do cimento Portland continua sendo um tema instigante para a comunidade científica. Tal interesse foi abastecido com a possibilidade de utilização do calorímetro isotérmico, o qual percebe-se ser um dos principais instrumentos nas pesquisas sobre o tema.
- Além disso, outra utilização observada para o calorímetro isotérmico, em trabalhos citados anteriormente, foi compensar dificuldades inerentes aos calorímetros adiabáticos por meio de modelos de previsões, visto as condições adiabáticas serem muito difíceis de alcançar.
- Ambos os *outputs* primários dos calorímetros, são funções do grau de hidratação, de modo que, matematicamente é possível calcular o resultado em termos de temperatura (calorimetria adiabática) a partir de evoluções de calor (calorimetria isotérmica). No entanto, depara-se com um problema de escala, haja vista as amostras dos dois calorímetros serem usualmente diferentes (pasta e concreto). Porém existem diversos modelos que consideram essa diferença de escala, devido ao caráter heterogêneo do concreto. Tal diferença, em termos de calorimetria, pode ser diminuída com a devida homogeneização das propriedades térmicas dos agregados e aplicação de modelos de previsão de temperatura.
- Quanto ao formalismo que descreva os acoplamentos termo-químicos, apesar das novas hipóteses sobre os acontecimentos na escala nano que contrariam a teoria da camada protetora, o modelo proposto por Ulm e Coussy ainda é válido. A equação de Arrhenius descreve a cinética de hidratação a nível macroscópico controlada por uma certa energia de ativação, não dependendo diretamente do mecanismo em menores escalas. Além disso, do ponto de vista fenomenológico

as leis de evolução baseadas na Equação de Arrhenius são as mais utilizadas devido a boa concordância com dados experimentais.

3.3. Hipótese

Ao considerar o formalismo proposto por Ulm e Coussy, é possível prever a evolução adiabática de temperatura de concretos a partir de curvas de evolução de calor isotérmicas do cimento, usando as propriedades térmicas dos componentes individuais do concreto e um modelo de homogeneização.

3.4. Objetivos

3.4.1. Objetivo geral

Desenvolver um modelo de predição da elevação adiabática da temperatura de uma massa de concreto a partir das propriedades térmicas individuais de seus componentes.

3.4.2. Objetivos específicos

- Implementar um modelo de ajuste de parâmetros de hidratação para extrapolar o calor máximo liberado pelo cimento ao final da sua hidratação;
- Implementar um modelo de homogeneização das propriedades térmicas dos componentes do concreto;
- Validar experimentalmente o modelo de predição da elevação adiabática da temperatura de uma massa de concreto a partir de calorimetrias isotérmicas e caracterizações térmicas.

4. PROPOSTA DE MODELAGEM

A metodologia da modelagem proposta para desenvolver um modelo de predição da elevação adiabática da temperatura de uma massa de concreto a partir das propriedades térmicas individuais de seus componentes, será realizada a partir de uma série de processos, divididos em duas frentes:

- (i) A primeira é baseada em dados isotérmicos, onde serão calculados os valores de energia de ativação aparente de cada mistura e a curva de evolução de calor extrapolada, a qual fornece o valor de calor acumulado máximo (Q_{\max}) e o fluxo de calor (dq/dt), necessários para calcular afinidade química e grau de hidratação usando o formalismo de Ulm e Coussy.
- (ii) A segunda é referente ao cálculo de homogeneização das propriedades térmicas efetivas, a partir das propriedades térmicas individuais de cada componentes das misturas da campanha experimental.

As saídas das duas frentes são dados de entrada para o modelo de previsão de temperatura adiabática. A metodologia resumida acima se encontra esquematizada no fluxograma da Figura 25.

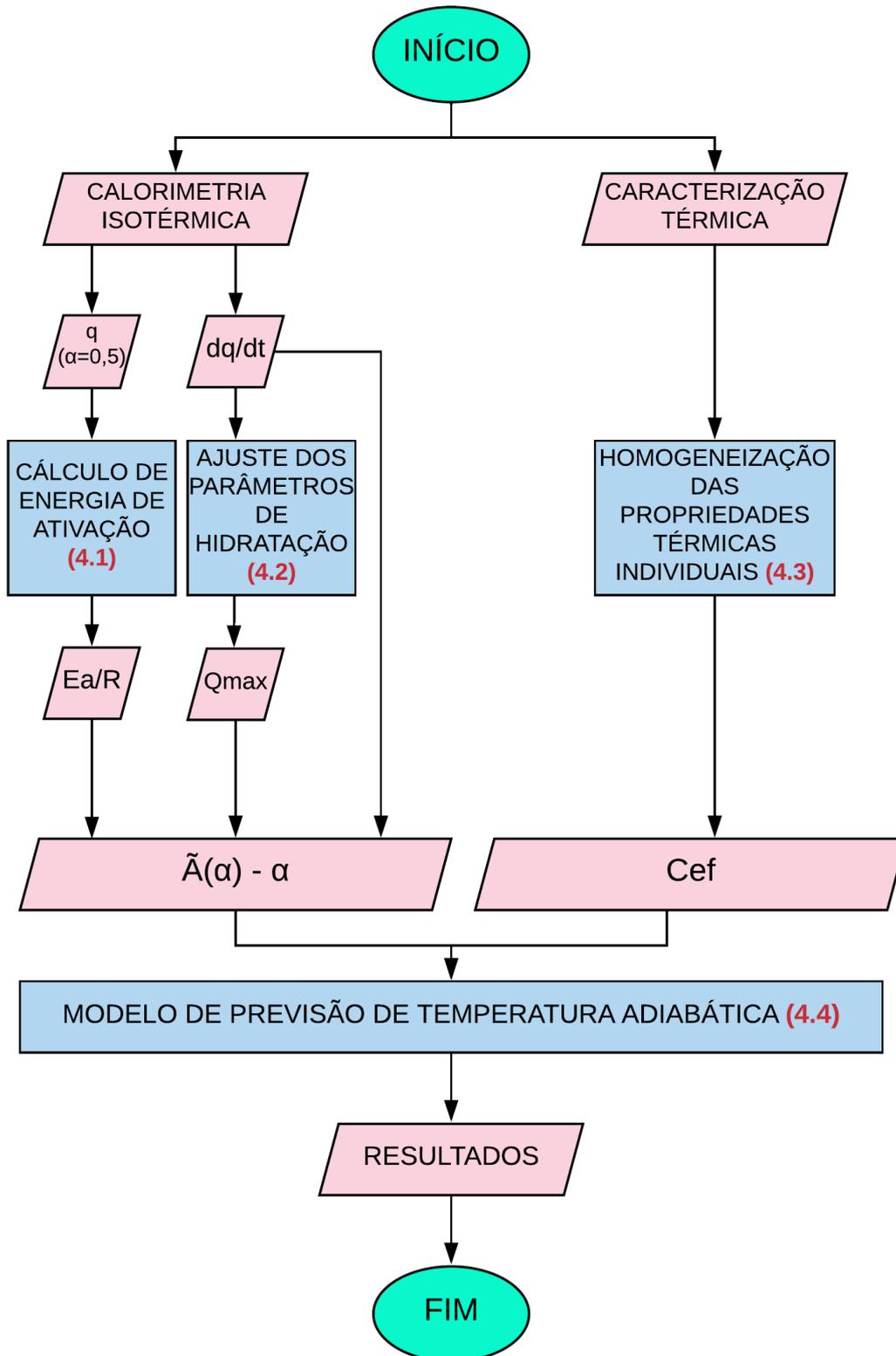


Figura 25 - Esquema da metodologia de modelagem. Onde $q_{\alpha=0,5}$ é o valor de fluxo de calor referente $\alpha=0,5$ da hidratação em mW/g; dq/dt são os valores de fluxo de calor em mW/g; Ea/R é energia de ativação aparente das misturas em 1/K; Q_{max} é o valor de calor acumulado máximo em J/g; e C_{ef} é o calor específico efetivo em J/g·K.

4.1. Cálculo da energia de ativação aparente

Em termos estritamente químicos, energia de ativação pode ser definida como a quantidade mínima de energia necessária de uma molécula para começar uma reação química (Atkins, 2018).

Como visto anteriormente, na hidratação de materiais cimentícios tem-se a presença de diversos minerais reagindo simultaneamente, com cinéticas e mecanismos diferentes. A dependência da temperatura é diferente para cada componentes de clínquer, principalmente devido a diferença de reatividade entre eles, além da não-linearidade da termotivação. Essa particularidade faz com que o conceito clássico de energia de ativação não possa ser diretamente aplicado a sistemas cimentícios.

Para reações de cimento com água, utiliza-se o conceito de energia de ativação aparente (ou experimental), um valor empírico com o objetivo de representar a sensibilidade à temperatura de todas as reações químicas presentes na reação de hidratação, de forma combinada (Jayapalan, Jue e Kurtis, 2014).

A equação de Arrhenius fornece a base de relacionamento entre a energia de ativação e a velocidade na qual a reação se processa. Além disso é citada como a forma mais comum para descrever equações sensíveis a temperatura (Jonathan *et al.*, 2007).

A equação de Arrhenius, a qual é representada pela taxa da reação (k), pode ser expressa como (Equação 31):

$$k = Ae^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \quad (31)$$

Onde A é a constante de proporcionalidade com mesma unidade de k ; Ea é a energia de ativação (J/mol); R é a constante universal dos gases (8.314 J/mol·K) e T é a temperatura na qual a reação ocorre (K).

Para calcular a energia de ativação aparente das misturas da campanha experimental, será utilizado o método descrito pela ASTM C 1074:2017. O método consiste na utilização da equação de Arrhenius (Equação 31), sendo k representado por valores de fluxo de calor de uma mesma mistura cimentícia em temperaturas diferentes (pelo menos três), de preferência no mesmo grau de hidratação, como na Figura 26.

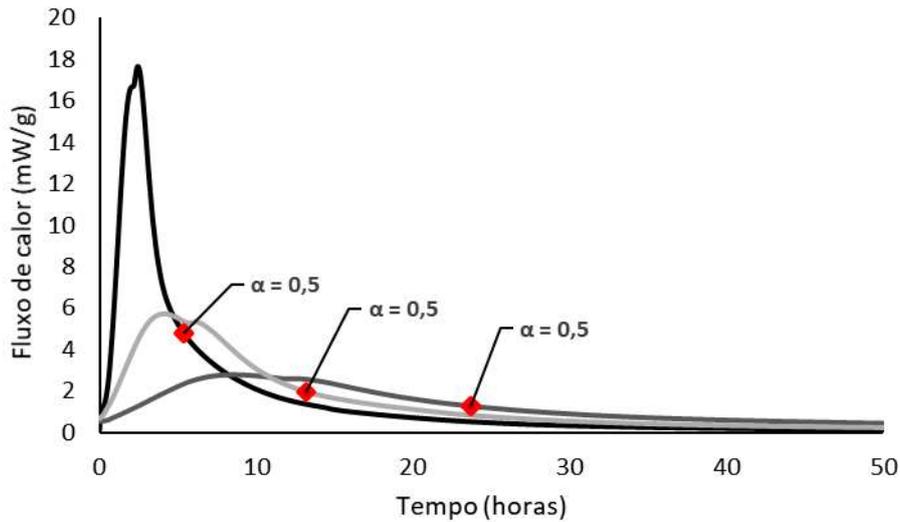


Figura 26 - Valores de fluxo de calor de uma pasta de cimento classe G e água, referentes ao grau de hidratação igual a 0,5, em três temperaturas de cura diferentes.

Nota-se na Equação 31 que, em escala logarítmica, a taxa da reação k apresenta uma relação linear com o inverso da temperatura T , com uma inclinação representada por Ea/R (Equação 32).

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (32)$$

Dessa forma, plotando os valores de $\ln(k)$ em função do inverso de suas respectivas temperaturas de cura $1/T$, tem-se a linearização dos pontos e consequentemente o valor de Ea/R (Figura 27).

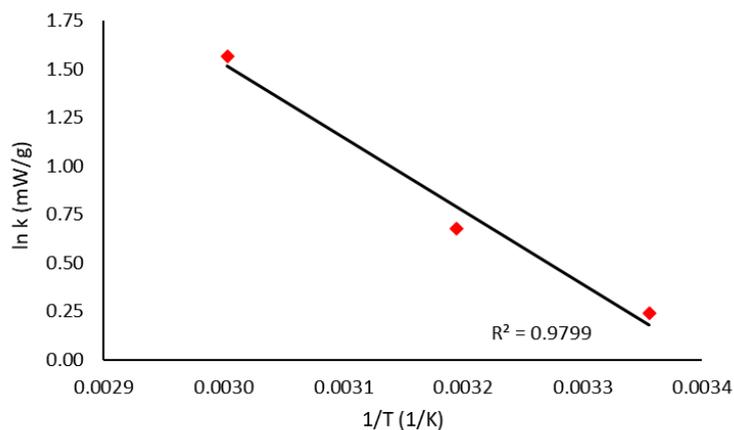


Figura 27 - Linearização dos pontos de fluxo de calor de uma pasta de cimento G e água, em função do inverso das temperaturas de cura.

4.2. Ajuste dos parâmetros de hidratação

O modelo se vale de um conceito comum na química do cimento chamado tempo equivalente, proposta por Hansen e Pederson (1977), tendo como base a Equação de Arrhenius.

$$t_e = \int_{t_0}^t \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] dt \quad (33)$$

Onde E_a/R é a razão entre energia de ativação e a constante universal dos gases (1/K); T é a temperatura real de cura e T_{ref} é a temperatura de referência constante (em kelvin).

Autores como Chengju (1989) e Ballim e Graham (2003) mencionam em seus trabalhos que a Equação 33, fornece os resultados mais acurados experimentalmente.

Uma vez que o tempo equivalente é estabelecido, as características de curvas de evolução de calor podem ser representadas matematicamente usando alguns modelos. O mais utilizado para caracterizar o grau de hidratação é o modelo empírico de três parâmetros, representado na Equação 34 (Schindler e Folliard, 2005).

$$\alpha(t_e) = \alpha_u e^{-\left(\frac{t}{t_e}\right)^\beta} \quad (34)$$

A definição de grau de hidratação, já mencionada no tópico 2.1 dessa dissertação, pode ser escrita como a razão entre o calor acumulado em um certo tempo equivalente e o calor total liberado em um ensaio isotérmico (Equação 35).

$$\alpha(t_e) = \frac{H(t_e)}{H_u} \quad (35)$$

Reescrevendo a Equação 34 com a Equação 35, têm-se o modelo de três parâmetros para evolução de calor de hidratação (Equação 36).

$$H(t_e) = \alpha_u e^{-\left(\frac{t}{t_e}\right)^\beta} H_u \quad (36)$$

Onde α_u é o máximo grau de hidratação medido por um ensaio, τ é o parâmetro de tempo (horas), te é o tempo equivalente (horas), β é o parâmetro de formato e H_u é o calor acumulado experimental (J/g).

Os parâmetros do modelo α_u , τ e β podem ser usados como parâmetros representativos para o desenvolvimento da hidratação de misturas de cimento e seus valores podem fornecer informações valiosas sobre misturas cimentícias.

Alguns autores comentam que os valores de α_u representam a extensão da reação de hidratação, como já esperado de um parâmetro de grau de hidratação. A diminuição ou aumento τ pode representar uma aceleração ou desaceleração da reação de hidratação e, conseqüentemente indica a medida de tempo para atingir o pico principal nos gráficos de taxas de reação. Já β representa a inclinação no gráfico de grau de hidratação de misturas cimentícias durante os primeiros estágios (Folliard e Schindler, 2003; Jayapalan, Jue e Kurtis, 2014; Xu *et al.*, 2011).

A relação do parâmetro de formato com o comportamento das curvas de hidratação pode ser observada na Figura 28.

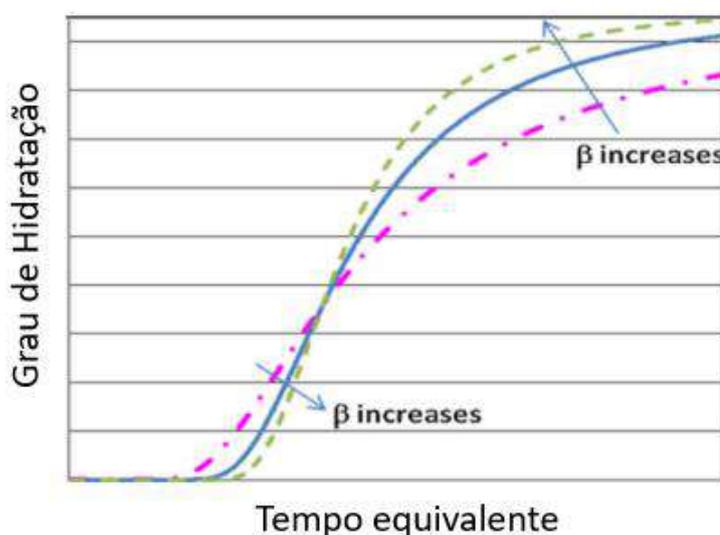


Figura 28 - Influência do parâmetro de formato no grau de hidratação (Xu *et al.*, 2011).

Schindler e Folliard (2003) comentam que usualmente dois parâmetros dos três são mantidos constantes, enquanto o terceiro é variado para observar diferentes aspectos da reação de hidratação. Em seu trabalho, os autores optaram por manter um conjunto de valores único para cada mistura, a fim de comparar diferentes comportamentos nas primeiras idades. Os valores foram obtidos através da comparação das curvas reais com as curvas teóricas obtidas através do melhor ajuste dos parâmetros. Os valores encontrados pelos autores podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores dos parâmetros de hidratação para diferentes misturas do trabalho de Folliard e Schindler (2003).

Mistura	Descrição	Ea(J/mol)	Parâmetros de hidratação			Hu (J/g)
			β	τ (horas)	α_u	
1	Cimento tipo 1	45,991	0,905	13,690	0,689	477
2	Tipo 1 + 15% Cinza volante classe C	43,148	0,874	13,810	0,13	471
3	Tipo 1 + 25% Cinza volante classe C	41,252	0,772	23,280	0,793	468
4	Tipo 1 + 35% Cinza volante classe C	39,357	0,716	29,430	0,893	464
5	Tipo 1 + 45% Cinza volante classe C	37,461	0,724	36,660	0,849	460
6	Tipo 1 + 15% Cinza volante classe F	40,703	0,825	15,970	0,797	444
7	Tipo 1 + 25% Cinza volante classe F	37,178	0,786	18,300	0,831	421
8	Tipo 1 + 35% Cinza volante classe F	33,653	0,809	19,080	0,838	396
9	Tipo 1 + 45% Cinza volante classe F	30,127	0,774	21,730	0,894	370
10	Tipo 1 + 30% escória GCBF	51,510	0,625	25,220	0,822	472
11	Tipo 1 + 50% escória GCBF	55,189	0,554	38,220	0,854	469

Na Figura 29 observa-se a utilização do modelo dos parâmetros de hidratação em três misturas diferentes, com as curvas reais contínuas e as teóricas com marcadores. Não são mencionados valores de erro entre as curvas, porém é possível afirmar que as curvas previstas seguem a tendência das curvas reais sem um ajuste muito rigoroso.

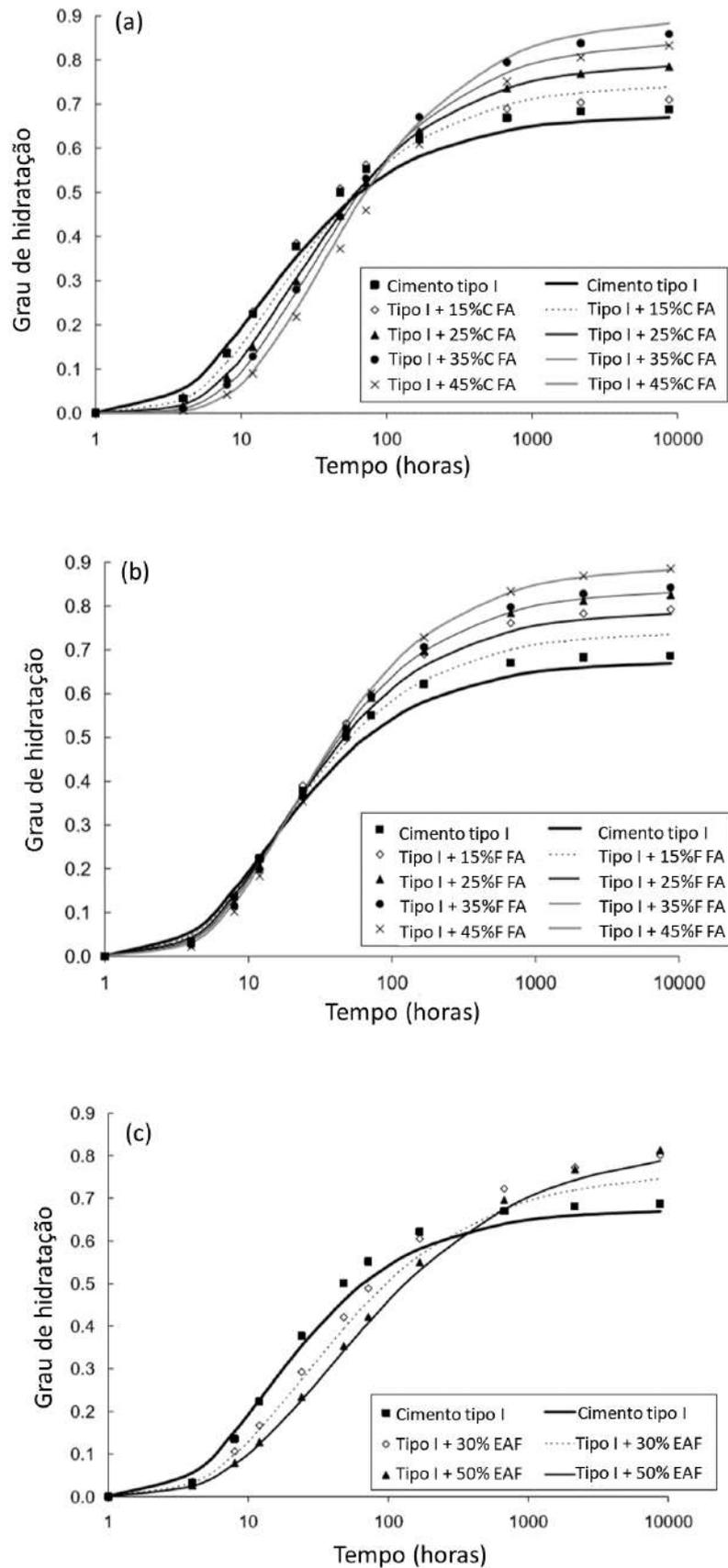


Figura 29 - Comparação das curvas reais e previstas com modelo de ajuste de parâmetros de hidratação de três misturas diferentes (Folliard e Schindler, 2003).

Em Jayapalan et al. (2014), os autores fazem um estudo sobre fluxo de calor em diversas temperaturas para cálculo de energia de ativação. Para comparação das curvas, os autores utilizam o modelo mantendo dois parâmetros fixos e variando o parâmetro de tempo (τ).

De forma similar, os autores citados utilizam o modelo para ajustar as curvas reais e quantificar os fenômenos representados por cada parâmetro. Seja comparando misturas diferentes de forma geral (Folliard e Schindler, 2003), ou investigando a aceleração e desaceleração de misturas iguais em temperaturas diferentes (Jayapalan, Jue e Kurtis, 2014), os ajustes buscam seguir a tendência das curvas, sem grande rigor em termos de precisão, muitas vezes utilizando métodos de busca extensiva manual.

Nessa etapa da metodologia, baseado na forma usual de utilização do modelo, propõe-se aumentar o rigor do ajuste dos parâmetros de hidratação para, não só descrever a tendência, mas também inferir valores em tempos maiores, extrapolando assim os valores experimentais.

Para isso foi implementado um algoritmo de otimização baseado no método do gradiente (ou método do máximo declive), que corresponde a uma busca por um mínimo de uma função utilizando um esquema iterativo, começando com uma estimativa inicial (Luenberg e Ye, 2008).

O mínimo da função objetivo é encontrado a partir da variação de múltiplos parâmetros do projeto, com espaço de busca definido por limites inferiores e superiores, de modo que os valores das variáveis sempre estejam em um *range* definido (restrições).

