

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA DE CURA E DA ADIÇÃO DE
NaCl e KCl NO COMPORTAMENTO DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Camila Aparecida Abelha Rocha

Tese de Doutorado 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 Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Guilherme Chagas Cordeiro

Rio de Janeiro
Março de 2015

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA DE CURA E DA ADIÇÃO DE
NaCl e KCl NO COMPORTAMENTO DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Camila Aparecida Abelha Rocha

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

Examinada por:



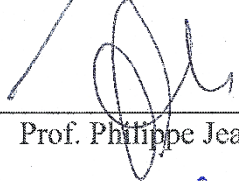
Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.



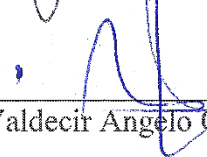
Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D.Sc.



Prof. Eduardo Moraes Rego Fairbairn, D.Ing.



Prof. Philippe Jean Paul Gleize, D.Ing.



Dr. Valdecir Angelo Quarcioni, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2015

Rocha, Camila Aparecida Abelha

Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo/ Camila Aparecida Abelha Rocha. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XII, 211 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 194 -200.

1. Pasta de cimento. 2. Temperatura. 3. Pressão. 4. Cloreto de sódio. 5. Cloreto de potássio. I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

Com amor, dedico este trabalho
à minha mãe Sandra, a qual não
teve a oportunidade de estudar,
mas se esforçou muito para
que eu conseguisse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de expressar seu agradecimento à colaboração, estímulo e empenho de várias pessoas e instituições que contribuíram na elaboração deste trabalho.

Primeiramente, gostaria de expressar minha mais sincera gratidão aos meus orientadores Romildo Dias Toledo Filho e Guilherme Chagas Cordeiro pela amizade, pela orientação, pelos conselhos e atenção dispensada durante todo o período do doutorado.

Gostaria de agradecer também aos Professores Eduardo Fairbairn e Jô Dweck pelo conhecimento transmitido e ajuda durante este período.

Aos técnicos do LabEst: Alessandro, Clodoaldo, Júlio, Márcio, Renan, Rodrigo, Rosângela e Santiago, que ajudaram na realização do trabalho experimental.

Um agradecimento especial é feito à Aline, Robert e Cristina Aiex do CENPES/Petrobrás; ao Reiner do Centro de Tecnologia mineral (CETEM); ao Laurent da Universidade Marie Curie, Paris, e a Professora Inayá Lima e ao Átila do Laboratório de Instrumentação Nuclear, COPPE/UFRJ pelo suporte em seus laboratórios.

À todas as pessoas com quem convivi no Labest/NUMATS durante estes anos trocando experiências; em especial aos colegas Margareth, Vivian, Reila, Fabrício, Thiago, Otávio, Oscar, Iolanda, Saulo e Luciane pela troca de conhecimento; em particular, às alunas de iniciação científica Ana Beatriz, Anne e Kathelyn, que me ajudaram na realização de parte dos experimentos; e com muito carinho às amigas Lourdes e Samantha pelas diversas ajudas nas discussões dos resultados, que contribuíram para a culminação deste trabalho.

À CAPES e à ANP pelo auxílio financeiro recebido.

À toda a minha família, em especial, à tia Marciane pelo apoio oferecido desde quando vim morar no Rio.

Ao Héctor, meu marido e amigo, que esteve ao meu lado me apoiando durante a elaboração deste trabalho.

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

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA DE CURA E DA ADIÇÃO DE
NaCl e KCl NO COMPORTAMENTO DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Camila Aparecida Abelha Rocha

Março/2015

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Programa: Engenharia Civil

Esta tese visou estudar a cinética de hidratação e propriedades físicas e mecânicas de uma pasta de cimento Portland considerando variáveis de um poço de petróleo nas reservas do pré-sal como temperatura, pressão e incorporação de NaCl e KCl. Para isso, foi avaliado nas propriedades da pasta o efeito de duas temperaturas de cura, sendo elas 23 °C e 60 °C, o efeito de diversas pressões de cura, variando entre a pressão atmosférica até 89,6 MPa (13 kpsi), e a adição de teores específicos de NaCl e KCl, entre 0% até a saturação dos sais em água. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de cura acelerou as reações de hidratação, reduziu a porosidade e a resistência foi aumentada. O aumento da pressão de cura acelerou as reações de hidratação nas primeiras idades. Nas idades mais avançadas, houve um suave refinamento de poros e não houve diferenças significativas nos valores de resistência à compressão. Por outro lado, a resistência à tração foi reduzida e a superfície de fratura foi alterada. A adição de NaCl aumentou a dispersão da pasta no estado fluido e acelerou as reações de hidratação nas primeiras idades, no entanto para idades maiores a hidratação foi retardada e a resistência foi reduzida. Já para a adição de KCl, as reações de hidratação também foram aceleradas nas primeiras idades, houve mudanças significativamente as propriedades reológicas e, em idades maiores, não houve redução na quantidade de produtos hidratados e na resistência à compressão. Além disso, nas pastas com adição de NaCl e KCl foi verificado a formação do sal de Friedel e a precipitação de sal nos poros.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INFLUENCE OF PRESSURE AND TEMPERATURE CURE AND NaCl and KCl
ADDITION ON THE BEHAVIOR OF OIL WELL CEMENT PASTES