A definição do problema a ser minimizado parte da comparação entre uma curva experimental de evolução de calor, e uma curva teórica descrita pela Equação 36. A função objetivo a ser minimizada será o Erro Quadrático Médio (EQM) entre ambas as curvas, e os parâmetros de hidratação αuHu , τ e β serão as variáveis de busca. Detalhes da execução podem ser observados no Pseudocódigo abaixo:

AJUSTE DOS PARÂMETROS DE HIDRATAÇÃO

- 1: definir parâmetros ($\alpha_u H_u$, τ e β) como variáveis de projeto
 - 2: definir limites inferiores para cada variável de projeto (lb)
 - 3: definir limites superiores para cada variável de projeto (ub)
 - 4: definir número de segmento (N)
 - 5: adquirir dados de curva experimental (Q)
 - 6: adquirir dados de tempo (te)
 - 7: organizar e segmentar Q e te
 - 8: **durante** $i = 1$ até N segmentos de Q
 - 9:
$$\text{erro} = \sum_{j=1}^n \left[\alpha_u H_u^{(i)} \cdot \exp\left(-\frac{\tau^{(i)}}{te_{j(i)}}\right)^{\beta^{(i)}} - Q_j^{(i)} \right]^2$$
 - 10: com limites $\alpha_u H_{u_{\min}} \leq \alpha_u H_u^{(i)} \leq \alpha_u H_{u_{\max}}$
 - 11:
$$\tau_{\min} \leq \tau^{(i)} \leq \tau_{\max}$$
 - 12:
$$\beta_{\min} \leq \beta^{(i)} \leq \beta_{\max}$$
 - 13: **enquanto** erro $> 10^{-6}$
 - 14: minimizar erro de cada segmento de Q utilizando método do gradiente, sujeito aos limites lb e ub
 - 15: **fim do enquanto**
 - 16: **fim do durante**
 - 17: devolver lista de ($\alpha_u H_u$, τ e β)
-

4.3. Homogeneização das propriedades térmicas individuais

O calor específico corresponde à quantidade de calor (em joules) necessária para elevar em um grau a temperatura (em kelvin) de uma unidade de massa (em gramas).

Assim como na condutividade térmica, o calor específico das misturas depende das propriedades térmicas de seus componentes. Valores de calor específico característicos para agregados, de acordo com o tipo mineralógico, foram listados por Choktaweekarn e Tangtermsirikul (2010) e Hamzah, Jamshidi e Shahadan (2010). O calor específico do cimento é cerca de 0,75 J/(gK), enquanto o da água é cerca de 4,18 J/(gK). Quando a água começa a dissolver o cimento e incorporar os produtos de hidratação, tal valor cai para 2,20 J/(gK) nas primeiras horas.

Utilizando valores tabelados dos componentes de misturas cimentíceas, os autores Bentz e Peltz (2008) utilizam a regra das misturas para estimar o calor específico de diversas pastas com diferentes proporções de materiais. A regra consiste na homogeneização direta de cada fase das misturas, baseado nas frações das massas de seus componentes m_i , sob condição que os valores de calor específico de cada fase C_i sejam

conhecidos. Dessa forma, o calor específico efetivo do concreto pode ser descrito como (Equação 37):

$$C_{\varepsilon} = \sum m_i C_i \quad (37)$$

Similarmente, a evolução do calor específico durante o processo de endurecimento depende principalmente da presença de água e evolução micro estrutural durante a hidratação.

Além disso, os autores Ulm, Abdolhosseini e Pellenq (2015) realizaram simulações moleculares que confirmam a teoria de que o calor específico da água confinada no esqueleto de C-S-H diminui em relação a água livre da mistura. Logo, é razoável afirmar que o calor específico é função do grau de hidratação.

Na Figura 30, observa-se simulações de valores de calor específico em função do grau de hidratação de misturas teóricas estimadas pela regra das misturas.

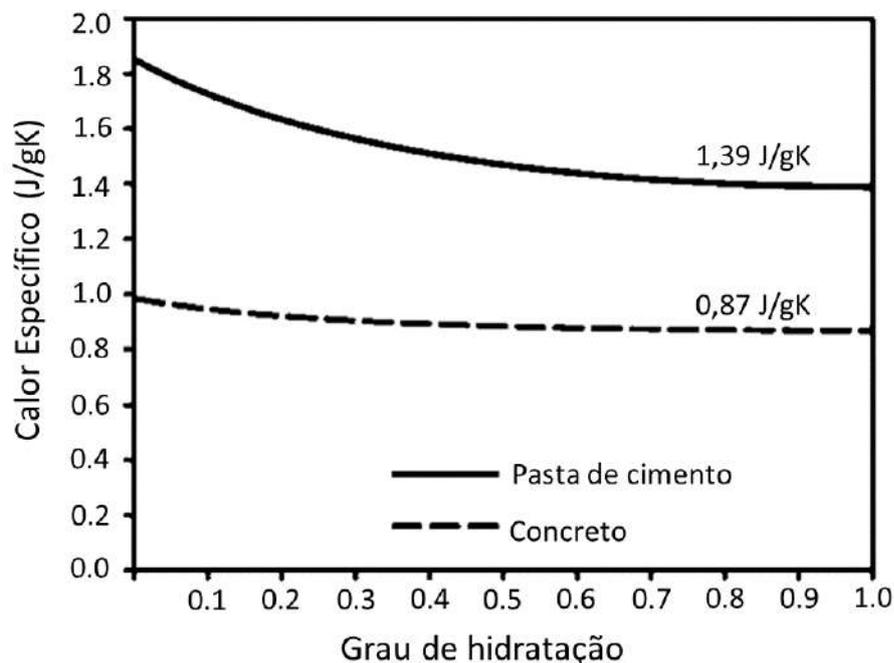


Figura 30 - Calor específico de uma pasta de cimento e um concreto calculados pela regra das misturas em função do grau de hidratação (Fairbairn e Azenha, 2018).

Essa etapa da modelagem tem como finalidade homogeneizar o calor específico das fases que compõem a misturas da campanha experimental, utilizando a regra das misturas, proposta para sistemas cimentantes por (Bentz e Peltz, 2008).

4.4. Modelo de predição de evolução de temperatura adiabática

Essa etapa da modelagem encontra-se dividida em duas partes. A primeira consiste em calcular a curva de afinidade química em função do grau de hidratação, utilizando dados isotérmicos. Na segunda tem-se a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias para calcular a temperatura adiabática e grau de hidratação a partir da curva $\tilde{A}(\alpha)$.

4.4.1. Determinação da curva $\tilde{A}(\alpha) - \alpha$ a partir de ensaios de calorimetria isotérmica

Similarmente ao feito na seção 2.1.4.3, considera-se a Equação 15 de evolução dos campos térmicos para condições isotérmicas, onde não há variações de temperatura ou fonte de calor externas nas amostras do ensaio:

$$0 = Q_{\text{máx}}\dot{\alpha} + \lambda\nabla^2 T \quad (38)$$

O valor $Q_{\text{máx}}$, como visto anteriormente é um parâmetro de exotermia da hidratação, i.e a quantidade de calor acumulado máximo ao longo da reação. E a parcela $\lambda\nabla^2 T$, corresponde à taxa de calor lido por meio da condutividade do porta amostra a uma certa temperatura, podendo ser reescrito como dq/dt .

Reescrevendo a Equação 38, tem-se que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{Q_{\text{máx}}} \left(\frac{dq}{dt} \right) \quad (39)$$

Substituindo a Equação (39), na equação de evolução química baseada na Lei de Arrhenius (Equação 17), tem-se que:

$$\tilde{A}(\alpha) = -\frac{1}{Q_{\text{máx}}} \cdot \frac{dq}{dt} \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT_c}\right)} \quad (40)$$

Sendo T_c a temperatura do ensaio de calorimetria isotérmica.

Dispondo dos valores de evolução de calor (Q_{max}) e fluxo de calor (dq/dt) inferidos através da extrapolação das curvas isotérmicas até $\alpha = 1$, é possível calcular a curva de afinidade química por grau de hidratação com a Equação 40.

Com a curva $\tilde{A}(\alpha)$ e as medidas de calor acumulados máximo $Q_{máx}$ e dq/dt , foi implementado um algoritmo para calcular a elevação adiabática para diversas temperaturas iniciais a partir de um ensaio isotérmico.

4.4.2. Cálculo de elevação adiabática para qualquer temperatura inicial

Visto tratar-se de um problema de determinação da elevação da temperatura adiabática, deve-se resolver o sistema de Equações 17 e 18.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \tilde{A}(\alpha) \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (17)$$

$$C_\varepsilon \dot{T}^{ad} = Q_{max} \dot{\alpha} \quad (18)$$

Nota-se que a taxa de reação $\dot{\alpha}$ é dependente da temperatura (devido a termoativação) e que a temperatura também depende da taxa da reação. Tal dependência circular forma um problema não-linear entre temperatura e grau de hidratação, o qual pode ser resolvido de forma iterativa.

Parte-se de valores conhecidos de T_{n-1} e α_{n-1} para um tempo t_{n-1} . Serão determinados valores de T_n e α_n para um tempo t_n , sendo o incremento de tempo definido como $\Delta t = t_n - t_{n-1}$.

Para calcular a derivada da temperatura adiabática, utiliza-se o método de Euler (*Backward Euler Method*) com o intuito de transformar a derivada analítica em derivada numérica. Para aproximar numericamente a EDO de primeira ordem, utiliza-se a aproximação a seguir:

$$\dot{T}_n = \frac{T_n - T_{n-1}}{\Delta t} \quad (41)$$

Utilizando a Equação com a aproximação inicial, tem-se que:

$$T_n^k = T_{n-1} + \frac{Q_{\max}}{C_\varepsilon} \dot{\alpha}_n^{k-1} \Delta t \quad (42)$$

Para o cálculo de $\dot{\alpha}_n(T)$ e de posse da curva $(\alpha, \tilde{A}(\alpha))$, deve-se apenas aplicar a Equação (16). Trata-se então de novamente aplicar o método de Euler, para a derivada do grau de hidratação:

$$\dot{\alpha}_n = \frac{\alpha_n - \alpha_{n-1}}{\Delta t} \quad (43)$$

Aplicando a derivada numérica na Equação (16), tem-se que:

$$\alpha_n^k = \alpha_{n-1} + \tilde{A}(\alpha_n^{k-1}) e^{\left(-\frac{E_a}{RT_n^{(k)}}\right)} \Delta t \quad (44)$$

O algoritmo para a solução de (33) corresponde então a um processo iterativo. Sabe-se que o grau de hidratação varia entre zero e 1 e que o grau de hidratação só pode aumentar devido ao caráter irreversível da reação. Assim sendo, os valores de α_n^k deverão estar situados entre α_{n-1} e 1.

5. METODOLOGIA DE APLICAÇÃO E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

A validação experimental está dividida em duas partes. A primeira teve como objetivo testar o modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação, utilizando curvas de calor acumulado de um grupo de pastas.

E a segunda parte visou validar o modelo de previsão adiabática, em uma série de calorimetrias adiabáticas de concretos convencionais. Por fim, foram aplicados ambos os modelos em microconcretos teóricos, dosados a partir da homogeneização de seus constituintes.

5.1. Validação do modelo dos parâmetros de hidratação

A primeira parte da validação consiste em um banco de dados de calorimetrias isotérmicas de nove pastas de cimentação, com diferentes composições e temperaturas divididas em dois grupos provenientes i) da campanha experimental de Pedrosa *et al.* (2020) e ii) do projeto do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES).

No grupo Pedrosa *et al.* (2020), tem-se pastas de cimento classe G com água e diferentes proporções de materiais nanoestruturados (0, 0,5, 2 e 5%) e curadas a 25, 40 e 60 °C. O trabalho dos autores consistiu em testar efeitos de nucleação na hidratação por diferentes proporções de aditivos nanoestruturados (nano C-S-H). Os aditivos neste caso, apesar de não serem quimicamente ativos influenciam na hidratação das pastas fisicamente, por meio de mecanismos de nucleação. Os detalhes das pastas utilizadas neste grupo podem ser observados nas Tabela 6.

Tabela 6 - Nomenclatura, temperatura e duração das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).

Grupo	Mistura	Temperatura (°C)	Duração (horas)
Pedrosa et al. (2020)	ref	25	80
		40	100
		60	100
	0.5%nC-S-H	25	80
		40	100
		60	100
	2%nC-S-H	25	80
		40	100
		60	100
	5%nC-S-H	25	80
		40	100
		60	100

As composições das pastas provenientes do grupo CENPES (2016-2017) não puderam ser divulgadas, porém suas misturas contêm materiais como aditivos aceleradores de pega, aditivos retardadores, antiespumantes, materiais cimentícios suplementares, resinas, entre outros, também ensaiadas em três temperaturas de cura diferentes. Os detalhes das pastas utilizadas neste grupo podem ser observados nas Tabela 7.

Tabela 7 - Nomenclatura, temperatura e duração das pastas do grupo CENPES (2016-2017).

Grupo	Mistura	Temperatura (°C)	Duração (horas)
CENPES (2016-2017)	CIM1	25	1000
		40	700
		55	700
	CIM2	25	1000
		40	700
		55	700
	CIM3	25	1000
		40	700
		55	700
	CIM4	25	1000
		40	700
		55	700

Uma nona pasta, não pertencente a nenhum grupo, foi utilizada no estudo de validação também. A amostra consiste em uma pasta de cimento CP II-E, com a/c de 0,38, a uma temperatura de cura 55°C e energia de ativação aparente estimada em 5000K.

As calorimetrias das pastas do banco de dados foram utilizadas para estudo do modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação, de forma a explicar algumas possíveis inaplicabilidades, listadas a seguir:

- Qual o tempo de ensaio mínimo para extrapolar valores de calor acumulado máximo corretamente?
- Qual a correlação entre a temperatura de cura e o desempenho do modelo?
- Como o modelo dos parâmetros de hidratação lida com misturas mais complexas do que cimento e água?

5.2. Validação do modelo de previsão de elevação de temperatura adiabática

A segunda parte da validação experimental, referente ao modelo de previsão de elevação de temperatura adiabática, foi realizada a partir de um banco de dados de calorimetria adiabáticas de concretos convencionais, proveniente da campanha experimental de Moita (2019).

As matérias primas utilizadas para a confecção do concreto foram cimento do tipo CPII-E 32, agregado miúdo natural e brita zero granítica (diâmetro máximo de 9,5 mm).

O concreto foi dosado de acordo com os procedimentos descritos por Larrard (1999), utilizando o *software Betonlab Pro 3*. Detalhes da dosagem podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dosagem do concreto de Moita (2019).

Componentes	Quantidade (kg/m ³)
Brita 0	1169,10
Areia	519,50
Cimento	550,00
água	210,10

Ressalta-se que foi feita caracterização dos componentes do concreto, para o uso dele na validação do modelo de previsão de elevação adiabática.

5.2.1. Calorimetria adiabática

As condições adiabáticas utilizadas por Moita (2019) foram obtidas por meio de corpos de prova de concreto isolados e submersos em um banho de água em constante circulação, ambos com suas temperaturas medidas por um par de termômetros. Na Figura 31 tem-se detalhes do equipamento utilizado.

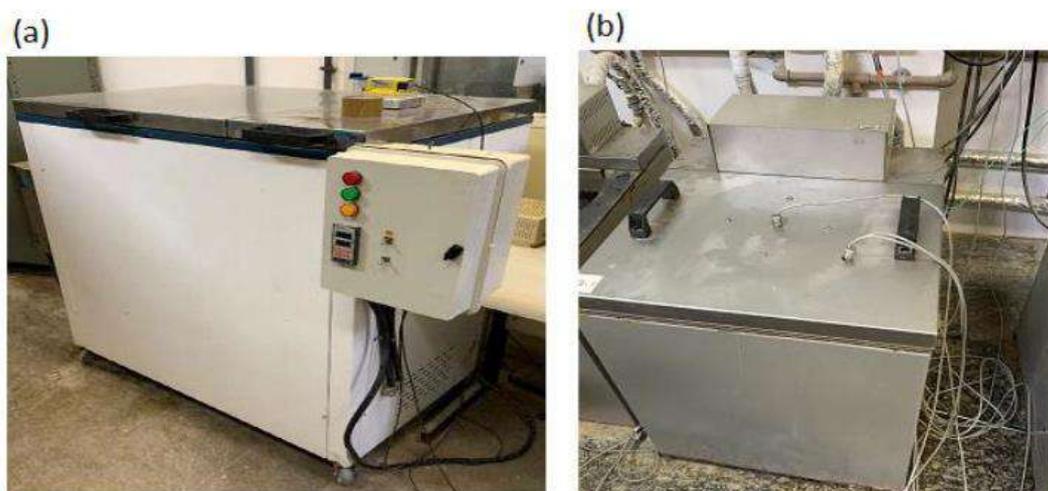


Figura 31 - Calorímetro adiabático (a) tanque de água ligado ao calorímetro; (b) equipamento utilizado (Moita, 2019).

Após a confecção do concreto, os corpos de prova foram depositados no recipiente do calorímetro adiabático. O recipiente foi forrado por uma fina camada de poliestireno envolto em óleo para facilitar a retirada, após isso foi colocado um saco plástico resistente para receber o concreto (Moita, 2019).

Ao final foi colocado no centro da massa de concreto um tubo de ferro, para acoplar o termômetro do calorímetro adiabático. Com o recipiente de concreto preparado, fechou-se com uma tampa vedada com parafusos. Por fim o recipiente foi imerso no banho do calorímetro adiabático.

O experimento foi repetido várias vezes, variando a temperatura inicial e o calorímetro com o objetivo de verificar os resultados, que se mostraram consistentes e serão apresentados no capítulo seguinte.

5.3. Materiais

Os materiais utilizados para confecção das pastas e microconcretos da campanha experimental desta dissertação foram dois tipos de cimento, fíler calcário e agregado miúdo natural.

Os tipos de cimento Portland utilizados foram cimento classe G para poços petrolíferos, e o cimento CP II-E 32. O fíler calcário utilizado é proveniente da Fábrica Calcário Paraíso localizada em Italva no estado do Rio de Janeiro. E o agregado miúdo natural foi o mesmo utilizado por Moita (2019), oriundo do comércio da região metropolitana do Rio de Janeiro.

5.4. Caracterização das matérias primas

O planejamento experimental realizado para cada material encontra-se a seguir.

5.4.1. Cimentos e fíler calcário

A caracterização dos dois tipos de cimento e do fíler calcário, abrange os ensaios de massa específica, granulometria e composição química.

- O ensaio de massa específica foi feito de acordo com as normas NBR 16605 (2017) e NBR 9831 (2006) para cimento CP II-E e Classe G, respectivamente. O cimento CP II-E foi ensaiado com picnômetro de vidro e o cimento classe G com picnômetro a gás hélio *AccuPyc 1330 (Micrometrics)*;
- Para a granulometria dos cimentos e do fíler utilizou-se o equipamento de granulometria à laser *Malvern Mastersizer 2000* por via úmida. O ensaio foi operado pelo método *Fraunhofer*, em uma rotação de 2150 RPM e etanol como dispersante para os cimentos e água deionizada para o fíler;
- Para analisar a composição química dos três materiais, primeiramente foi feito o ensaio de perda ao fogo, de modo a determinar a quantidade de matéria orgânica existente nos cimentos e no fíler. Para esse ensaio, segue-se a norma NBR NM 18 (2004). A determinação da composição de óxidos dos cimentos e do fíler foi

realizada por análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X, em equipamento de modelo *Shimadzu EDX-720*.

5.4.2. Agregados naturais

A caracterização dos agregados naturais a serem utilizados abrangem os ensaios de massa específica, absorção de água e granulometria.

- Antes da caracterização todo o volume de agregados foi seco em uma sala de temperatura 40 °C e posteriormente homogeneizado. O material foi armazenado em sacos plásticos fechados dentro de bombonas de 200 L para evitar absorção de água e impurezas;
- O ensaio de massa específica da areia foi feito de acordo com a norma NBR NM 52 (2009), enquanto o ensaio da brita foi feito baseado na norma NBR NM 53 (2009);
- O ensaio de absorção de água referiu-se à NBR NM 30 (2001) para areia, e NBR NM 53 (2009) para a brita.
- Já o ensaio de granulometria dos dois agregados é normatizado pela NBR NM 248 (2003).

5.5. Caracterização térmica

Foram realizadas caracterizações térmicas de acordo com a norma ASTM D7984 (2016), tanto nas pastas quanto nos agregados. Os ensaios foram feitos com o instrumento de modelo *C-Therm TCi system*, o qual é composto por um sensor, área de controle e software de leituras.

Foram feitas leituras nos agregados e no fíler calcário com o receptor para amostras em pó. No caso da brita 0, para ficar na granulometria adequada realizou-se uma moagem até que ela ficasse com as partículas de tamanhos similares aos da areia.

Para as pastas, foram executados ensaios com até 7 dias de moldagem de modo que se obtivessem as entradas necessárias para as etapas de modelagem. Para investigar

a correlação entre idade das pastas e suas propriedades térmicas, também foram realizadas leituras em estado fresco (30, 60, 90, 120 e 180 minutos) e estado endurecido (1, 2, 5 e 7 dias).

5.6. Formulação das pastas e microconcretos

Para dosagem das pastas da campanha experimental, primeiramente foi realizado ensaio de teor de fluido livre. Quando uma pasta é deixada em repouso durante um período, antes de sua solidificação, uma porção de água pode migrar no sentido ascendente, formando uma lâmina de água. O fluido acumulado no topo da coluna de pasta é chamado fluido livre.

A determinação do teor de fluido livre foi realizada de acordo com os procedimentos recomendados pela norma NBR 9831 (2006) e partir dos resultados corrigiu-se a relação água/cimentos das pastas.

Foram confeccionadas seis pastas para as calorimetrias isotérmicas, sendo uma pasta com cimento e água e duas outras com diferentes substituições de fíler calcário (10 e 20%). Escolheu-se fazer pastas com dois cimentos diferentes e com adição de fíler (passivo quimicamente, ativo fisicamente) a fim de testar a robustez da homogeneização em misturas com mais elementos.

Na Tabela 9, observa-se a nomenclatura, a composição e os valores de a/c das pastas ensaiadas no calorímetro isotérmico.

Tabela 9 - Nomenclatura, composição e a/c das pastas ensaiadas.

Misturas	Composição	a/c
ClasseG-ref	Cimento classe G + água	0,44
ClasseG-10%FC	Cimento classe G + 10% fíler calcário + água	
ClasseG-10%FC	Cimento classe G + 20% fíler calcário + água	
CPIIE-ref	Cimento CP II-E + água	0,36
CPIIE-10%FC	Cimento CPII-E + 10% fíler calcário + água	
CPIIE-20%FC	Cimento CPII-E + 20% fíler calcário + água	

Não é usual fazer ensaios de misturas de cimento e água em condições adiabáticas, por isso foi adicionado ao cálculo de homogeneização uma camada de agregado miúdo natural, de modo a simular a elevação de microconcretos teóricos, sendo estes com composição análoga às pastas da Tabela 9.

As frações em massa para os microconcretos teóricos foram baseadas nas recomendações de dosagem da ASTM C109M (2002) e método de cálculo utilizado foi proposto por Bentz e Peltz (2008), que definem as proporções em relação a massa unitária de cimento. Os detalhes da dosagem podem ser vistos na Tabela 10.

Tabela 10 - Dosagem dos microconcretos teóricos em fração de massa.

Misturas	Cimento	Água	Fíler Calcário	Areia
ClasseG-ref	1	0,44	0	2,75
ClasseG-10%FC	0,9	0,44	0,1	2,75
ClasseG-20%FC	0,8	0,44	0,2	2,75
CPIIE-ref	1	0,36	0	2,75
CPIIE-10%FC	0,9	0,36	0,1	2,75
CPIIE-20%FC	0,8	0,36	0,2	2,75

5.7. Calorimetria isotérmica

A taxa de evolução de calor e o calor acumulado das pastas são medidos em um calorímetro isotérmico do modelo *TAM Air* de 8 canais (*TA Instruments*), com precisão de 20 μ W, utilizando uma ampola com água deionizada como referência. A mistura de aproximadamente 25 ml de pasta é realizada em um béquer com o auxílio de um bastão de vidro, por 1 minuto e meio. Posteriormente, cerca de 6 g de cada pasta foi colocada nas ampolas e posteriormente elas foram vedadas. As ampolas foram colocadas nos canais do calorímetro por volta de 5 minutos, após a contato da água com o cimento. O ensaio foi executado de acordo com a norma DIN EN 196-11 (2019).

Independente de cumprir a sugestão dos 5 minutos, o tempo de duração do ensaio deve ser medido. Vale ressaltar que as quantidades de material calculadas são majoradas, de modo que as perdas da mistura possam ser compensadas.

Foram realizadas calorimetrias em três temperaturas (25, 40 e 55°C) nas seis misturas ensaiadas da campanha experimental (Tabela 9). As calorimetrias isotérmicas dos grupos Pedrosa *et al.* (2020) e CENPES (2016-2017), foram realizadas com a mesma

sistemática descrita acima, no mesmo equipamento (Tabela 6 e Tabela 7, respectivamente). Na Figura 32 tem-se o equipamento e as amostras referentes a calorimetria isotérmica.

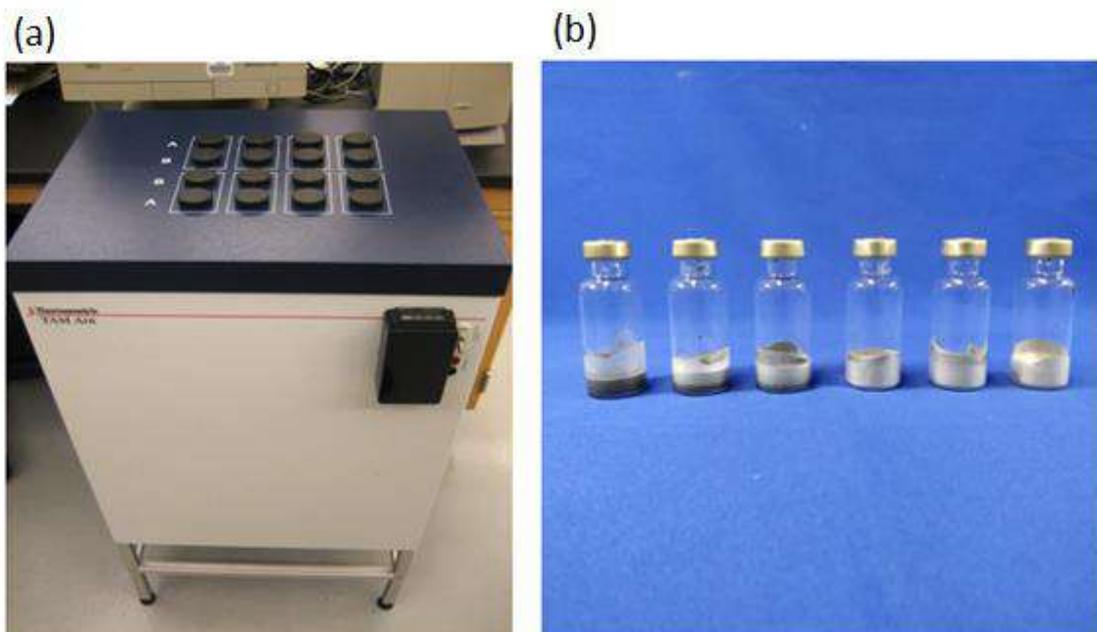


Figura 32 -a) Calorímetro isotérmico do modelo TAM Air e b) amostras das seis pastas da campanha experimental.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização dos materiais utilizados na campanha experimental, as duas validações experimentais propostas (para o modelo dos parâmetros de hidratação e modelo de previsão de elevação de temperatura adiabática) e a aplicação de ambos na campanha experimental desta dissertação, seguindo a série de processos mostrados na Figura 25.

6.1. Caracterização das matérias prima

A seguir os resultados de caracterização das matérias primas. Nas Tabela 11 e na Tabela 12 encontram-se a composição química e propriedades físicas das matérias primas, respectivamente.

Tabela 11 - Composição química dos cimentos e do fíler calcário.

Composto (%)	Cimento classe G	Cimento CP II-E	Fíler Calcário
CaO	69,04	55,73	43,15
SiO ₂	16,32	21,43	5,36
Fe ₂ O ₃	5,08	2,13	1,23
SO ₃	4,34	3,89	-
Al ₂ O ₃	3,48	6,03	1,12
K ₂ O	0,44	0,98	-
TiO ₂	0,28	0,28	-
SrO	-	0,26	-
MnO	-	0,27	-
MgO	-	2,39	7,94
Na ₂ O	-	0,47	-
P ₂ O ₅	-	0,13	-
Perda ao fogo (%)	1,02	6,04	41,2

Tabela 12 - Propriedades físicas das matérias primas.

	Cimento classe G	Cimento CP II-E	Fíler Calcário	Areia	Brita
Massa específica (g/cm ³)	3,21	3,12	2,79	2,37	2,87
Absorção de água (%)	-	-	-	0,74	1,39

Na Figura 33 tem-se as curvas granulométricas dos dois cimentos e do fíler calcário, e na Tabela 13 os diâmetros característicos de cada material.

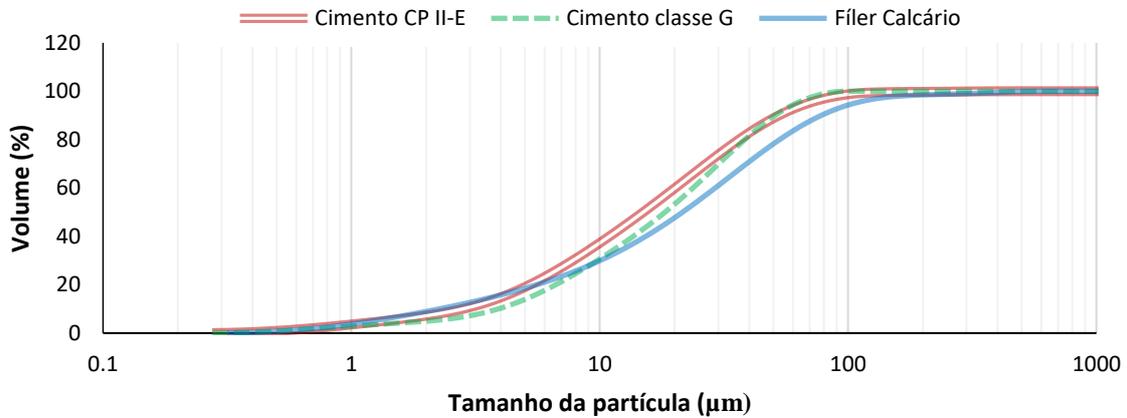


Figura 33 - Curva granulométrica das matérias primas das pastas: cimento classe G, cimento CPHI-E e fíler calcário.

Tabela 13 - Diâmetros característicos das matérias primas.

Massa acumulada	Diâmetro (µm)		
	Cimento classe G	Cimento CP II-E	Fíler calcário
D ₁₀	3,91	2,81	2,26
D ₅₀	18,32	14,96	21,56
D ₉₀	50,82	52,56	78,00

A granulometria dos agregados foi medida com a metodologia apropriada citada no item 5.4.2 deste trabalho, a Figura 34 apresenta a curva granulométrica da brita 0 e da areia.

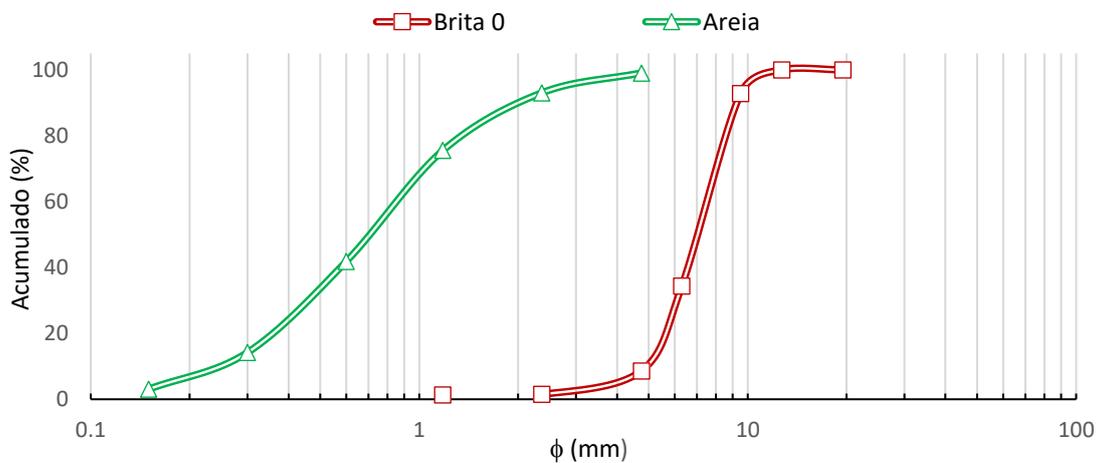


Figura 34 - Curva granulométrica dos agregados brita 0 e areia.

Na Tabela 14, têm-se as propriedades térmicas individuais, medidas em estado fluido, das matérias primas usadas na confecção das pastas e do concreto.

Tabela 14 - Propriedades térmicas individuais das matérias primas.

Material	Calor específico (J/kg·K)
Pasta de cimento classe G	2433,05
Pasta de cimento CII-E	2311,12
Fíler Calcário	179,99
Areia	333,41
Brita	308,01

6.2. Cálculo de energia de ativação aparente

Devido aos fatores discutidos no item 4.2, o cálculo da energia de ativação aparente foi realizado nas pastas que possuíam medidas de calorimetria isotérmica em três temperaturas.

A partir dos resultados de fluxo de calor, calculou-se as energias de ativação aparentes de cada mistura, utilizando a metodologia descrita em ASTM C1074 (2017). Para estimar o valor de fluxo de calor em $\alpha = 0,5$, calculou-se o grau de hidratação de cada mistura considerando o valor máximo de calor acumulado Q igual ao maior valor entre as três temperaturas. Ao identificar a quantidade de calor referente a 50% da reação, utilizou-se seu equivalente em fluxo de calor.

No caso das calorimetrias curtas do grupo Pedrosa *et al.* (2020), utilizou-se o valor de Q aos 28 dias o qual foi informado pelos autores no trabalho original. Na Figura 35, tem-se a linearização do logaritmo natural da taxa em $\alpha = 0,5$ de cada calorimetria versus o inverso da temperatura correspondente do grupo Pedrosa *et al.* (2020).

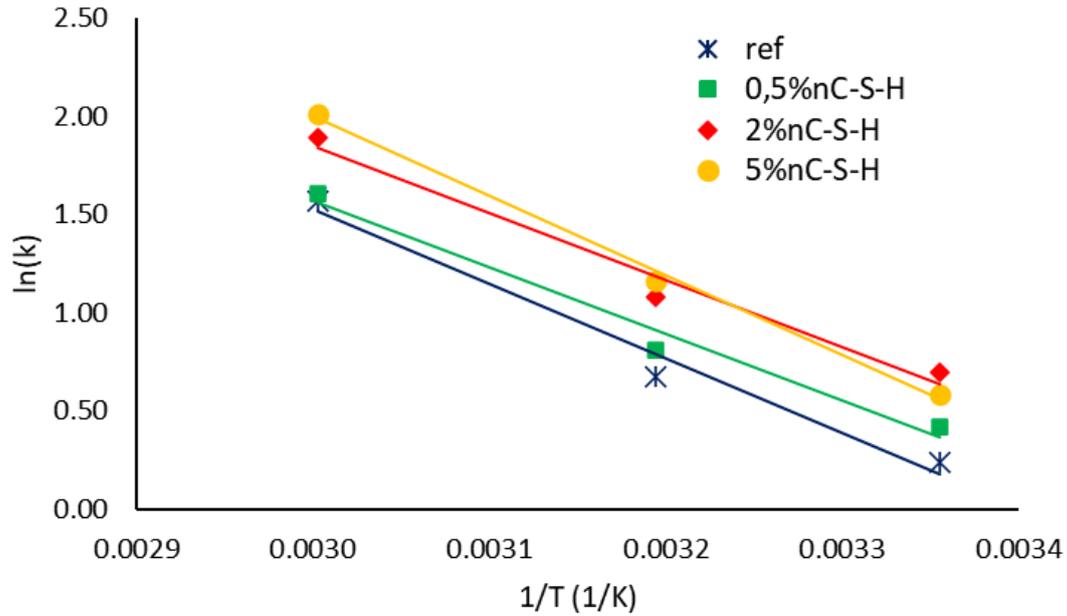


Figura 35 - Linearização de Arrhenius das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).

A partir do ajuste, obtiveram-se os valores de energia de ativação aparente do grupo Pedrosa *et al.* (2020), listados na Tabela 15.

Tabela 15 - Energia de ativação aparente das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).

Mistura	Ea/R (K)
ref	3770
0.5%nC-S-H	3362
2%nC-S-H	3385
5%nC-S-H	4044

Para o grupo CENPES (2016-2017), utilizou-se o maior valor entre as curvas de calor acumulado para estimar 50% da reação. Na Figura 36, tem-se a linearização do logaritmo natural da taxa em $\alpha = 0,5$ de cada calorimetria isotérmica versus o inverso da temperatura correspondente do grupo CENPES (2016-2017).

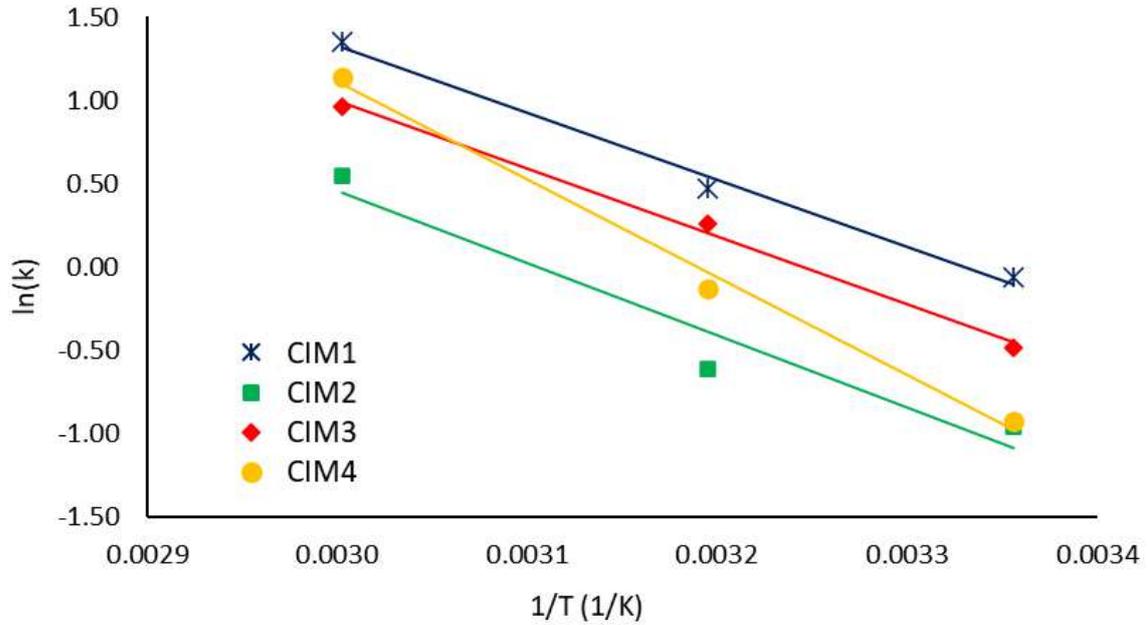


Figura 36 - Linearização de Arrhenius das pastas do grupo CENPES (2016-2017).

A partir do ajuste, obtiveram-se os valores de energia de ativação aparente do grupo CENPES (2016-2017), listados na Tabela 16.

Tabela 16 - Energia de ativação aparente das pastas do grupo CENPES (2016-2017).

Mistura	Ea/R (K)
CIM1	4605
CIM2	4921
CIM3	4720
CIM4	6726

O mesmo procedimento foi repetido para as pastas da campanha experimental, utilizando o maior valor entre as curvas de calor acumulado para estimar 50% da reação. Na Figura 37 e na Figura 38, tem-se a linearização de Arrhenius para cada uma das pastas confeccionadas.

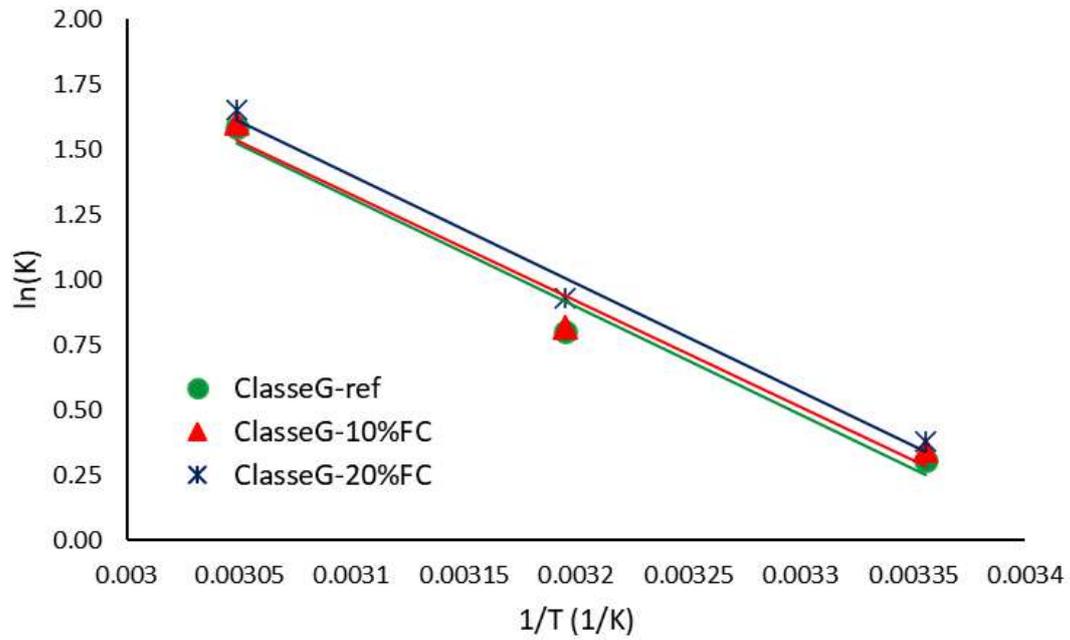


Figura 37 - Linearização de Arrhenius da campanha experimental das pastas com cimento classe G.

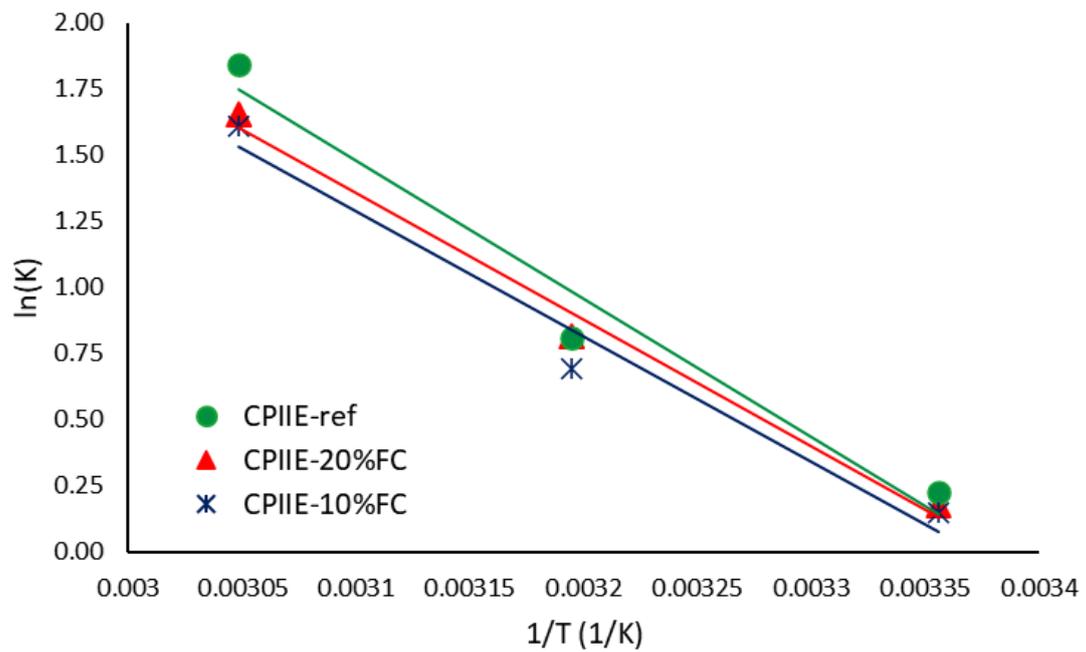


Figura 38 - Linearização de Arrhenius da campanha experimental das pastas com cimento CII-E.

A partir do ajuste, obtiveram-se os valores de energia de ativação aparente de cada uma das pastas da campanha experimental, listadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Energia de ativação aparente das pastas da campanha experimental.

Mistura	Ea/R (K)
ClasseG-ref	4149
ClasseG-10%FC	4092
ClasseG-20%FC	4145
CPIIE-ref	5270
CPIIE-10%FC	4760
CPIIE-20%FC	4811

6.3. Validação do modelo dos parâmetros de hidratação

Para responder as perguntas levantadas sobre as possíveis inaplicabilidades do modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação, para obter o calor máximo liberado pelo cimento ao final da sua hidratação, utilizou-se um banco de dados com nove calorimetrias de diferentes composições e durações presentes da seção 5.1.

6.3.1. Resposta à pergunta 1

Para responder a primeira pergunta “Qual o tempo de ensaio mínimo para extrapolar valores de calor acumulado máximo corretamente?”, sobre o modelo dos parâmetros de hidratação, optou-se por testar vários tempos de ensaio em uma curva mais simples. A amostra consiste em uma pasta de cimento CP II-E, com a/c de 0,38, a uma temperatura de cura 55°C e energia de ativação estimada em 5000 K.

A principal razão para começar dessa forma manual é observar se há um intervalo específico no domínio para o bom funcionamento do modelo dos parâmetros de hidratação e, partir disso traçar uma metodologia mais sistemática. A curva utilizada encontra-se na Figura 39.

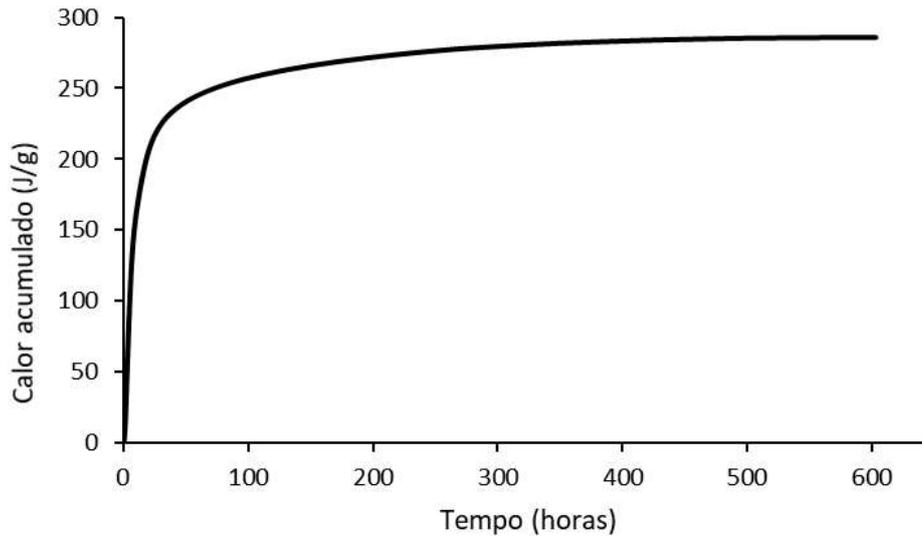


Figura 39 - Curva de calor acumulado da calorimetria isotérmica da pasta de cimento CII-E a 55°C.

O ensaio da amostra descrita acima durou cerca de 600 horas, quase um mês inteiro de ensaio ininterrupto. A principal motivação para o uso do modelo dos parâmetros de hidratação está em utilizar a menor quantidade de dados possível, para simular condições de ensaio mais longos e custosos. Por isso, para os valores de partida da extrapolação até as 600 horas de calorimetria, utilizaram-se os valores 20, 30, 40, 60, 72, 100 e 120 horas.

O ajuste é feito com o trecho referente ao início da curva até o tempo de partida da extrapolação, de modo a minimizar o erro médio entre a curva experimental e a curva ajustada. Posteriormente usa-se o conjunto de parâmetros ajustados do último segmento experimental, faz-se a extrapolação até 600 horas e o resultado obtido é comparado com a curva experimental completa.

Como medida para mensurar o intervalo de melhor funcionamento do modelo dos parâmetros de hidratação, serão listados valores de erro médio quadrático entre a curva real e a curva extrapolada, para testar o mecanismo de ajuste, e o valor de calor acumulado máximo por ser a principal saída deste modelo para esta dissertação.

Na Figura 40 observa-se a comparação entre a curva extrapolada e curva experimental em duas escalas diferentes.

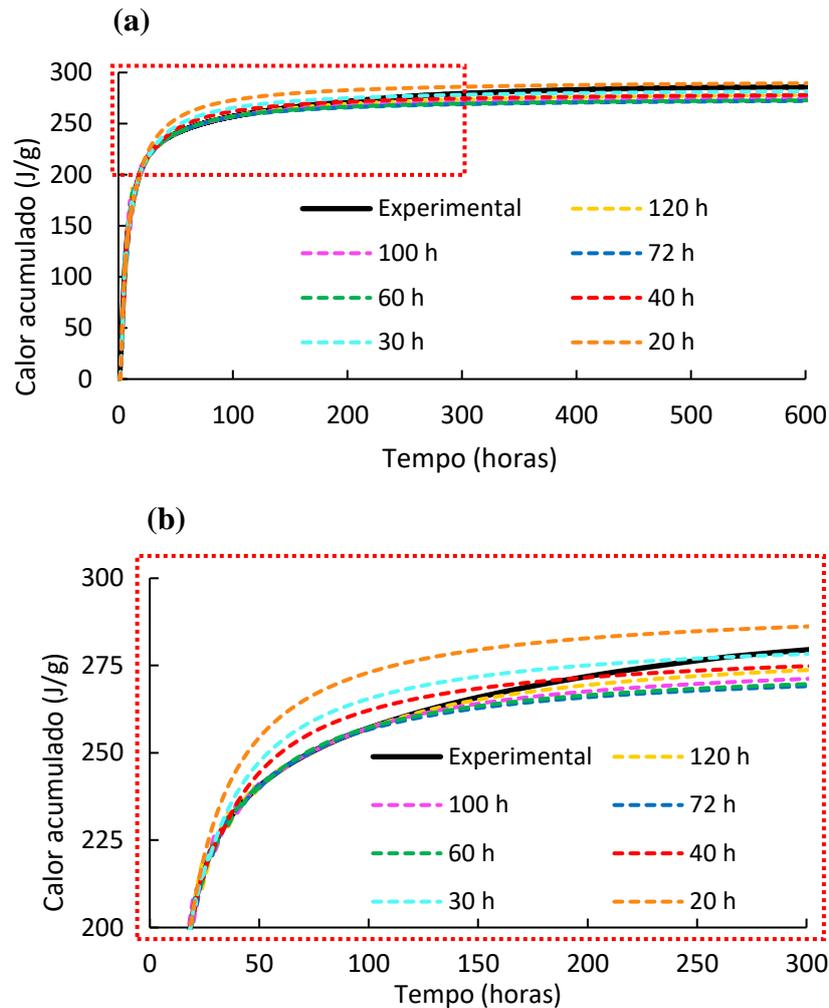


Figura 40 - Comparação entre as curvas extrapoladas e curva experimental em a) escala normal e b) escala reduzida.

Alguns autores dividem a curva de evolução de calor de hidratação em três períodos distintos: parte linear (ou primeira parte linear), declive (*slope*) e segunda parte linear (ou platô) (Xu *et al.*, 2011). Ao observar a Figura 40, percebe-se que o ajuste é mais adequado na primeira e segunda parte linear, e que no trecho de transição entre ambos (que corresponde ao *slope*), o modelo não parece conseguir simular muito bem.

Nota-se que as curvas extrapoladas apresentam o estágio de transição de forma mais brusca, sem o padrão arqueado típico da hidratação do cimento, imediatamente ficando no padrão exponencial característico da segunda parte linear. Tal comportamento ilustra que a equação tende a estabilizar muito antes do previsto.

Na Tabela 18, tem-se a comparação entre o erro médio (EQM) e diferença percentual de calor acumulado máximo das duas curvas (sendo o calor acumulado máximo igual a 285,84 J/g).

Tabela 18 - Comparação entre diferentes idades de extrapolação.

Tempo de partida da extrapolação (h)	Erro médio	Q_{600h} (J/g)	Erro% (Q_{600h}/Q_{experimental})
20	3,28	289,55	1,28
30	3,62	281,60	1,49
40	3,73	278,06	2,72
60	3,69	272,88	4,54
72	12,80	272,26	4,75
100	3,56	274,81	3,86
120	4,29	278,04	2,73
150	17,20	283,49	0,83

Os valores de calor acumulado de hidratação não apresentam tanta diferença entre si, porém pode-se afirmar que os valores extrapolados a partir de 60, 72 e 100 horas apresentam maior erro percentual.

Baseado na ideia da clara inconformidade do modelo com o período de transição, decidiu-se então delimitar tal trecho problemático traçando uma reta na parte estável da curva e outra em sua inclinação e traçar uma reta bissetriz até o ponto de interseção, que indicaria o momento aproximado da mudança de comportamento da curva, por último faz-se a leitura do tempo com equivalente ao eixo x do ponto encontrado. Um exemplo da análise pode ser observado na Figura 41.

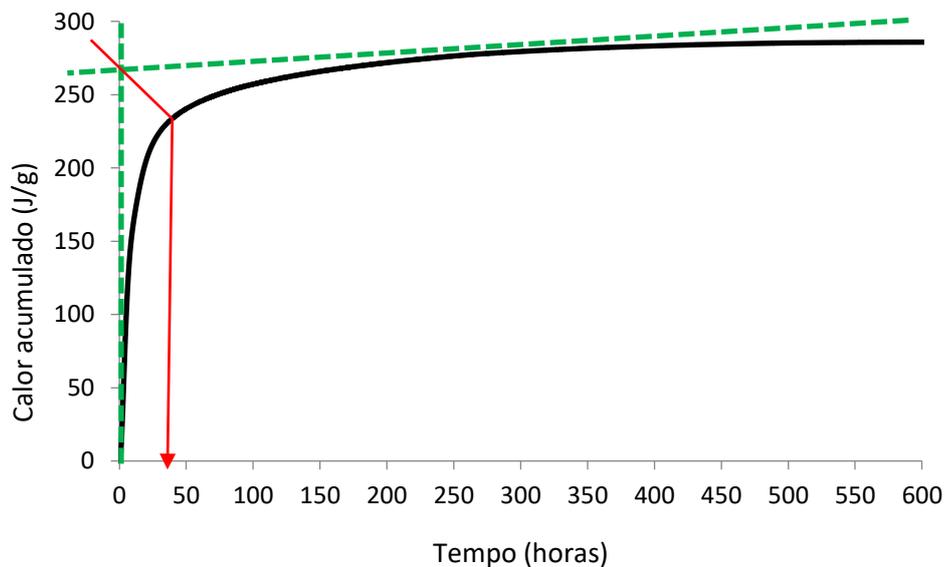


Figura 41 - Aplicação de uma sistemática para identificação do ponto de inflexão na curva analisada.

O ponto de inflexão foi alcançado no ponto correspondente ao tempo de cerca de 44 horas. Ao analisar os resultados da Tabela 18, percebe-se que os menores erros percentuais correspondem a idades de extrapolação anteriores ao ponto de começo da transição. Além disso, entre os pontos anteriores ao mesmo, o correspondente a 20 horas é o único que ao extrapolar, acaba superando o calor acumulado experimental de 285.84 J/g, enquanto os outros são sempre menores.

A curva começa a se estabilizar ou seja, sai de uma região de transição entre dois períodos, em uma idade de cerca de 150 horas, o que explicaria também a melhora de resultados de 100 a 120 horas. Nota-se que o erro médio do ajuste aumentou (Tabela 18), como era esperado em uma extrapolação com mais pontos e mesma segmentação que curvas menores, porém o valor de calor acumulado máximo continuou na mesma grandeza das curvas extrapoladas antes da região. Além disso, houve uma diminuição considerável do erro percentual entre calor acumulado teórico em 150 horas e o valor experimental, inclusive em relação a valores antes da região problemática.

6.3.2. Resposta à pergunta 2

Baseado nas primeiras observações, formou-se o segundo questionamento sobre o modelo dos parâmetros de hidratação: “Qual a correlação entre a temperatura de ensaio e o desempenho do modelo?”. Como visto anteriormente, a eficácia do modelo dos parâmetros de hidratação depende muito do formato da curva, visto ele não modelar bem o período de transição. Em curvas de menor temperatura, tal passagem do período linear para o período exponencial é bem mais suave, menos brusca que curvas de temperatura mais alta, devido a termoativação já discutida em capítulos anteriores.

Como visto anteriormente, o cálculo de tempo equivalente é utilizado para aproximar curvas em diferentes temperaturas de cura a uma curva em temperatura de referência. O uso de tal conceito, teoricamente atenuaria os efeitos da termoativação em curvas de diferentes temperaturas. Para mensurar essa possível correlação entre temperatura do ensaio de calorimetria isotérmica e o desempenho do modelo, utilizou-se o banco de dados de Pedrosa *et al.* (2020) descrito na Tabela 6. As calorimetrias podem ser observadas na Figura 42.

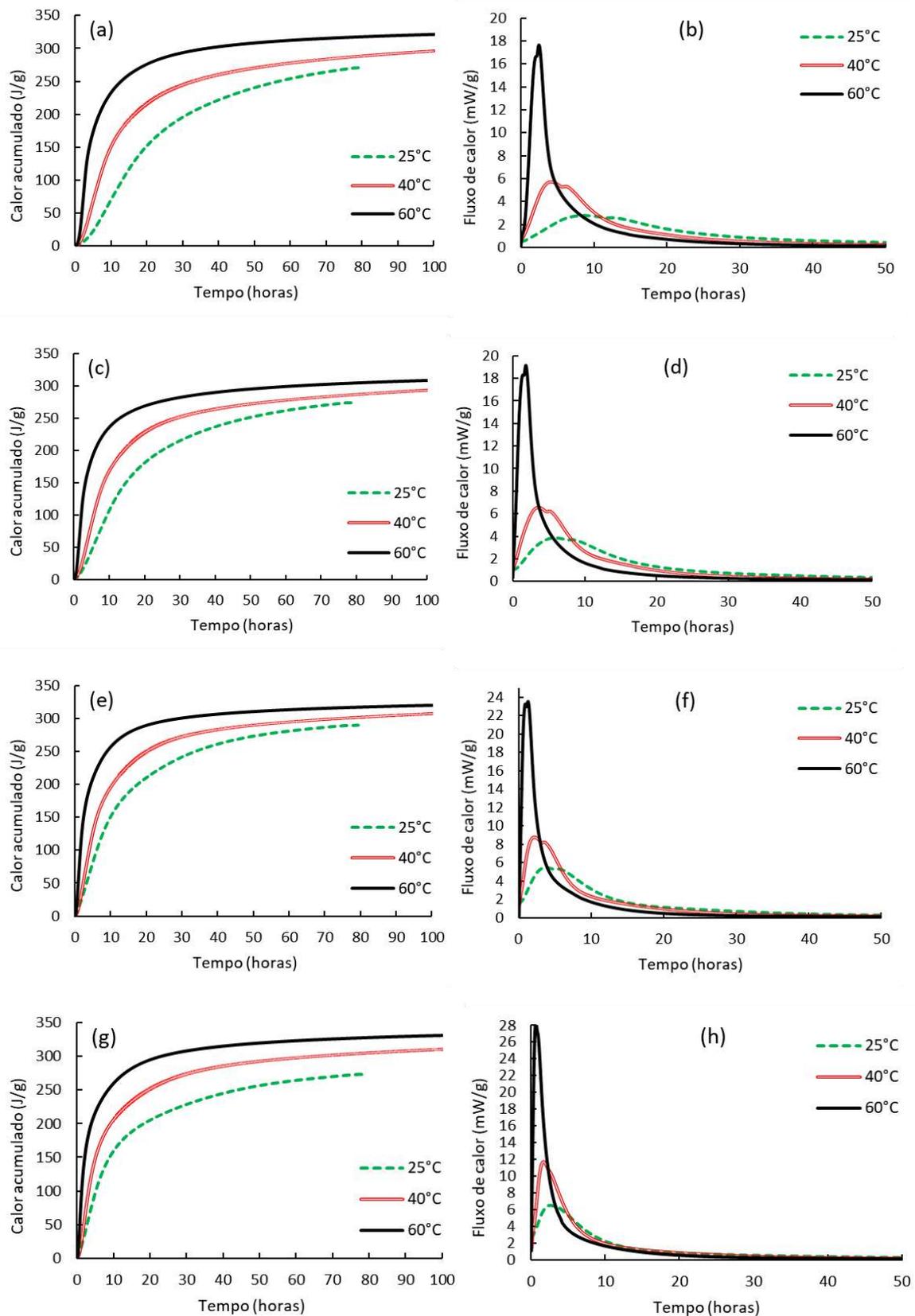


Figura 42 - Calorimetrias isotérmicas do grupo Pedrosa *et al.* (2020) em diferentes proporções de nC-S-H a) Calor acumulado da pasta de referência; b) Fluxo de calor da pasta de referência; c) Calor acumulado de 0,5% nC-S-H; d) Fluxo de calor de 0,5% nC-S-H; e) Calor acumulado de 2% nC-S-H; f) Fluxo de calor de 2% nC-S-H; g) Calor acumulado de 5% nC-S-H e h) Fluxo de calor de 5% nC-S-H, em 25, 40 e 60°C.

Para calcular o tempo equivalente, utilizou-se as curvas da calorimetria isotérmica em 25°C de cada mistura como referência e os valores de energia de ativação aparente presentes na Tabela 15. Nas curvas de fluxo de calor, optou-se por utilizar uma escala de tempo menor, para melhor observação.

As curvas de calor acumulado e fluxo de calor das calorimetrias do grupo Pedrosa et al. (2020), em escala de tempo equivalente podem ser vistas na Figura 43.

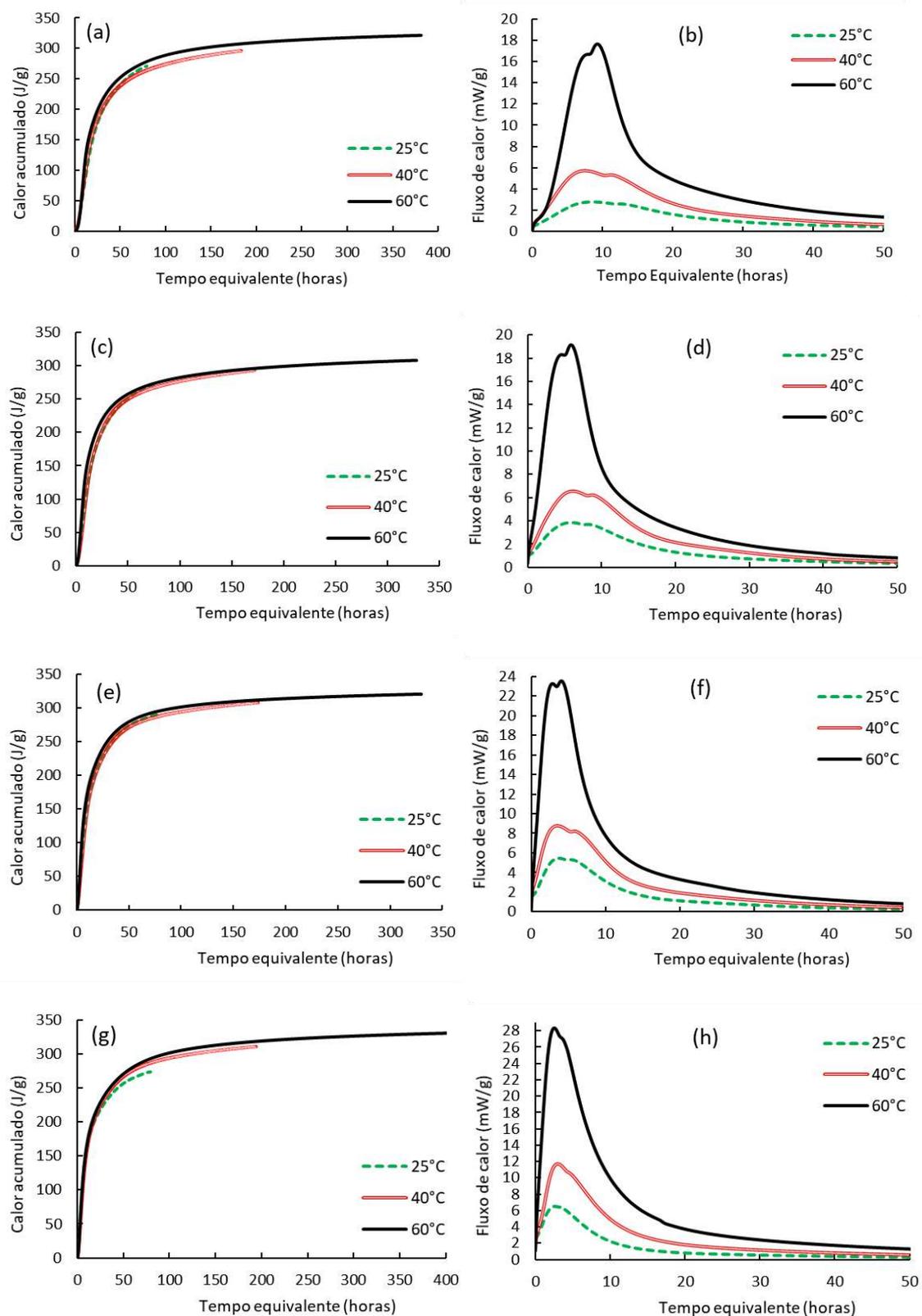


Figura 43 - Calorimetrias isotérmicas do grupo Pedrosa et al. (2020) em **tempo equivalente**, em diferentes proporções de nC-S-H b) Calor acumulado da pasta de referência; b) Fluxo de calor da pasta de referência; c) Calor acumulado de 0,5% nC-S-H; d) Fluxo de calor de 0,5% nC-S-H; e) Calor acumulado de 2% nC-S-H; f) Fluxo de calor de 2% nC-S-H; g) Calor acumulado de 5% nC-S-H e h) Fluxo de calor de 5% nC-S-H, em 25, 40 e 60°C.

Manteve-se o princípio da calorimetria anterior, começando com o ajuste dos parâmetros de hidratação à uma curva experimental e posteriormente a extrapolação dos valores até o maior valor experimental conhecido (o conjunto de parâmetros do ajuste de cada pasta se encontra no Anexo A). Para este grupo, a extrapolação de cada curva foi feita até o maior valor de calor acumulado da curva de 60°C, por ser a calorimetria de maior duração. Detalhes da comparação das curvas simuladas e curva experimental podem ser vistos na Figura 44 e Figura 45.

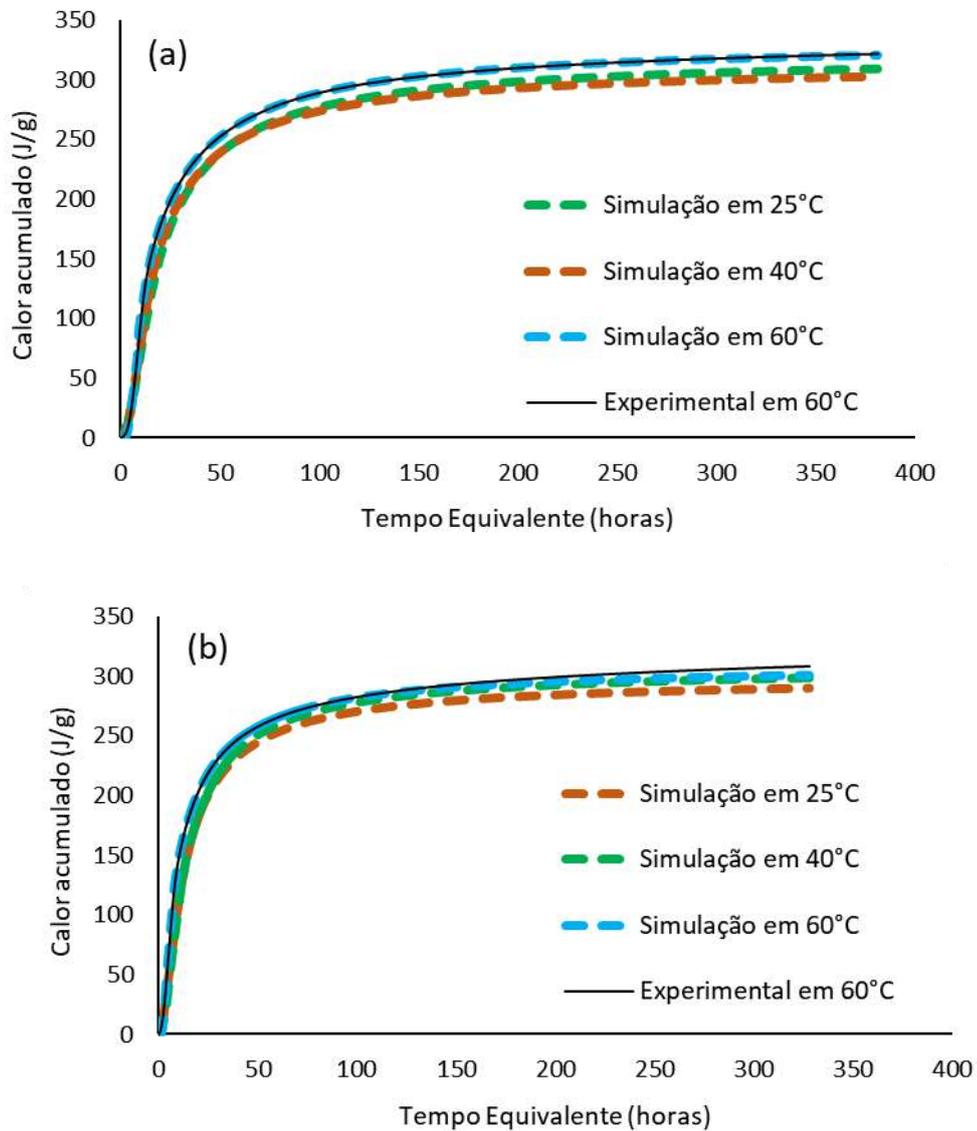


Figura 44 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas a) Referência e b) 0,5% nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).

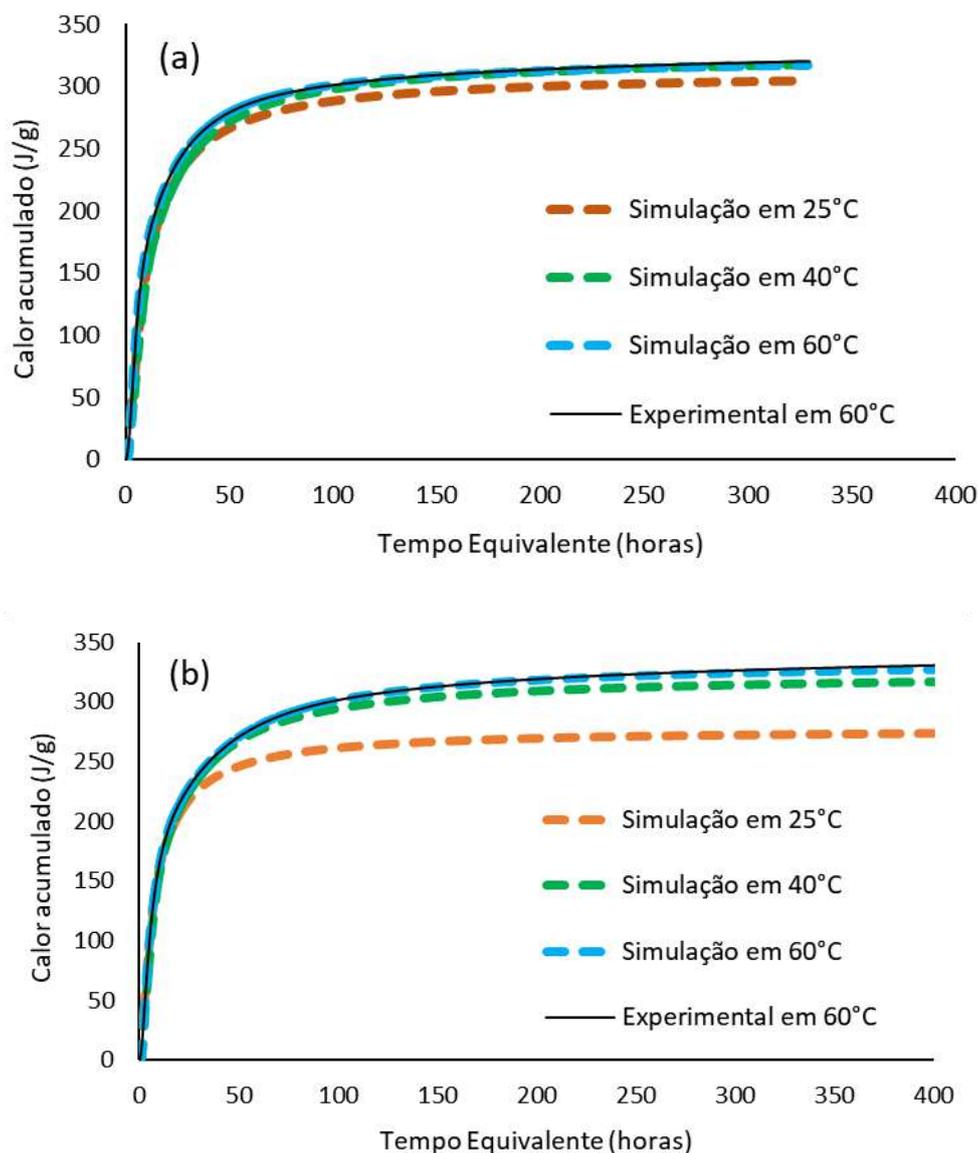


Figura 45 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas a) 2% nC-S-H e b) 5% nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).

Nota-se que o problema mencionado na seção anterior é reiterado nas simulações do grupo Pedrosa *et al.* (2020), com o modelo dos parâmetros de hidratação não conseguindo emular bem o período de transição das curvas e estabilizando antes do desejado. O formato das curvas, mesmo com o uso do tempo equivalente, aproxima-se do formato teórico de forma diferentes dependendo da temperatura de ensaio.

Na Tabela 19, tem-se os erros médios de cada uma das curvas em todas as temperaturas, com idades limite de extrapolação de 24 horas até as 350 horas totais em tempo equivalente, do ensaio em 60°C. Na Figura 46 observa-se a tendência de desempenho através dos erros percentuais entre os valores simulados de calor acumulado com o valor experimental.

Tabela 19 - Desempenho do ajuste e extrapolação das curvas do grupo Pedrosa et al. (2020).

Mistura	Temperatura (°C)	Erro Médio	Q _{100h} teórico (J/g)	Q _{100h} Experimental (J/g) em 60°C	Erro%
ref	25	0,57	308,92	321,40	3,88%
	40	0,27	302,44		5,90%
	60	0,29	320,31		0,34%
0,5%nC-S-H	25	0,82	289,82	308,12	5,94%
	40	0,34	298,48		3,13%
	60	0,32	300,71		2,41%
2%nC-S-H	25	1,75	304,50	320,09	4,87%
	40	0,49	317,45		0,82%
	60	0,37	316,91		0,99%
5%nC-S-H	25	1,51	273,81	331,14	17,31%
	40	0,47	317,07		4,25%
	60	0,42	327,38		1,13%

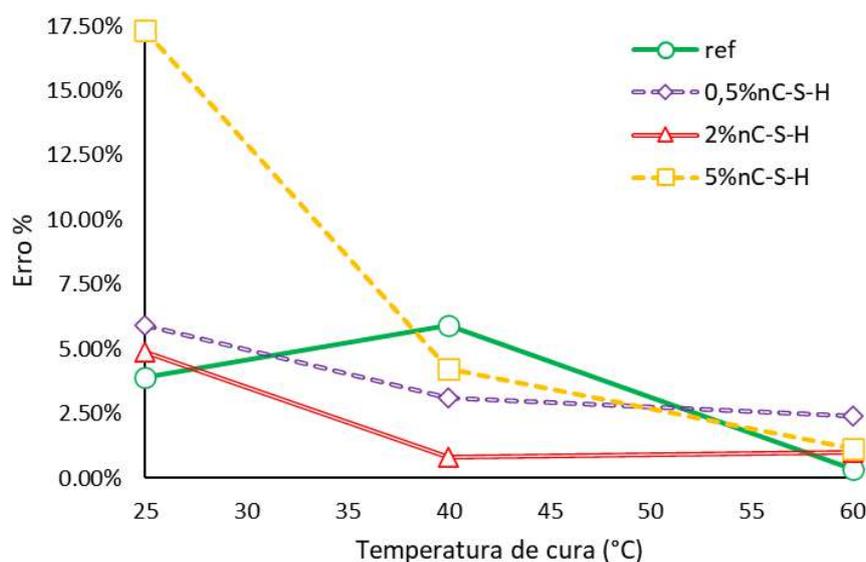


Figura 46 - Erros percentuais dos valores de calor acumulados máximo das curvas simuladas com curva experimental em função da temperatura de ensaio das pastas do grupo Pedrosa et al. (2020).

Como esperado, o desempenho de extrapolação do modelo dos parâmetros de hidratação apresenta correlação com a temperatura de cura, com menores erros em curvas calorimétricas curadas em temperaturas maiores. Apesar da diferença de comportamento entre as curvas, todos apresentaram erros percentuais em relação à valores experimentais semelhantes entre si, em sua maioria com a mesma ordem de grandeza. No entanto, a

curva curada a 25°C da pasta com adição de 5% de material nano estruturado apresentou erro percentual de 17,30%, ainda mais evidente na Figura 45. O que gerou a terceira pergunta sobre o funcionamento do modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação.

6.3.3. Resposta à pergunta 3

Para responder a terceira pergunta “Como o modelo dos parâmetros de hidratação lida com misturas mais complexas do que cimento e água?”, utilizou-se o grupo de pastas CENPES (2016-2017), descrito na Tabela 7. As curvas calorimétricas de calor acumulado e fluxo de calor podem ser observadas na Figura 47.

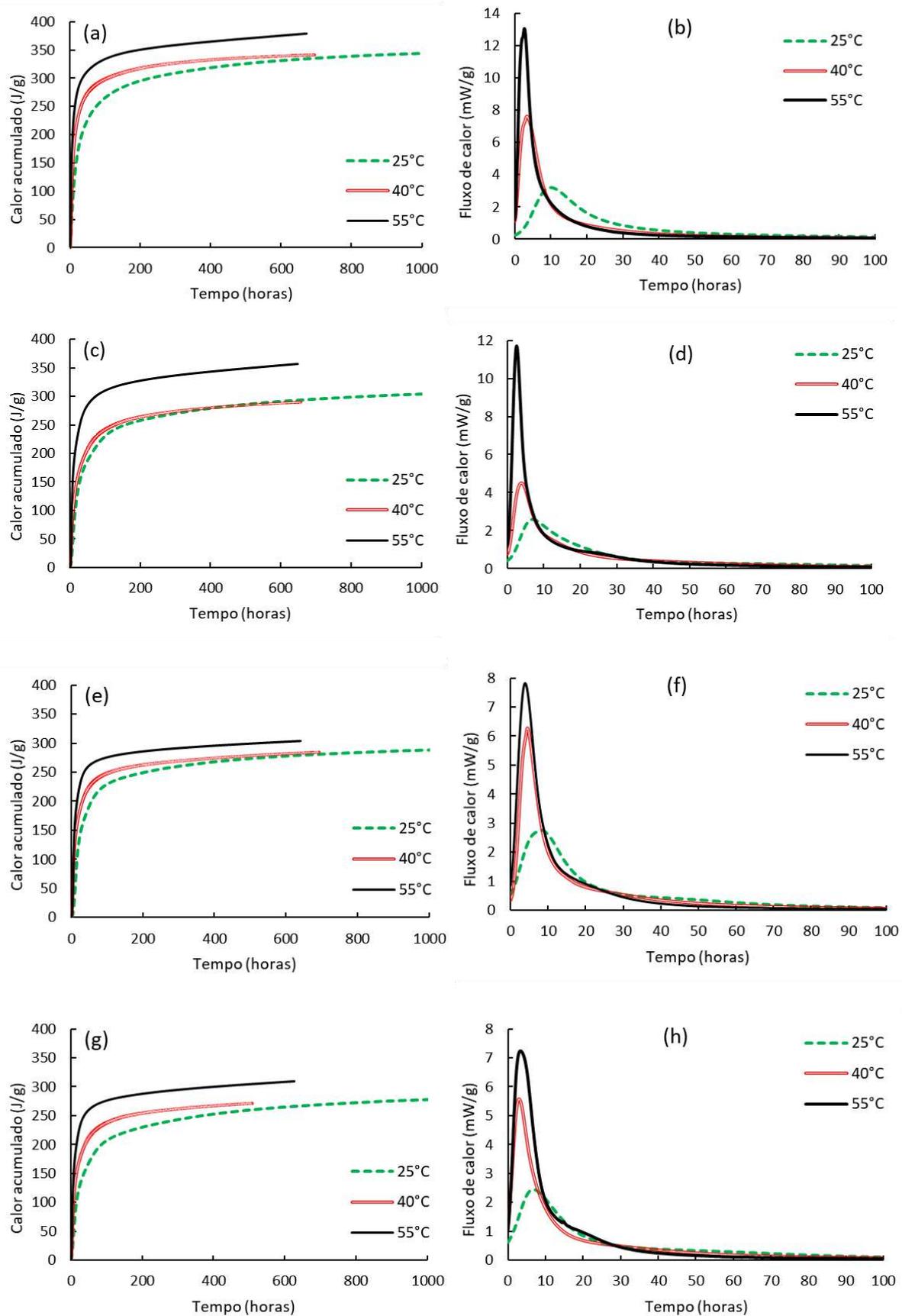


Figura 47 - Calorimetrias isotérmicas do grupo CENPES (2016-2017) sendo a) Calor acumulado de CIM1; b) Fluxo de calor de CIM1; c) Calor acumulado de CIM2; d) Fluxo de calor de CIM2; e) Calor acumulado de CIM3; f) Fluxo de calor de CIM3; g) Calor acumulado de CIM4 e h) Fluxo de calor de CIM4 em 25, 40 e 55°C.

É possível ver claramente a diferença de configuração de misturas iguais em temperaturas diferentes, com curvas mais suaves em temperaturas mais baixas, porém sem disposição usual observada nas curvas do grupo Pedrosa *et al.* (2020).

As pastas CIM2 e CIM4 apresentam uma matriz cimentícia com até seis materiais suplementares incorporados em suas misturas e as demais alguns aditivos, porém com quantidade de cimento mais próxima do comum. Devido a isso é esperado que a tendência das curvas seja menos “comportada” que uma curva simples com cimento e água.

De forma semelhante ao grupo anterior, calculou-se o tempo equivalente utilizando as curvas da calorimetria isotérmica em 25°C de cada mistura como referência e os valores de energia de ativação aparente presentes na Tabela 16. Nas curvas de fluxo de calor, optou-se novamente por utilizar uma escala de tempo menor para melhor observação.

As curvas de calor acumulado e fluxo de calor das calorimetrias do grupo CENPES (2016-2017), em escala de tempo equivalente podem ser vistas na Figura 48.

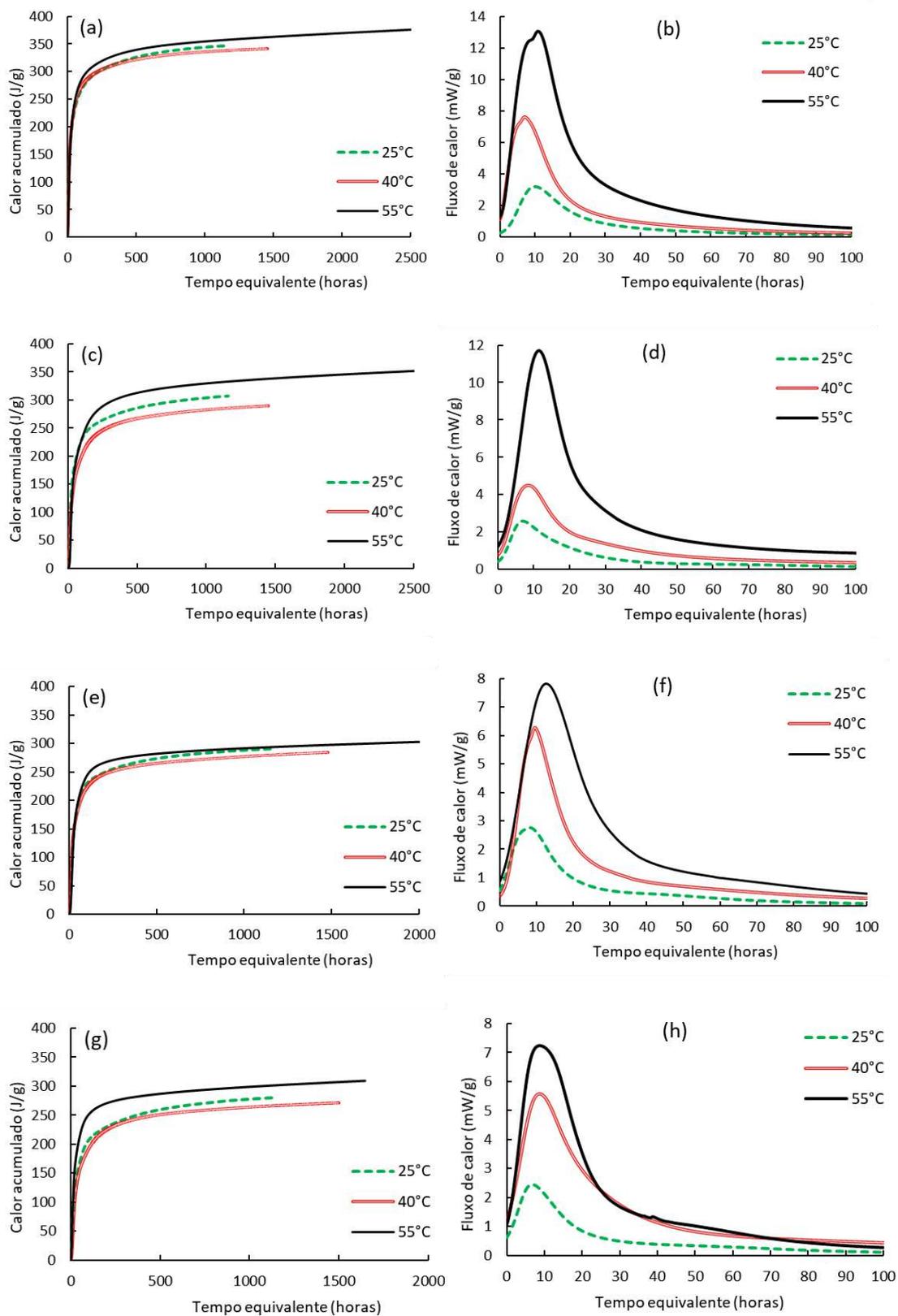


Figura 48 - Calorimetrias isotérmicas do grupo CENPES (2016-2017) em **tempo equivalente** sendo a) Calor acumulado de CIM1; b) Fluxo de calor de CIM1; c) Calor acumulado de CIM2; d) Fluxo de calor de CIM2; e) Calor acumulado de CIM3; f) Fluxo de calor de CIM3; g) Calor acumulado de CIM4 e h) Fluxo de calor de CIM4, em 25, 40 e 55°C.

Visualmente é evidente que a conversão da escala das calorimetrias do grupo CENPES (2016-2017) para tempo equivalente não se mostrou apropriada, principalmente quando comparadas às calorimetrias do grupo Pedrosa *et al.* (2020). O uso da escala nas pastas CIM2 e CIM4 se mostraram especialmente ineficazes, sem a atenuação esperada dos efeitos da termoativação.

De forma análoga ao feito com as pastas do grupo anterior, aplicou-se o modelo dos parâmetros de hidratação em fragmentos de curvas em 25, 40 e 55°C e extrapolou-se até o maior valor da curva mais longa (o conjunto de parâmetros se encontram no anexo A). No caso do grupo CENPES (2016-2017), até cerca de 2000 horas das curvas ensaiadas em 55°C. Detalhes da comparação das curvas simuladas e curva experimental podem ser vistos na Figura 49 e Figura 50.

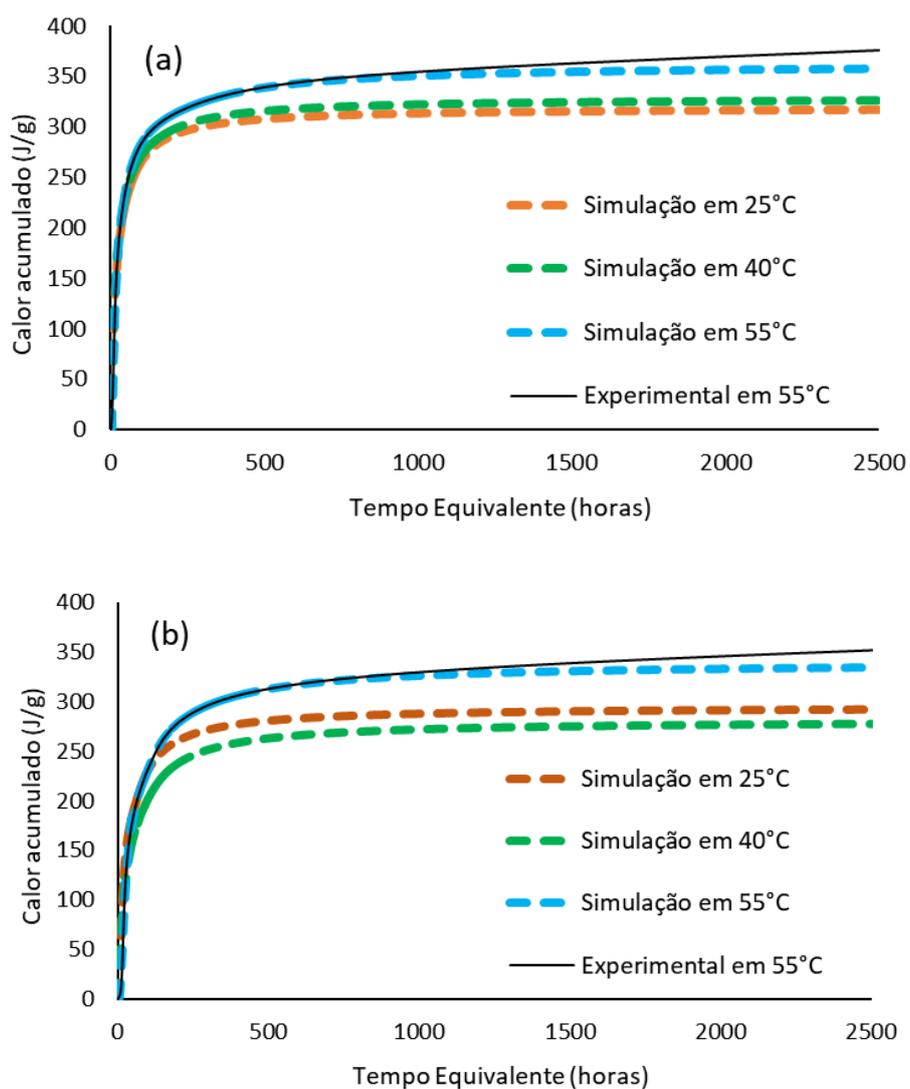


Figura 49 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas do grupo CENPES (2016-2017) a) CIM1 e b) CIM2.

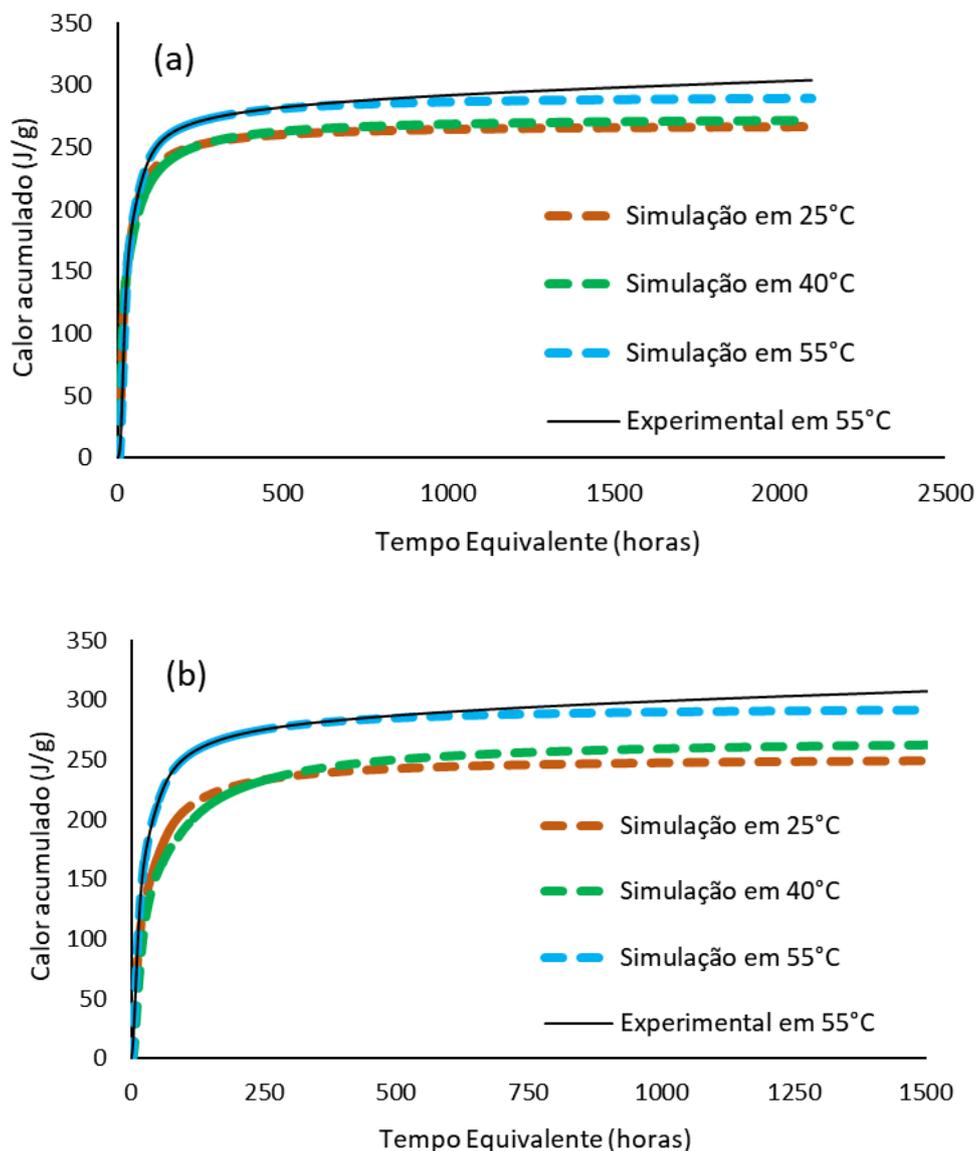


Figura 50 - Comparação de curvas simuladas e curva experimental das pastas do grupo CENPES (2016-2017) a) CIM3 e b) CIM4.

Nota-se que o problema mencionado nas seções anteriores (estabilização prematura das curvas simuladas e correlação com a temperatura do ensaio) se repetem nas simulações do grupo CENPES (2016-2017).

Na Tabela 20, tem-se os erros médios de cada uma das curvas em todas as temperaturas, com idades limite de extrapolação de 100 horas até cerca de 2000 horas totais em tempo equivalente, do ensaio em 55°C. Na Figura 51 observa-se a tendência de desempenho através dos erros percentuais entre os valores simulados de calor acumulado com o valor experimental.

Tabela 20 - Desempenho do ajuste e extrapolação das curvas do grupo CENPES (2016-2017).

Mistura	Temperatura (°C)	Erro Médio	Q _{máx} teórico (J/g)	Q _{máx} Experimental em 55°C (J/g)	Erro%
CIM1	25	1,87	316,90	379,04	16,39%
	40	0,42	326,14		13,96%
	55	0,83	358,14		5,51%
CIM2	25	0,33	292,56	356,83	18,01%
	40	0,37	278,12		22,06%
	55	5,95	335,31		6,03%
CIM3	25	0,34	266,40	303,80	12,31%
	40	0,43	271,42		10,66%
	55	0,84	289,21		4,80%
CIM4	25	0,57	249,24	309,33	19,42%
	40	0,20	263,81		14,72%
	55	1,18	291,80		5,67%

Os valores de erro médio continuaram a seguir as mesmas ordens de grandeza do primeiro grupo. No entanto, houve diferenças na correlação com a temperatura do ensaio visto que, os valores de erros das curvas teóricas de 40°C geraram erros próximos ou maiores que os erros em 25°C (Figura 51). Além disso, nota-se que os maiores erros ocorrem nas misturas CIM2 e CIM4.

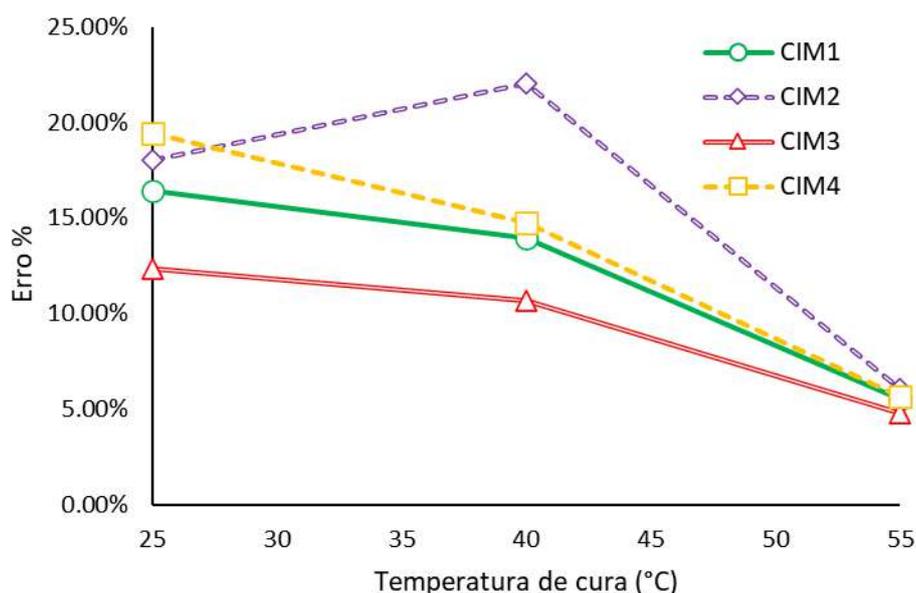


Figura 51 - Erros percentuais dos valores de calor acumulados máximo das curvas simuladas com curva experimental em função da temperatura de ensaio das pastas do grupo CENPES (2016-2017).

6.3.4. Conclusões sobre a validação do modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação.

Alguns autores mencionam que o modelo dos parâmetros de hidratação não é robusto o suficiente para lidar com misturas muito complexas, que fujam da trajetória típica de hidratação de misturas cimentantes mais simples (Folliard e Schindler, 2003). Como visto, as curvas ajustadas do grupo CENPES (2016-2017) não emulam as irregularidades das pastas, e apresentam trajetórias mais comportadas do que suas equivalentes experimentais.

As curvas do grupo Pedrosa *et al.* (2020), estão bem mais próximas da composição usual de calorimetrias isotérmicas do que as curvas do grupo CENPES (2016-2017). Nota-se também que as curvas do grupo Pedrosa *et al.* (2020) apresentam bem menos inflexões do que as curvas do grupo CENPES (2016-2017), justamente por não ter influência química na hidratação.

Quanto aos erros em relação ao calor acumulado máximo, houve uma grande diferença de desempenho entre os dois grupos de pastas, com valores significativamente menores no grupo Pedrosa *et al.* (2020). Sendo os resultados mais discrepantes do banco de dados referentes a pasta com 5% de adição de nC-S-H, reafirmando a redução de desempenho do modelo dos parâmetros de hidratação com misturas mais complexas.

Apesar de não ser o uso mais comum do modelo de parâmetros de hidratação, a utilização do mesmo como ferramenta de extrapolação é viável com algumas ressalvas.

Observou-se que a equação não compreende o estágio de transição, fazendo com que o ajuste nesta região se torne menos eficiente. Uma metodologia foi proposta para identificação do ponto de inflexão das curvas.

Além disso, existe uma correlação entre a eficiência da extrapolação e a temperatura de cura, justamente devido a essa dependência do formato da curva para se encaixar na modelagem. O uso da escala de tempo equivalente abrandava tais dificuldades como mostrado no grupo Pedrosa *et al.* (2020), e como pode ser observado nos conjuntos de parâmetros de ajuste no Anexo A. Porém o modelo de tempo equivalente se mostrou ineficiente em matrizes muito complexas, nas quais a composição altera tanto a cinética, quanto a energia de ativação aparente.

Conclui-se com esse estudo de validação do modelo dos parâmetros de hidratação como ferramenta de extrapolação, que o uso do mesmo se mostrou mais indicado em

calorimetrias isotérmicas em matrizes que não fujam da composição usual de pastas de cimento.

6.3.5. Aplicação do modelo dos parâmetros de hidratação em calorimetrias da campanha experimental

Devido ao desempenho médio com erros altos obtidos em curvas curadas em temperaturas mais baixas (25°C) mostradas na seção anterior (6.3.4), optou-se por trabalhar com as curvas de calor acumulado de cada pasta em 55°C, as quais tem duração de cerca de 40 horas de duração (cerca de 200 horas em tempo equivalente). As curvas calorimétricas de calor acumulado das seis pastas da campanha experimental (detalhadas na Tabela 9) se encontram na Figura 52 e Figura 53.

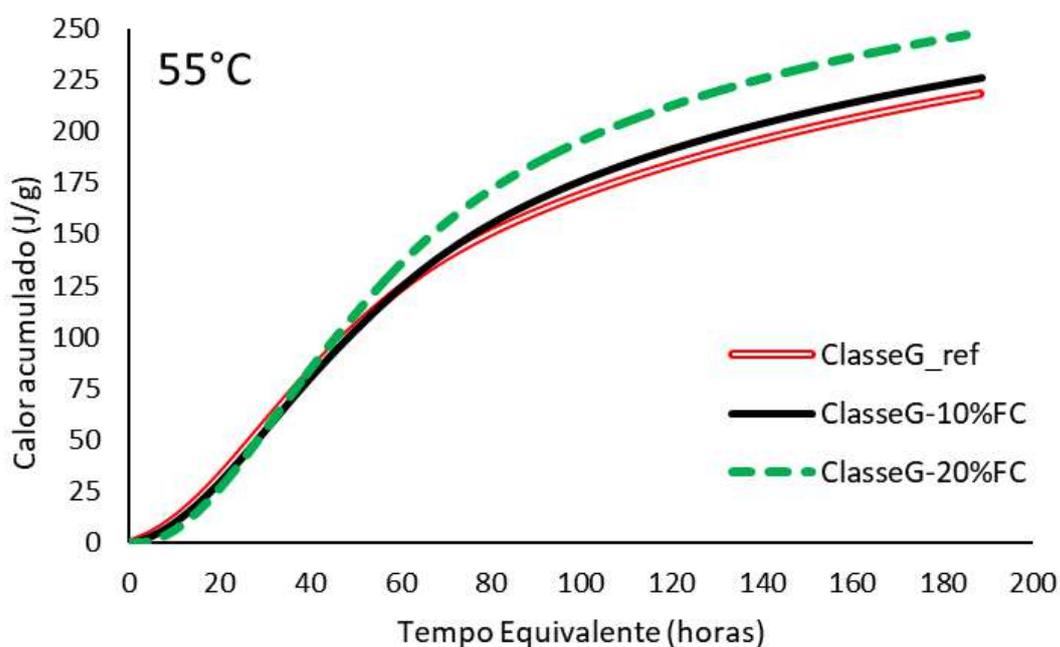


Figura 52 - Curvas de calor acumulado das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento classe G.

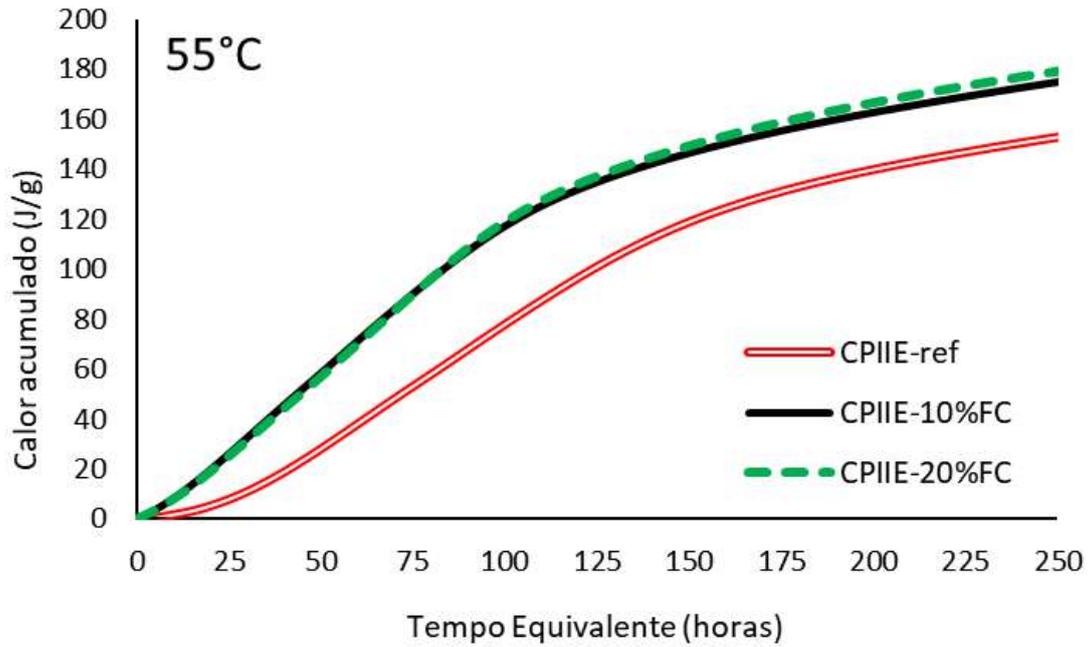


Figura 53 - Curvas de calor acumulado das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento CPIIE-E.

O modelo dos parâmetros de hidratação foi aplicado na mesma sequência descrita na seção 4.3. Primeiramente houve a segmentação (utilizou-se 10 trechos), logo depois o ajuste dos três parâmetros ($\alpha_u H_u$, τ e β) foi realizado para cada trecho e medido o erro médio entre a curva experimental e a curva calculada. O conjunto de parâmetros utilizados no ajuste podem ser observados na Tabela 21 e na Tabela 22.

Tabela 21 - Conjunto de parâmetros de ajuste das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento classe G.

Pasta	Parâmetros de hidratação		
	αuHu	τ	β
ClasseG-ref	150,49	5,40	5,40
	219,98	6,33	6,33
	273,05	6,87	6,97
	275,55	7,08	6,80
	267,89	7,90	5,83
	274,86	6,24	7,78
	283,96	7,30	7,16
	292,05	7,58	7,39
	298,26	7,60	7,78
	302,56	7,25	8,49
ClasseG-10%FC	150,54	5,55	5,56
	229,99	6,55	6,55
	296,44	7,54	6,99
	303,79	7,34	7,32
	290,88	6,19	8,14
	290,69	8,35	6,02
	295,35	6,31	8,27
	300,61	6,73	8,12
	304,79	8,18	6,95
	307,48	7,53	7,75
ClasseG-20%FC	153,26	5,94	5,94
	294,29	7,12	7,11
	352,95	7,59	7,61
	351,35	6,92	8,27
	330,45	8,03	6,54
	323,33	7,05	7,16
	322,49	7,61	6,59
	323,84	7,85	6,46
	325,75	6,69	7,72
	327,73	8,39	6,27

Tabela 22 - Conjunto de parâmetros de ajuste das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento CPII-E.

Pasta	Parâmetros de hidratação		
	αH_u	τ	β
CPIIE-ref	150,77	9,30	8,76
	201,29	10,67	9,36
	281,84	11,89	10,80
	255,76	11,40	10,08
	220,18	9,12	9,92
	217,74	10,33	8,55
	226,20	10,17	9,63
	239,55	10,80	10,59
	251,16	11,15	11,63
	256,48	11,65	11,79
CPIIE-10%FC	150,01	6,14	7,19
	195,49	9,08	6,62
	259,15	8,91	8,90
	224,34	7,05	9,01
	221,67	7,43	8,35
	227,15	8,10	8,21
	236,25	8,59	8,73
	248,62	10,48	8,39
	262,05	12,02	8,57
	271,97	11,56	9,96
CPIIE-20%FC	150,00	6,28	7,22
	202,95	9,11	6,96
	275,20	9,34	9,00
	229,08	7,54	8,53
	229,94	8,01	8,11
	235,39	8,75	7,92
	241,79	9,53	7,89
	248,60	10,73	7,67
	256,42	11,20	8,16
	269,59	11,77	8,74

Por último, os valores de tempo foram extrapolados até 10000 horas (visto ser valor muito mais alto do que as aferições de evolução de calor costumam durar, sendo mais próximo do valor teórico de grau de hidratação máximo) ou até que o critério de parada fosse satisfeito (quando o valor de calor acumulado não mudasse em relação ao

anterior com precisão de 3 casas decimais). Na Figura 54 e na Figura 55 tem-se as curvas extrapoladas de cada grupo de pastas da campanha experimental.

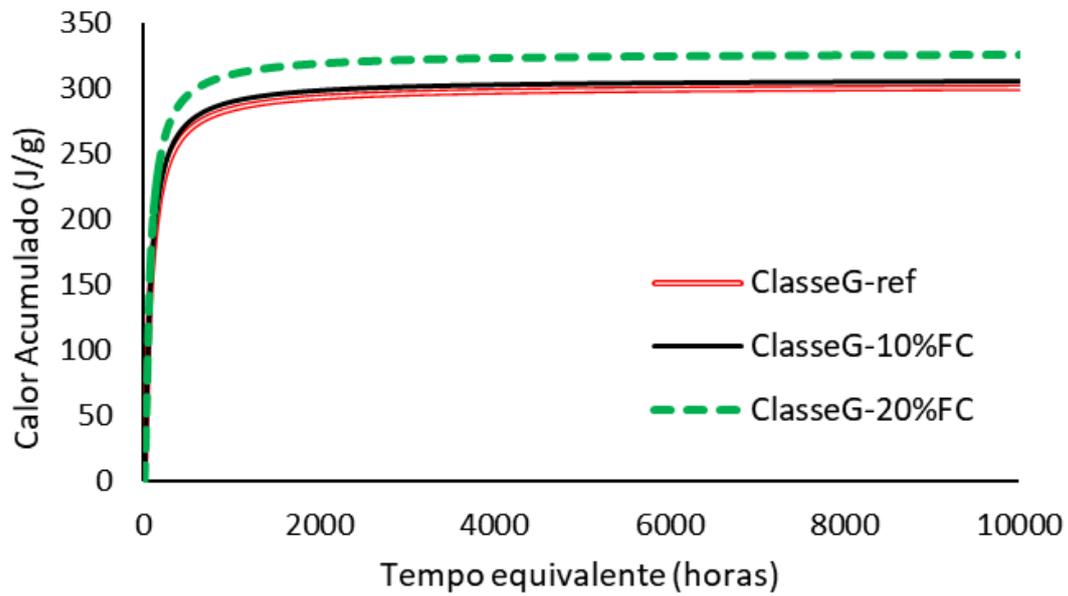


Figura 54 - Curvas de calor acumulado extrapoladas das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento classe G.

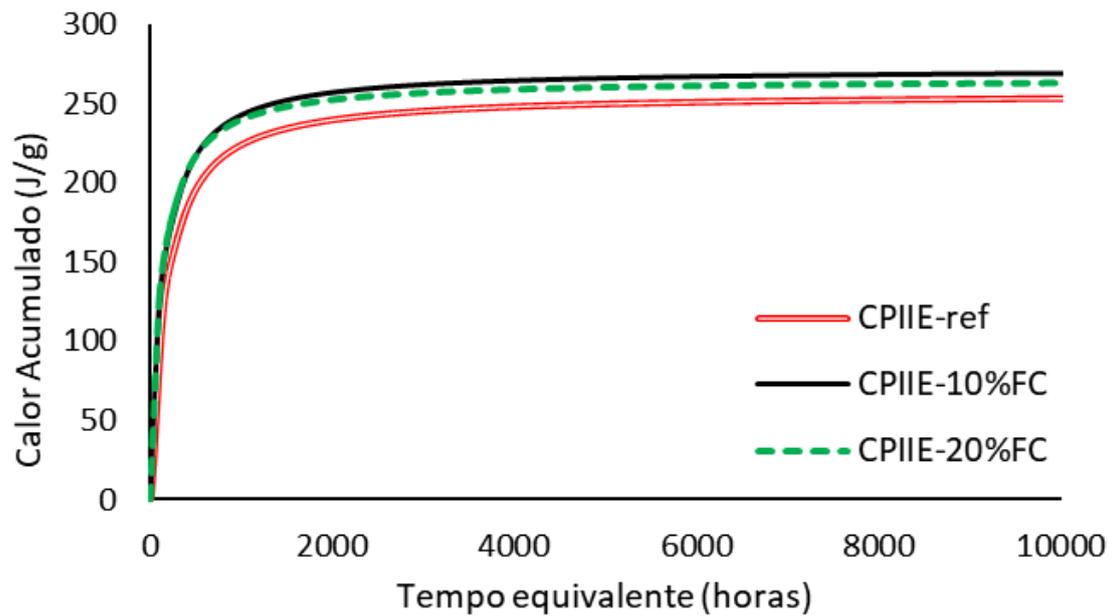


Figura 55 - Curvas de calor acumulado extrapoladas das pastas da campanha experimental confeccionadas com cimento CII-E.

Na Tabela 23, encontram-se os erros médios entre as curvas experimentais e ajustadas e o calor acumulado proveniente da extrapolação.

Tabela 23 - Erros médios e valores de calor acumulado das curvas das pastas extrapoladas da campanha experimental.

Mistura	Erro Médio	Calor acumulado extrapolado (J/g)
ClasseG-ref	0,90	302,33
ClasseG-10%FC	0,73	307,01
ClasseG-20%FC	0,17	327,57
CPIIE-ref	0,30	255,32
CPIIE-10%FC	1,69	271,69
CPIIE-20%FC	1,67	264,91

Para a entrada da próxima etapa de modelagem, foi estabelecido como Q_{max} os valores encontrados na extrapolação das curvas de cada uma das pastas da campanha experimental.

6.4. Homogeneização das propriedades térmicas individuais

A homogeneização dos valores de calor específico tem como objetivo estimar o valor de calor específico de uma mistura, a partir dos valores individuais de seus constituintes. O método utilizado foi a regra das misturas, proposto (para aplicações em sistemas cimentícios) por Bentz e Peltz (2008), como mencionado na seção 4.4 desta dissertação.

Para os microconcretos teóricos, utilizou-se as frações em massa presentes na Tabela 10 juntamente com os valores individuais de calor específico da Tabela 14. Um exemplo do cálculo feito para cada mistura pode ser visto nas equações abaixo, para a mistura ClasseG-ref,

$$C_{\text{classeG-ref}}^{\text{ef}} = m_{\text{pasta}} C_{\text{pasta}} + m_{\text{areia}} C_{\text{areia}}$$

$$C_{\text{classeG-ref}}^{\text{ef}} = \frac{(m_{\text{cimento}} + m_{\text{água}})}{m_{\text{total}}} C_{\text{pasta}} + \frac{m_{\text{areia}}}{m_{\text{total}}} C_{\text{areia}}$$

$$C_{\text{classeG-ref}}^{\text{ef}} = \frac{(1+0,44)}{4,19} C_{\text{pasta}} + \frac{2,75}{4,19} C_{\text{areia}}$$

$$C_{\text{classeG-ref}}^{\text{ef}} = 0,344 \cdot 2,43 + 0,656 \cdot 0,333$$

$$C_{\text{classeG-ref}}^{\text{ef}} = 1,054 \quad (45)$$

Ressalta-se que o autor utiliza valores de cimento fresco (até 90 minutos) para realizar as homogeneizações. Como mencionado na seção 4.3, os valores de calor específico de pastas muito sensíveis em relação ao tempo de medição, sendo necessário atentar para a idade da pasta em análise (detalhes no Anexo B).

Os valores de calor específico efetivo para cada microconcreto teórico, podem ser observados na Tabela 24.

Tabela 24 - Calor específico efetivo de cada microconcreto.

Misturas	C_{ef} (J/g·K)
ClasseG-ref	1,05
ClasseG-10%FC	1,00
ClasseG-%FC	0,94
CPIIE-ref	0,89
CPIIE-10%FC	0,94
CPIIE-20%FC	0,85

Sabendo que o valor do calor específico da água é igual a $4,181 \text{ J/g} \cdot \text{K}$, é possível estimar o valor do calor específico individual do cimento, apenas subtraindo tal valor do total da pasta. Assim, foram calculados os valores de calor específicos para os concretos convencionais de Moita (2019), os quais apresentam diferentes valores de a/c.

O mesmo procedimento da Equação 45 foi aplicado nos concreto convencionais de Moita (2019). Os valores utilizados se encontram na Tabela 25.

Tabela 25 - Frações em massa, valores de calor específico individuais de cada componente e valor efetivo do concreto de Moita (2019).

Componentes	m/m _{total}	C ϵ (J/g·K)	C ϵ^{ef} (J/g·K)
cimento CP II-E	1,00	0,80	0,71
Água	0,38	4,18	
Areia	1,10	0,33	
Brita	2,47	0,31	

6.5. Validação do modelo de previsão de elevação de temperatura adiabática.

Como visto na seção anterior, as informações necessárias para essa etapa da modelagem são a energia de ativação aparente (Ea), o calor acumulado máximo (Q_{max}), fluxo de calor (dq/dt), calor específico homogeneizado (C_{ef}) e a curva de afinidade química por grau de hidratação ($\tilde{A}-\alpha$).

As curvas *full*-adiabáticas do banco de dados do grupo Moita (2019) possuem matriz cimentícia composta por cimento CP II-E, porém em diferentes proporções de água e cimento ($a/c=0,38$), logo o valor de energia de ativação e os dados de calorimetria da pasta CPIIE-ref serão utilizados como aproximações para calcular a curva de afinidade química por grau de hidratação, a qual é a entrada do algoritmo. Para calcular o grau de hidratação, utilizou-se da curva extrapolada da pasta referente (CPIIE-ref) os valores de calor acumulado e fluxo de calor.

As curvas adiabáticas dos concretos convencionais do grupo Moita (2019) foram realizadas em cinco temperaturas iniciais diferentes (15,1, 17,7, 21,8, 24,4 e 25 °C) e com durações variadas. As curvas de elevação adiabática de temperatura do grupo Moita (2019) podem ser observadas na Figura 56.

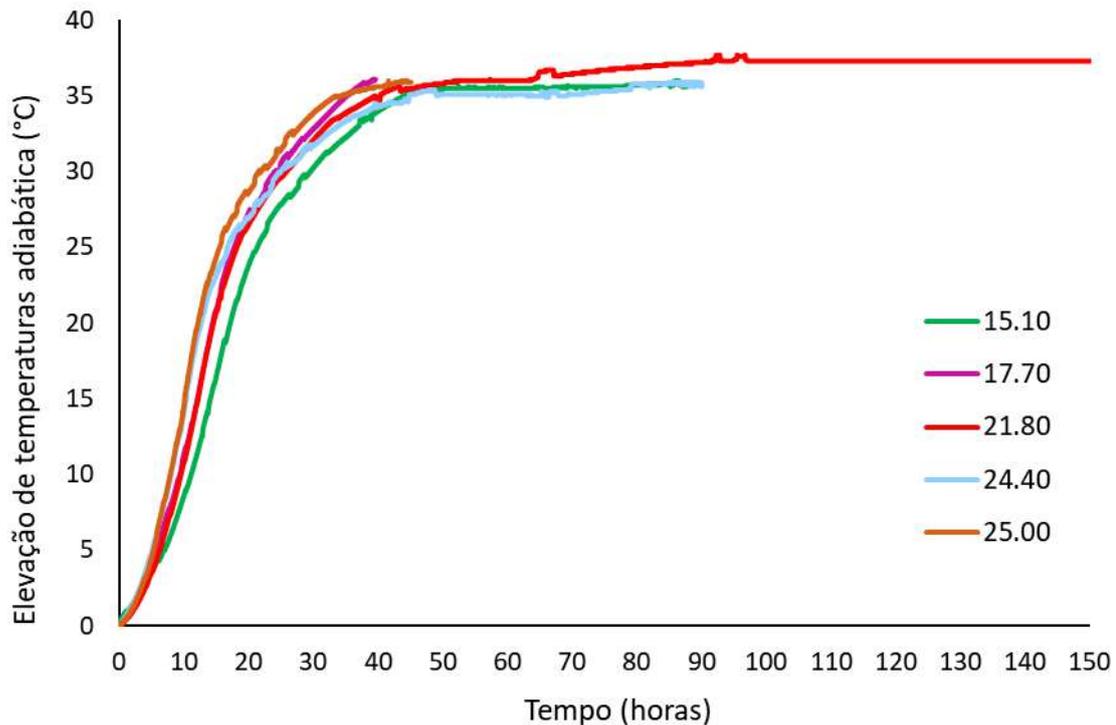


Figura 56 - Curvas de elevação adiabática de temperatura dos concretos convencionais de Moita (2019).

De forma rigorosa, o valor de energia de ativação aparente utilizada para calcular a curva de afinidade química por grau de hidratação, deveria ser o mesmo a entrar no algoritmo de simulação. No entanto notou-se que Ea/R é o parâmetro mais sensível do processo iterativo, sendo responsável pela velocidade da evolução de temperatura, até chegar na elevação máxima definida por Q_{max} e C_{ef} . Desse modo, considerando as incertezas, fez-se então uma estimativa do valor da energia de ativação aparente para validação do modelo, observando qual valor se adequava mais às tendências das curvas. Quanto ao valor de calor acumulado máximo, fez-se uma estimativa considerando o valor calculado do calor específico efetivo (Tabela 25) e os valores de elevação adiabática das curvas do banco de dados (cerca de 37°C). Os valores utilizados se encontram na Tabela 26.

Tabela 26 - Parâmetros utilizados como entrada para simulação dos concretos convencionais de Moita (2019).

Parâmetros	
Energia de ativação (K)	4725
Calor específico efetivo (J/g·K)	0,71
Calor acumulado máximo (J/g)	220,15

Utilizando a metodologia explicitada na seção 4.4 e os parâmetros citados acima, obteve-se as curvas abaixo para cada temperatura inicial (Figura 57-Figura 61).

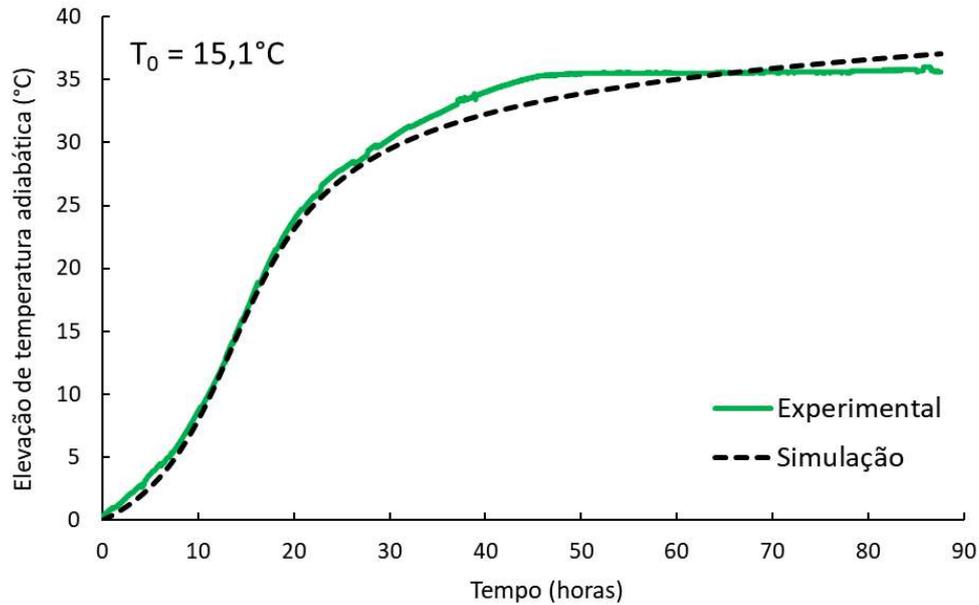


Figura 57 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de $15,1^\circ\text{C}$

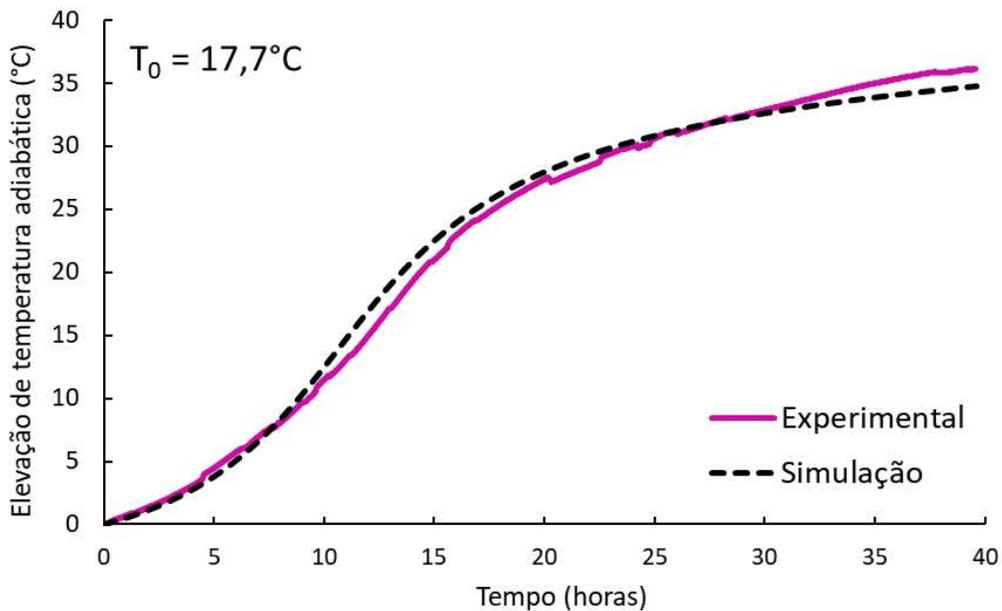


Figura 58 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de $17,7^\circ\text{C}$.

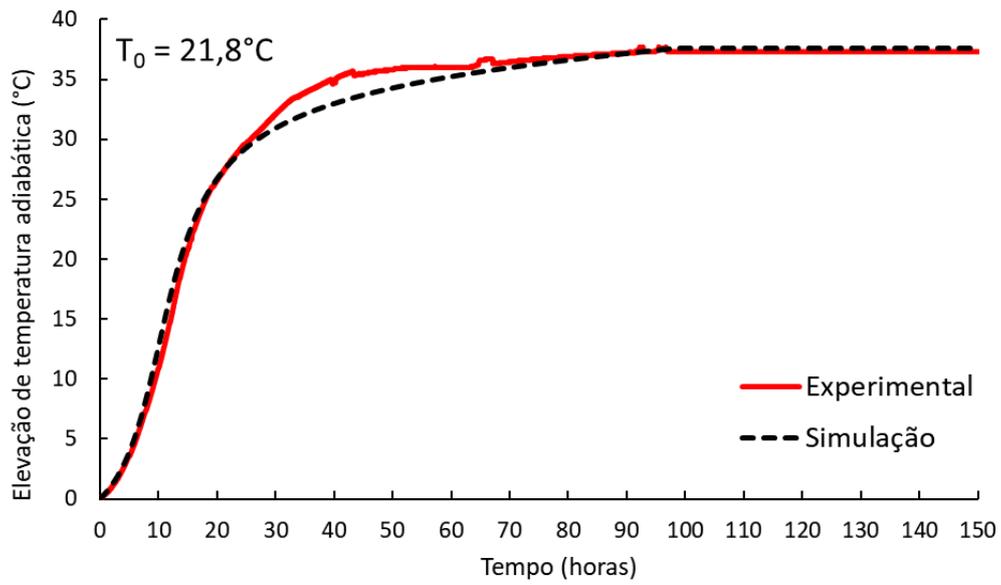


Figura 59 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de $21,8^\circ\text{C}$.

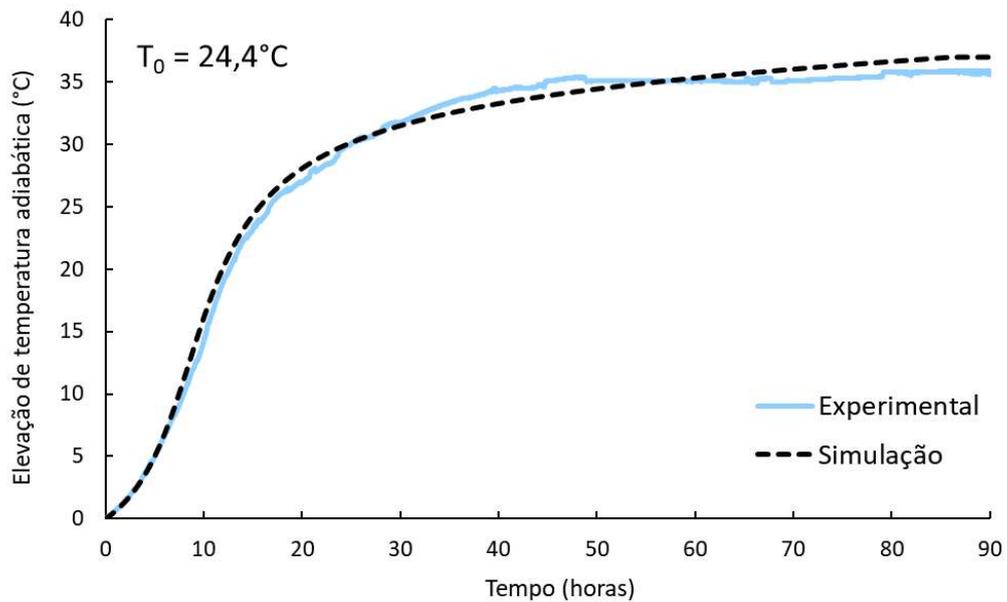


Figura 60 - Comparação entre curvas adiabáticas experimentais e simuladas para temperaturas iniciais de $24,4^\circ\text{C}$.

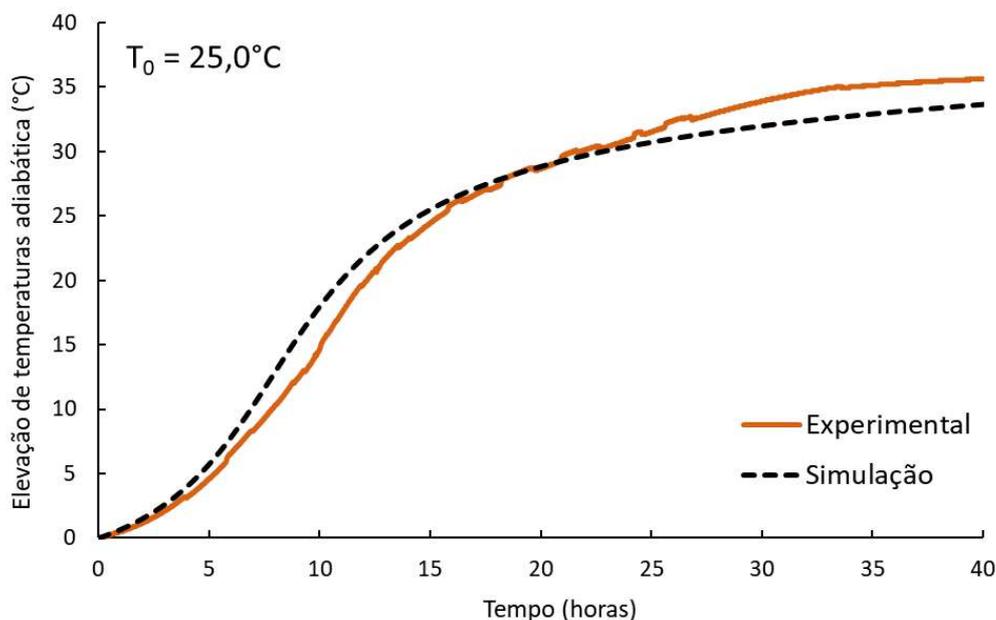


Figura 61 - Comparação entre a curva adiabática experimental e simulada para temperatura inicial de 25°C.

Para calcular o erro médio quadrático entre as curvas experimentais e curvas calculadas, o incremento de tempo no algoritmo foi o mesmo do ensaio com critério de parada igual ao tempo máximo de calorimetria, não necessariamente atingindo a elevação calculada a partir de Q_{\max} e C_{ef} . Na Tabela 27 tem-se os erros médios quadráticos entre as curvas experimentais e curvas calculadas.

Tabela 27 – Duração e erro médio entre as curvas experimentais e simuladas de cada curva de elevação adiabática dos concretos convencionais de Moita (2019).

Temperatura inicial (°C)	Duração (horas)	Erro Médio
15,1	87,60	1,04
17,7	39,60	0,90
21,8	150,00	0,79
24,4	90,00	0,73
25,0	45,00	2,81

Como dito, a variável que controla a velocidade da curva teórica é a energia de ativação. Fazendo simulações com diferentes Ea/R percebeu-se que valores altos resultam em evoluções de temperatura mais lentas, chegando à elevação adiabática máxima calculada em períodos muito maiores do que o esperado.

Na Figura 62 tem-se a simulação da curva de elevação adiabática de maior duração ($T_0 = 21,8^\circ\text{C}$), com diferentes valores de Ea/R .

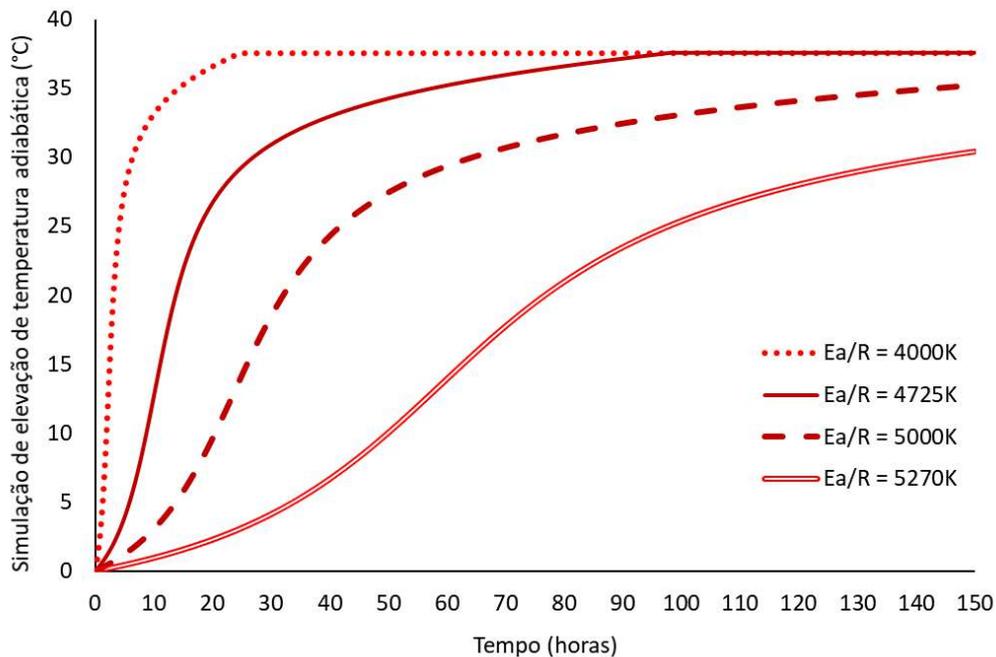


Figura 62 - Comparação entre curvas simuladas com diferentes valores de Energia de ativação aparente.

Percebe-se que o comportamento das curvas muda radicalmente quando o valor de Ea/R é variado. Utilizando 5000 K, a curva apresenta uma evolução muito mais lenta do que o esperado para cimento CII-E, sem indícios de estabilização. Foi testado também o valor referente às pastas da campanha experimental CPIIE-ref ($Ea/R = 5270K$), visto ser a matriz mais parecida com os concretos convencionais e ter fornecido a curva de afinidade química por grau de hidratação. A utilização de um valor experimental vindo de uma matriz análoga resultou também em uma simulação ainda mais lenta do que o esperado.

Ao diminuir ainda mais o valor, dessa vez para 4000 K, nota-se o padrão de estabilização de temperatura a 20 horas do começo do ensaio, muito mais rápido do que concretos convencionais costumam apresentar. Ao utilizar o valor de Ea/R considerado mais apropriado em comparação à velocidade de evolução das curvas, $Ea/R = 4725$, repara-se que apesar do bom ajuste, a curva estabilizou de forma brusca ao atingir o ΔT calculado em cerca de 100 horas.

O cálculo de calor específico efetivo C_{ef} se mostrou eficiente, visto ser um parâmetro ligado ao tamanho da elevação adiabática, a qual resultou em curvas

semelhantes em amplitude às curvas experimentais, além de se mostrar coerente com valores de calor específico de concretos presentes na literatura.

6.6. Aplicação do modelo de previsão de elevação de temperatura adiabática em microconcretos teóricos.

O modelo de previsão de temperatura foi aplicado nos microconcretos teóricos com temperaturas iniciais e duração de simulação de ensaio fixas. Como mencionado na seção 5.7, não é usual fazer ensaios de misturas de cimento e água em condições adiabáticas, por isso foi adicionado à homogeneização uma camada de agregado miúdo natural, de modo a simular a elevação de microconcretos teóricos. As frações em massa para os microconcretos teóricos foram baseadas na dosagem de um banco de dados de ensaios semi-adiabáticos, de acordo com a ASTM C109M (2002).

Utilizou-se os parâmetros já mencionados nas etapas anteriores da modelagem (E_a , Q_{max} , dq/dt) provenientes do cálculo de energia de ativação aparente e calorimetria isotérmica extrapolada, para calcular a curva de afinidade química por grau de hidratação. Nas Figura 63 e Figura 64 observa-se as curvas de afinidade química em função do grau de hidratação das pastas da campanha experimental.

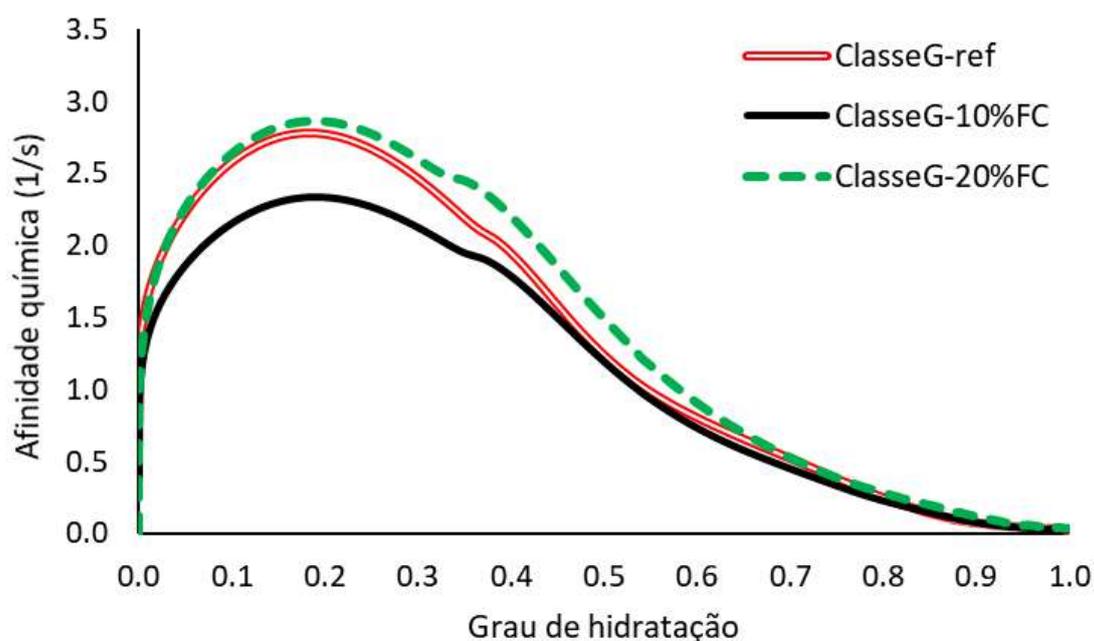


Figura 63 - Curva de afinidade química em função do grau de hidratação das pastas confeccionadas com cimento classe G.

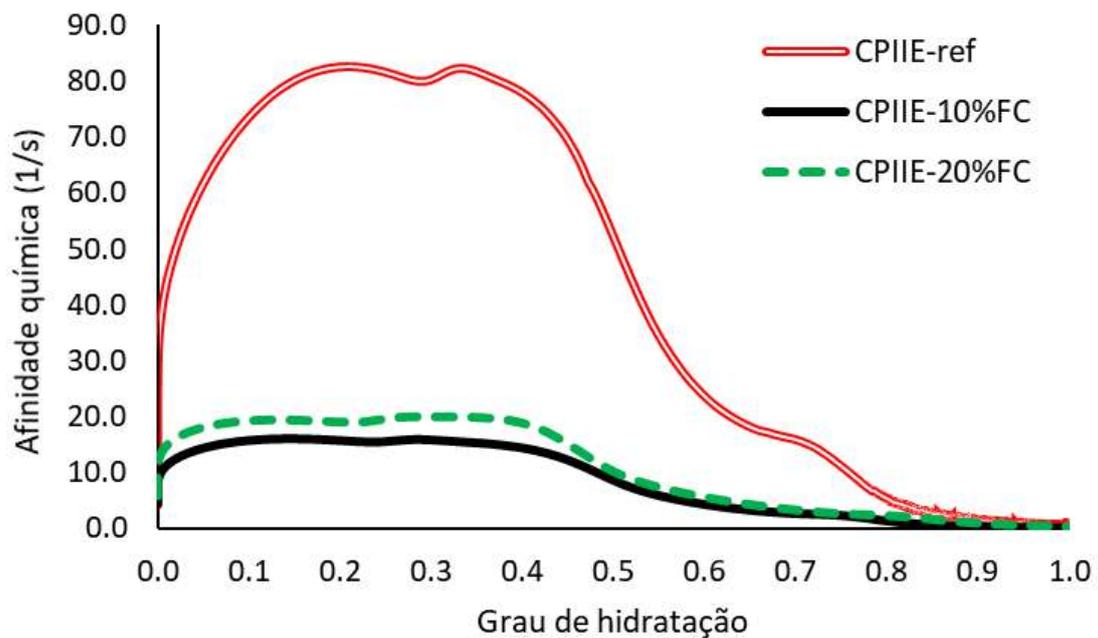


Figura 64 - Curva de afinidade química em função do grau de hidratação das pastas confeccionadas com cimento CII-E.

Utilizando os valores acima em conjunto com os valores de calor específico efetivo (C_{ef}) referente a cada uma das misturas (Tabela 24). A temperatura inicial foi fixada em 25°C e as simulações de ensaio foram de 200 horas cada uma.

As curvas resultantes da predição de elevação adiabática de temperatura a partir de calorimetrias isotérmicas e caracterização térmica se encontram na Figura 65 e na Figura 66.

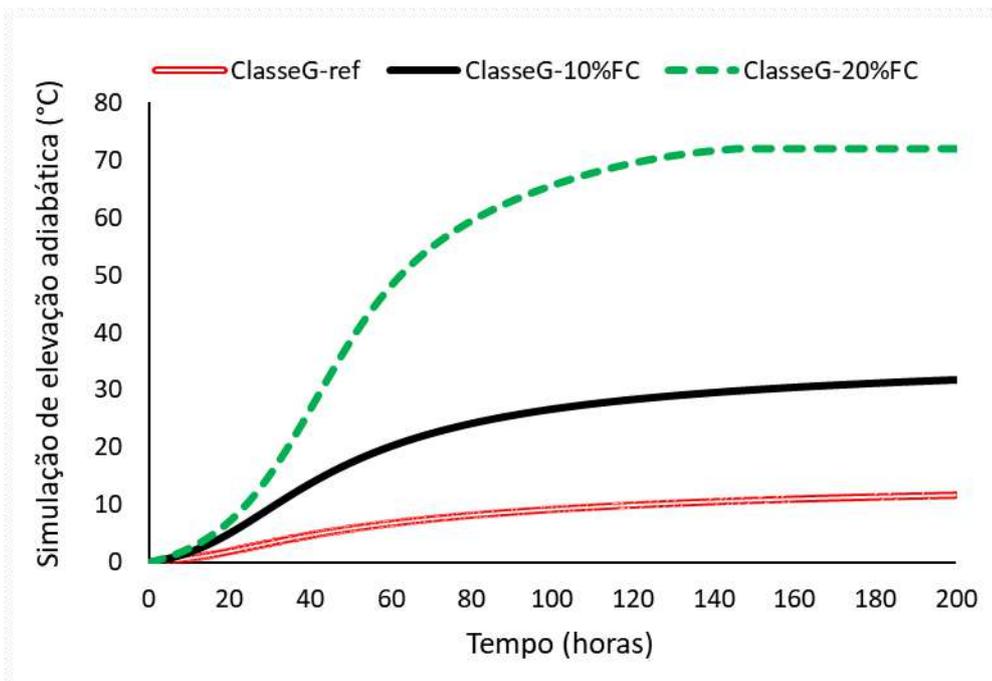


Figura 65 - Simulação de elevação adiabática dos microconcretos teóricos confeccionados a partir de pastas de cimento classe G da campanha experimental.

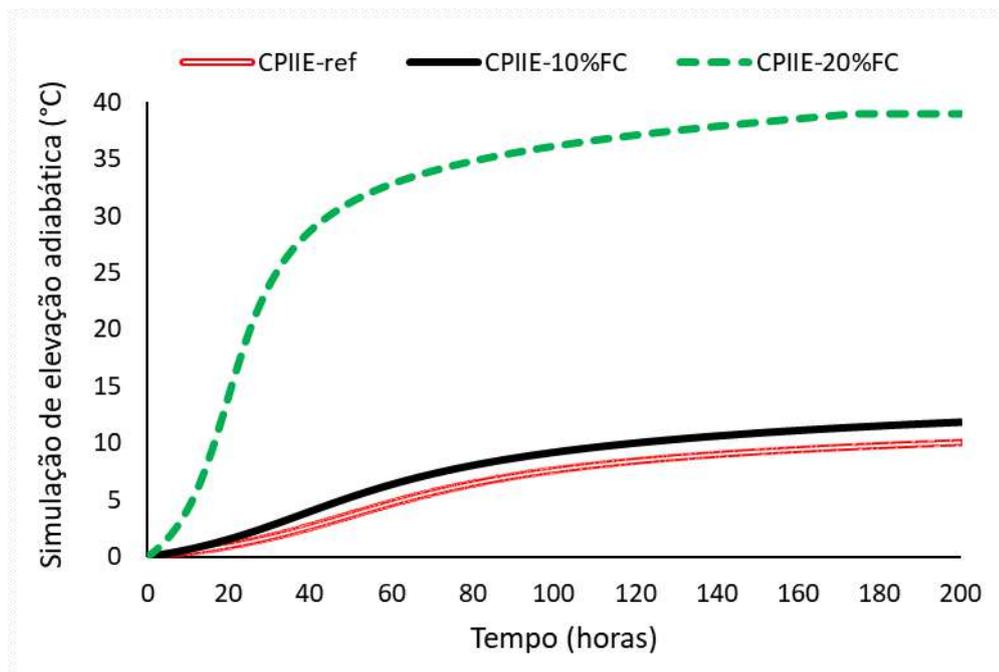


Figura 66 - Simulação de elevação adiabática dos microconcretos teóricos confeccionados a partir de pastas de cimento CII-E da campanha experimental.

Apesar de não haver curvas de comparação para elevação adiabática dos microconcretos simulados, apenas de concretos convencionais os quais apresentam valores de calor específico e energia de ativação mais distantes de valores de pastas do que valores de microconcretos, algumas observações podem ser feitas em relação a elas.

O cimento classe G, cuja principal aplicação é em poços petrolíferos, é conhecido pela intensa liberação de calor de hidratação, sendo esperado que sua evolução de temperatura seja maior que dos cimentos de uso comum. Por não ser utilizado em construções massivas, há registros escassos de elevações típicas de concretos feitos com cimento classe G na literatura, por isso seriam necessárias outras formas de validação para o caso deste cimento (calorimetria semi-adiabática por exemplo).

Para o grupo fabricado a partir de cimento CII-E, as bases de comparação são mais amplas dada sua utilização em aplicações mais abrangentes, inclusive em construções massivas. Comparando com as curvas do tópico de validação do modelo por exemplo, as elevações não parecem coerentes visto não apresentarem indícios de comportamento estabilizado em 200 horas de “ensaio”, indicando uma provável inadequação dos valores de energia de ativação aparente.

Em ambos os grupos, houve misturas com adição de fíler calcário, o qual é associado à diminuição de elevação de temperatura, dependendo da quantidade utilizada nas misturas cimentíceas. As misturas de ambos os grupos de pastas da campanha experimental apresentaram maiores valores de calor acumulado e elevação de temperatura, comportamento este provavelmente devido ao efeito fíler.

Além disso, pode-se observar indícios da estabilização precoce discutida nas simulações dos concretos de Moita (2019), mais especificamente nas curvas de elevação adiabática das pastas com 20% de fíler calcário (ClasseG-20%FC em 140 horas e CIIIE-20%FC em 180 horas).

6.7. Conclusões sobre a validação e aplicação do modelo de previsão de elevação de temperatura adiabática

O modelo foi validado com um grupo de curvas de elevação *full*-adiabáticas de concretos convencionais e mostrou resultados satisfatórios ao emular os concretos provenientes do banco de dados utilizado.

Percebeu-se que a variável mais significativa do processo de previsão de elevação de temperatura adiabática é a energia de ativação aparente, inclusive mudando as tendências das curvas radicalmente quando o valor é variado.

A energia de ativação não é um valor que possa ser tão facilmente homogeneizado, logo considerar uma energia de ativação única para misturas em diferentes escalas não é modo mais rigoroso de se calcular tal parâmetro. Por isso, é essencial que se faça um

estudo de sensibilidade mais amplo com essa variável, a fim de se obter valores mais acurados.

No caso da homogeneização dos valores individuais de calor específico, também se utilizou uma simplificação de um sistema bem mais complexo de trocas de calor entre elementos passivos (agregados) com uma matriz ativa (pasta), inclusive considerando água e cimento um só elemento. Devido a isso, também são necessárias simulações mais precisas para contemplar tais condições.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1. Conclusões

A motivação desta dissertação consistia em implementar metodologias para chegar em condições extremamente difíceis e custosas (*full-adiabáticas*), a partir de calorimetrias mais simples como a calorimetria isotérmica. Além disso, também se buscava uma alternativa para otimizar calorimetrias isotérmicas mais curtas, revisitando um modelo de parâmetros de hidratação antigo e sugerindo o uso do mesmo como ferramenta de extrapolação. Por fim conclui-se que, apesar das incertezas, a modelagem funcionou e cumpriu os objetivos buscados por este trabalho.

Considerando o estudo de aplicabilidade do modelo dos parâmetros de hidratação, conclui-se que é preciso um refinamento na metodologia a fim de contemplar misturas que não estejam próximas do comportamento teórico do concreto, as quais não se encaixam no cálculo tradicional da escala de tempo equivalente.

Com a aplicação do ajuste entre curvas experimentais e teóricas de calor acumulado, percebeu-se que a equação não compreende de forma eficaz a período de transição (*slope*) entre a primeira e a segunda parte linear da curva de evolução do calor, o que dificulta o processo de extrapolação. Além disso, mostrou-se pouco eficaz em condições com pastas muito complexas, sendo necessário cautela ao utilizar o modelo para casos de fora do espectro de bom funcionamento mostrado nesta dissertação.

Sobre o modelo de previsão de temperatura, os resultados das simulações de um banco de dados de concretos convencionais se mostraram satisfatórios, provando que a utilização de dados de entrada provenientes de calorimetrias isotérmicas é eficiente para simular escalas maiores da mesma matriz cimentícia. Entretanto verificou-se que o modo

de calcular energia de ativação aparente não gera resultados confiáveis. Devido à dificuldade de uma homogeneização de valores de energia de ativação, conclui-se que não é correto utilizar valores provenientes de pastas em misturas mais complexas como concretos. Sobre as simulações de elevação de temperatura adiabática dos microconcretos teóricos, confeccionados a partir de dados de pastas análogas, as curvas geradas se mostraram coerentes com o comportamento das matrizes em condições isotérmicas.

7.2. Recomendações para trabalhos futuros

- Propor um modelo mais abrangente para descrição e extrapolação de curvas de evolução de calor de hidratação;
- Testar a aplicação do modelo em pastas em mais de três temperaturas, para analisar a correlação discutida, especialmente para misturas complexas;
- Aplicar a homogeneização de propriedades térmicas em misturas com mais elementos passivos (além de areia e brita), a fim de mensurar a robustez do modelo para misturas mais complexas e comparar com experimentos;
- Fazer um estudo de sensibilidade da variável energia de ativação aparente, na previsão de elevações adiabáticas;
- Testar modelo de previsão de elevação de temperatura em curvas semi-adiabáticas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. “NBR NM 30 - Agregado miúdo - Determinação da absorção de água”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 3, Rio de Janeiro, 2001.
- _____. “NBR NM 248 - Agregados - Determinação da composição granulométrica”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 6, Rio de Janeiro, 2003.
- _____. “NBR NM 18 - Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 4, Rio de Janeiro, 2004.
- _____. “NBR 9831 - Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 36, Rio de Janeiro, 2006.
- _____. “NBR NM 52 - Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 6, Rio de Janeiro, 2009a.
- _____. “NBR NM 53 - Agregado graúdo - Determinação de massa específica, massa específica aparente e absorção de água”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 8, Rio de Janeiro, 2009b.
- _____. “NBR 16605 - Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica”. **Associação Brasileira de Normas Técnicas**, p. 4, Rio de Janeiro, 2017.
- ASTM. C109M - Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars. **American Society for Testing and Materials**, p. 6, West Conshohocken, PA, 2002.
- _____. D7984 - Standard Test Method for Measurement of Thermal Effusivity of Fabrics Using a Modified Transient Plane Source (MTPS) Instrument. **American Society for Testing and Materials**, p. 5, West Conshohocken, PA, 2016.
- _____. C1074 - Standard Practice for Estimating Concrete Strength by the Maturity Method. **American Society for Testing and Materials**, p. 10, West Conshohocken, PA, 2017.
- ATKINS, P. **Atkins’ Physical Chemistry**. 11. ed. Oxford: [s.n.].
- BALLIM, Y.; GRAHAM, P. C. A maturity approach to the rate of heat evolution in concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 55, n. 3, p. 249–256, 2003.
- BAROGHEL-BOUNY, V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 414–437, 2007.
- BAZANT, Z. Pore Pressure and Drying of Concrete at High Temperature. **ASCE Library**, 1978.
- BAZZONI, A. Study of Early Hydration Mechanisms of Cement by Means of Electron Microscopy. v. 6296, 2014.
- BENTUR, A. Early Age Cracking in Cementitious Systems. p. 13–15, 2003.

- BENTZ, D. P.; PELTZ, M. Reducing Thermal and Autogenous Shrinkage Contributions to Early-Age Cracking. **Aci Materials Journal**, 2008.
- BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 849–860, 2009.
- BOGUE, R. **The chemistry of portland cement**. 1. ed. [s.l.] Reinhold Publishing Corporation, 1947.
- BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.
- CHENGJU, G. Maturity of Concrete: Method for Predicting Early-Stage Strength. **Materials Journal**, n. 4, p. 341–353, 1989.
- CHOKTAWEEKARN, P.; TANGTERMSIRIKUL, S. Effect of aggregate type , casting , thickness and curing condition on restrained strain of mass concrete. v. 32, n. 4, p. 391–402, 2010.
- CONSTANTINIDES, G.; ULM, F. J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 67–80, 2004.
- DIN. EN 196 - Methods of testing cement - Part 11: Heat of hydration - Isothermal Conduction Calorimetry method. **European Standarts**, p. 19, 2019.
- FAIRBAIRN, E. *et al.* Optimization of mass concrete construction using genetic algorithms. **Computers and Structures**, v. 82, n. 2–3, p. 281–299, 2004.
- FAIRBAIRN, E. M. R.; AZENHA, M. **Thermal Cracking of Massive Concrete Structures**. [s.l.] RILEM, 2018.
- FARIA, E. F. **Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- FERNÁNDEZ, M. M. C. **Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate**. [s.l.] Lausanne, EPFL, 2008.
- FOLLIARD, K. J.; SCHINDLER, A. K. Influence of supplementary cementing materials on the heat of hydration of concrete. **Advances in Cement and Concrete**, n. January 2003, p. 462–472, 2003.
- GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 4–13, 2010.
- GERSTIG, M.; WADSÖ, L. A method based on isothermal calorimetry to quantify the influence of moisture on the hydration rate of young cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 867–874, 2010.
- HAMZAH, M. O.; JAMSHIDI, A.; SHAHADAN, Z. Evaluation of the potential of Sasobit to reduce required heat energy and CO₂ emission in the asphalt industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 18, p. 1859–1865, 2010.
- HANSEN, P. F.; PEDERSEN, E. J. Maturity computer for controlled curing and hardening of concrete. **Nordiska Beton**, p. 21–25, 1977.

HERNANDEZ-BAUTISTA, E. *et al.* Numerical simulation of heat and mass transport during hydration of Portland cement mortar in semi-adiabatic and steam curing conditions. **Cement and Concrete Composites**, v. 69, p. 38–48, 2016.

HILAIRE, A. **Etude des déformations différées des bétons en compression et en traction , du jeune au long terme : application aux enceintes de confinement.** [s.l.: s.n.].

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

JAYAPALAN, A. R.; JUE, M. L.; KURTIS, K. E. Nanoparticles and apparent activation energy of Portland cement. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 5, p. 1534–1542, 2014.

JONATHAN, L. P. *et al.* Methods for Calculating Activation Energy for Portland Cement. **ACI Materials Journal**, v. 104, n. 1, p. 303, 2007.

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

KOSMATKA, S. H.; KERKHOFF, B.; PANARESE, W. C. **Design and Control Design and Control of.** [s.l.: s.n.].

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

LACKNER, R.; MANG, H. A. Chemoplastic material model for the simulation of early-age cracking : From the constitutive law to numerical analyses of massive concrete structures. v. 26, p. 551–562, 2004.

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

LEA, F. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete.** [s.l.] Chemical Publishing Company, 2003.

LIM, C. KEUN; KIM, J. K.; SEO, T. S. Prediction of concrete adiabatic temperature rise characteristic by semi-adiabatic temperature rise test and FEM analysis. **Construction and Building Materials**, v. 125, p. 679–689, 2016.

LUENBERG, D. G.; YE, Y. **Linear and Nonlinear Programming.** [s.l.] Springer, 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials.** [s.l.: s.n.].

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

MOITA, G. C. **Estudo da heterogeneidade do concreto em função da hidratação.** [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. v. 200, p. 565–574, 1999.

- PANG, X. The effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of Portland cement. **14th International Congress on the Chemistry of Cement**, n. October, 2015.
- PEDROSA, H. C. *et al.* Hydration of Portland cement accelerated by C-S-H seeds at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 129, n. August 2019, p. 105978, 2020.
- RICHARDSON, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. v. 29, n. July, p. 1131–1147, 1999.
- ROSSI, P. *et al.* Scale effect on concrete in tension. **Materials and Structures**, v. 27, n. 8, p. 437–444, 1994.
- ROSSI, P.; RICHER, S. Numerical modelling of concrete cracking based on a stochastic approach. **Materials and Structures**, v. 20, n. 5, p. 334–337, 1987.
- SANDBERG, P. J.; ROBERTS, L. R. Cement-admixture interactions related to aluminate control. **Journal of ASTM International**, v. 2, n. 6, p. 219–232, 2005.
- SCHINDLER, A. K.; FOLLIARD, K. J. **Heat of Hydration Models for Cementitious Materials**. [s.l: s.n.].
- SCHLANGEN, E.; MIER, J. Simple lattice model for numerical simulation of fracture of concrete materials and structures. **Materials and Structures**, v. 25, n. 9, p. 534–542, 1992.
- SCHUTTER, G. D.; TAERWE, L. General Hydration Model for Portland Cement and. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 3, p. 593–604, 1995.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.
- SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials , present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.
- SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [s.l: s.n.].
- SILVOSO, M. M. **Otimização da fase construtiva de estruturas de concreto em face dos efeitos da hidratação via algoritmo genético**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.
- SOUZA, F. V. **Modelo multi-escala para análise estrutural de compósitos viscoelásticos suscetíveis ao dano**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2005.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. [s.l.] Academic press LONDON, 1990.
- THOMAS, J. J. A New Approach to Modeling the Nucleation and Growth Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration. v. 3288, p. 3282–3288, 2007.
- THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Effects of D2O and mixing on the early hydration kinetics of tricalcium silicate. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 7, p. 1907–1914, 1999.
- ULM, F.-J.; ABDOLHOSSEINI, M. J.; PELLENQ, R. J. Physical Origins of Thermal Properties of Cement Paste. **Physical Review Applied**, 2015.
- ULM, F.-J.; COUSSY, O. Modeling of Thermochemomechanical Couplings of Concrete at Early Ages. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 121, n. 7, p. 785–794,

1995.

ULM, F.-J.; COUSSY, O. Strength Growth as Chemo-Plastic Hardening in Early Age Concrete. **Journal of Engineering Mechanics**, v. 122, n. 12, p. 1123–1132, 1996.

ULM, F. J.; COUSSY, O. Couplings in early-age concrete: From material modeling to structural design. **International Journal of Solids and Structures**, v. 35, n. 31–32, p. 4295–4311, 1998.

UNGER, J. F.; ECKARDT, S. Multiscale Modeling of Concrete. **Archives of Computational Methods in Engineering** volume, 2011.

WADSÖ, L. An experimental comparison between isothermal calorimetry , semi-adiabatic calorimetry and solution calorimetry for the study of cement hydration. **Nordtest Tekniikantie**, 2003.

WANG, J. *et al.* Meso-scale modelling of mechanical behaviour and damage evolution in normal strength concrete. **Procedia Structural Integrity**, v. 13, n. January, p. 560–565, 2018.

WANG, X. Y.; LEE, H. S. Heat of hydration models of cementitious materials. **Advances in Cement Research**, v. 24, n. 2, p. 77–90, 2012.

XU, Q. *et al.* Modeling hydration properties and temperature developments of early-age concrete pavement using calorimetry tests. **Thermochimica Acta**, v. 512, n. 1–2, p. 76–85, 2011.

____. A mathematical model to predict adiabatic temperatures from isothermal heat evolutions with validation for cementitious materials. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 89, p. 333–338, 2015.

APÊNDICE A –CONJUNTO DE PARÂMETROS DE AJUSTES

Nas Tabela 28, Tabela 29, Tabela 30, Tabela 31 tem-se os conjuntos de parâmetros usados no ajuste das pastas do grupo Pedrosa *et al.* (2020), para cada um dos 10 trechos.

Tabela 28 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta de referência do grupo Pedrosa et al. (2020).

25			40			60		
α uHu	τ	β	α uHu	τ	β	α uHu	τ	β
154,01	2,09	3,24	150,24	2,32	3,82	403,24	3,00	5,00
150,05	1,99	4,52	245,73	2,68	4,45	327,94	2,67	4,43
170,54	2,48	4,09	325,35	2,93	4,89	306,13	2,56	4,23
258,28	2,80	4,66	333,87	2,95	4,92	318,40	2,68	4,44
297,80	2,94	4,91	312,65	2,83	4,71	322,38	2,68	4,60
313,25	3,00	5,00	304,97	2,77	4,62	326,05	2,85	4,51
318,22	3,00	5,00	307,79	2,80	4,66	327,65	2,78	4,72
320,27	3,00	4,99	312,26	2,85	4,74	331,23	2,88	4,79
321,49	3,00	4,99	314,79	2,88	4,79	332,50	2,91	4,84
321,25	2,99	4,98	313,43	2,86	4,76	332,32	2,90	4,83

Tabela 29 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta de referência do grupo Pedrosa et al. (2020).

25			40			60		
α uHu	τ	β	α uHu	τ	β	α uHu	τ	β
150,25	1,78	2,76	150,05	1,62	4,15	325,88	2,24	3,57
150,01	1,88	3,18	260,15	2,41	3,97	277,41	1,68	3,86
214,66	2,21	3,51	342,80	2,66	4,43	293,13	2,16	3,41
281,69	2,41	4,03	314,47	2,55	4,20	300,64	2,23	3,57
309,68	2,50	4,24	299,95	2,44	4,07	303,74	2,33	3,56
308,42	2,51	4,19	307,02	2,54	4,11	303,95	1,87	4,45
303,87	2,50	4,13	313,26	2,58	4,23	306,42	2,43	3,57
301,90	2,41	4,25	312,90	2,56	4,24	307,78	2,44	3,66
301,29	2,49	4,10	310,50	2,54	4,18	308,52	2,17	4,19
298,81	2,42	4,14	308,02	2,51	4,12	309,31	2,18	4,25

Tabela 30 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da 2%nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).

25			40			60		
α uHu	τ	β	α uHu	τ	β	α uHu	τ	β
150,00	1,70	1,92	152,34	1,76	2,50	295,86	1,53	3,50
177,80	1,76	2,34	288,96	2,24	3,17	282,52	1,56	3,23
267,36	1,99	3,02	307,38	1,98	3,78	307,18	1,28	4,98
291,48	1,83	3,60	292,93	2,20	3,14	321,74	2,16	3,45
290,36	2,24	2,92	302,71	2,17	3,45	326,58	2,17	3,64
288,73	2,10	3,09	315,24	2,27	3,65	327,57	1,63	4,93
292,57	1,87	3,57	322,94	2,31	3,85	326,60	2,26	3,48
297,19	2,20	3,16	326,17	2,17	4,23	325,20	2,17	3,51
306,75	2,21	3,43	326,77	2,73	3,38	324,56	1,65	4,55
311,92	2,23	3,55	326,45	2,12	4,33	324,14	1,57	4,73

Tabela 31 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da 5%nC-S-H do grupo Pedrosa et al. (2020).

25			40			60		
α uHu	τ	β	α uHu	τ	β	α uHu	τ	β
150,06	1,66	1,74	150,01	1,79	2,15	269,00	1,48	3,42
209,21	1,58	2,51	226,63	1,89	2,67	282,12	1,94	2,85
258,56	1,60	3,05	282,48	2,31	2,63	301,06	2,11	3,25
263,24	1,65	3,03	287,29	1,98	3,13	318,97	2,29	3,73
262,02	1,64	3,03	282,59	1,72	3,50	329,25	2,51	3,91
261,91	1,72	2,89	281,14	2,04	2,93	334,22	2,63	4,02
264,15	1,77	2,88	282,97	2,11	2,88	336,19	2,65	4,12
267,59	1,89	2,81	286,61	2,03	3,10	336,58	2,31	4,76
273,54	1,98	2,90	291,28	1,87	3,53	336,40	2,41	4,53
277,84	2,02	3,01	296,68	2,11	3,31	336,02	2,31	4,70

Nas Tabela 32, Tabela 33, Tabela 34, Tabela 35 tem-se os conjuntos de parâmetros usados no ajuste das pastas do grupo CENPES (2016-2017), para cada um dos 10 trechos.

Tabela 32 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM1 do grupo CENPES (2016-2017).

25			40			55		
α uHu	τ	β	α uHu	τ	β	α uHu	τ	β
181,09	2,50	2,50	335,25	3,70	3,70	314,10	3,67	3,76
256,55	3,81	2,46	287,81	3,56	3,09	333,22	3,42	4,82
273,40	4,09	2,60	309,06	3,45	4,05	339,07	4,21	4,23
285,83	2,78	4,31	316,54	2,96	5,20	341,76	5,11	3,68
295,59	4,64	2,88	319,33	5,37	3,01	345,69	4,55	4,55
302,73	3,09	4,71	321,71	5,51	3,07	350,50	6,38	3,70
308,22	5,23	2,98	323,32	4,55	3,86	354,91	5,28	5,06
312,46	5,28	3,14	325,04	5,84	3,14	357,96	6,49	4,49
316,03	5,58	3,13	326,91	3,79	5,10	360,29	7,00	4,47
319,25	5,00	3,68	328,81	4,99	4,09	362,51	5,79	5,79

Tabela 33 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM2 do grupo CENPES (2016-2017).

25			40			55		
α uHu	τ	β	α uHu	τ	β	α uHu	τ	β
203,03	3,42	3,42	195,65	3,64	3,64	358,69	5,52	5,52
241,88	3,01	4,44	221,45	4,02	4,09	288,78	4,84	4,83
247,78	4,70	2,93	237,80	3,80	5,15	329,96	5,96	5,96
243,36	2,67	4,97	254,99	5,79	4,18	337,15	5,61	6,78
248,06	3,05	4,61	270,85	4,62	6,39	334,63	6,06	6,05
262,21	3,80	4,44	280,00	6,24	5,31	335,45	7,37	5,06
278,38	3,49	5,88	282,43	5,85	5,85	336,97	4,95	7,77
289,96	3,67	6,36	282,34	5,24	6,54	338,10	6,29	6,29
294,93	4,12	5,99	281,26	5,66	5,92	339,13	6,42	6,34
295,04	5,89	4,20	281,33	5,88	5,72	340,13	5,91	7,09

Tabela 34 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM3 do grupo CENPES (2016-2017).

25			40			55		
αuHu	τ	β	αuHu	τ	β	αuHu	τ	β
270,43	4,24	4,24	283,51	3,97	3,97	413,43	5,41	5,41
336,59	4,40	4,40	231,62	3,81	3,23	284,78	4,61	4,00
245,64	2,95	4,51	256,96	3,52	4,76	304,24	5,28	4,27
248,07	4,75	2,89	270,74	5,11	3,92	296,69	3,56	5,62
269,84	3,75	4,57	273,01	3,49	5,93	291,19	5,10	3,45
280,79	5,55	3,44	273,39	5,55	3,77	289,73	4,10	4,10
278,69	5,67	3,28	273,39	4,57	4,57	289,83	4,11	4,11
273,94	3,56	4,89	273,48	4,59	4,56	290,11	4,14	4,14
271,18	4,01	4,15	273,90	5,07	4,18	291,02	4,23	4,24
268,40	3,03	5,17	274,20	4,63	4,63	291,81	4,36	4,29

Tabela 35 - Conjunto de parâmetros para cada segmento da pasta CIM4 do grupo CENPES (2016-2017).

25			40			55		
αuHu	τ	β	αuHu	τ	β	αuHu	τ	β
169,32	3,09	3,09	229,93	4,27	4,29	281,00	3,59	3,59
204,20	3,53	3,12	218,82	3,64	4,69	276,51	3,70	3,57
199,52	2,96	3,60	236,82	4,69	4,67	298,61	4,55	3,69
213,86	3,29	3,88	256,15	6,20	4,64	291,39	3,07	4,86
233,24	3,18	5,12	263,48	5,36	5,97	290,83	4,79	3,07
249,68	5,36	3,68	264,67	6,92	4,72	291,26	2,86	5,21
258,03	4,55	4,76	265,05	4,70	7,01	292,63	2,90	5,39
258,00	3,60	6,01	266,04	5,25	6,42	292,99	3,99	3,97
254,71	3,33	6,19	267,10	5,94	5,84	294,01	3,03	5,48
252,25	6,38	3,10	268,69	5,93	6,11	294,89	4,53	3,83

APÊNDICE B – EVOLUÇÃO DO CALOR ESPECÍFICO E DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA PASTA DA CAMPANHA EXPERIMENTAL CLASSE G-REF EM FUNÇÃO DO TEMPO.

De modo a observar o efeito da extensão da reação de hidratação da pasta nos valores de calor específico e condutividade térmica, foram feitas leituras na pasta de cimento classe G em idades diferentes.

As leituras foram feitas em estado fresco (30, 60, 90, 120 e 180 minutos) e estado já endurecido (1, 2, 5 e 7 dias). Os resultados podem ser vistos na Figura 67.

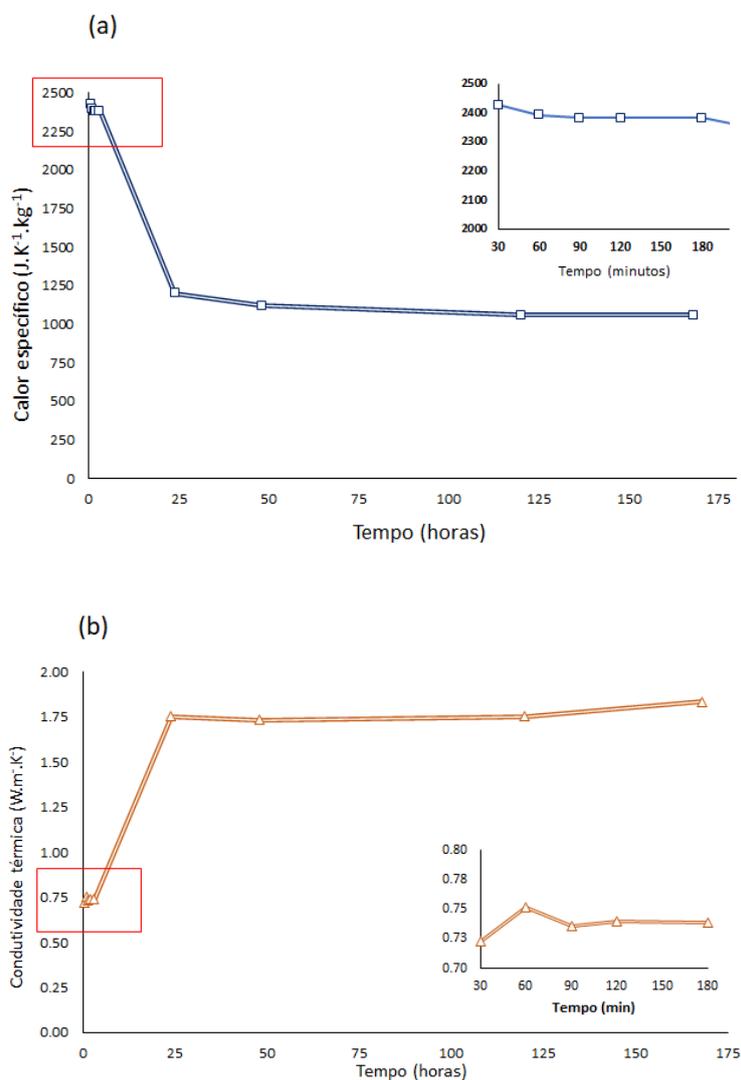


Figura 67 - Evolução dos valores de a) calor específico e b) condutividade térmica da pasta de cimento classe G ao longo do tempo.

Observando as mudanças de valor em função da idade da pasta, percebe-se que os valores provenientes de uma caracterização térmica devem ser utilizados com cautela, por ser um parâmetro decisivo na amplitude da elevação adiabática juntamente com o calor acumulado máximo.