Camila Aparecida Abelha Rocha

March/2015

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Department: Civil Engineering

This thesis aimed to study the hydration kinetics and physical and mechanical properties of Portland cement paste considering variables of an oil well in the pre-salt reserves as temperature, pressure and incorporation of NaCl and KCl. To this, the effect of two curing temperatures, which were 23 ° C and 60 ° C, the effect of various curing pressures, ranging from atmospheric pressure up to 89.6 MPa (13 kpsi), and the addition of specific amounts of NaCl and KCl, from 0% up to saturation of salts in water, was evaluated in the properties of the pastes. The results showed that the increased curing temperature accelerated hydration reactions, reduced porosity and the strength were increased. The increased of curing pressure accelerated the hydration reactions at early ages. At older ages, there was a small pore refining and there were no significant differences in compressive strength values. Moreover, the tensile strength was reduced and the fracture surface was changed. The addition of NaCl increased the dispersion of the paste in the fluid state and accelerated the hydration reactions at early ages. However, for larger ages, the hydration was desaccelerated, and the strength was reduced. As for the KCl addition, the hydration reactions were also accelerated at early ages, there were significantly changes of the rheological properties and, at older ages, there were no reduction in the amount of hydrated products and in the compressive strength. Also, in pastes with addition of NaCl and KCl were verified the Friedel salt formation and salt precipitation in the pores.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	viii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
1 Introdução	1
1.1 Objetivos	5
1.2 Estrutura da tese	5
2 Revisão da literatura	6
2.1 Hidratação do cimento Portland	6
2.2 Efeito da temperatura de cura na hidratação do cimento Portland	9
2.3 Efeito da pressão de cura na hidratação do cimento Portland	15
2.4 Efeito da adição de sal na hidratação do cimento Portland	21
3 Caracterização dos Materiais	30
3.1 Cimento	30
3.2 Aditivos	33
3.3 Água	35
4 Metodologia de produção e caracterização das pastas	36
4.1 Planejamento experimental	36
4.2 Dosagem	38
4.3 Preparo, homogeneização, moldagem e cura	39
4.4 Massa específica aparente no estado fluido	45
4.5 Teor de ar incorporado no estado fluido	45
4.6 Propriedades reológicas	46
4.7 Teor de fluido livre	48
4.8 Calorimetria isotérmica	49
4.9 Cinética de hidratação pela velocidade de propagação do pulso ultrassônico	53

4.10	Análise termogravimétrica	56
4.11	Difratometria de raios X	58
4.12	Massa específica e sedimentação estática	59
4.13	Porosimetria por intrusão de mercúrio	61
4.14	Microscopia eletrônica de varredura	62
4.15	Resistência à compressão axial	63
4.16	Resistência à compressão triaxial	65
4.17	Resistência à tração por compressão diametral	68
4.18	Análise topográfica da superfície de fratura	69
4.19	Avaliação estatística dos resultados experimentais.	71
5	Resultados e discussões	72
5.1	Efeito da temperatura de cura no comportamento de pastas de cimento	72
5.1.1	Estudo da cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e por ultrassom	72
5.1.2	Identificação e quantificação dos produtos hidratados por análise térmica	76
5.1.3	Evolução da estrutura dos poros	80
5.1.4	Evolução das propriedades mecânicas no tempo	83
5.2	Efeito pressão de cura no comportamento de pastas de cimento	89
5.2.1	Estudo da cinética de hidratação por ultrassom	89
5.2.2	Identificação e quantificação dos produtos formados	91
5.2.3	Massa específica, sedimentação estática e porosidade	101
5.2.4	Evolução das propriedades mecânicas no tempo	105
5.3	Efeito da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas de cimento	119
5.3.1	Estudo da cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e por ultrassom	119
5.3.2	Propriedades reológicas e físicas	131
5.3.3	Identificação e quantificação dos produtos formados	141
5.3.4	Evolução das propriedades mecânicas	163
6	Conclusões e sugestões de trabalhos futuros	190
7	Referências bibliográficas	194
Apêndice I – Avaliação da influência taxa de despressurização na formação de fissuras por microtomografia		201

Apêndice II – Efeito da temperatura e pressão de cura na cinética de hidratação por ultrassom _____ 207

Apêndice III – Estudo preliminar - Resistência à compressão de cubos de pastas contendo NaCl e KCl _____ 209

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Letras romanas

a/c – relação água cimento

AFt – etringita

ANOVA – análise de variância

ATM – pressão atmosférica

Bc - Bearden Unit (unidade de consistência geralmente utilizada na indústria do petróleo)

BWOW - porcentagem de massa em relação à água (*By Weight Of Water*)

$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ – Sulfato de cálcio

C_2S – Silicato dicálcico

C_3A – Aluminato tricálcico

C_3S – Silicato tricálcio $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$

C_4AF – Ferroalumianto tetracálcico

$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ – Monossulfato ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado

$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ – Etringita

CH – Hidróxido de Cálcio

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CV – coeficiente de variação

DRX – difratometria de raios X

DSC – calorimetria diferencial de varredura

DTG – termogravimetria derivativa

E – módulo de elasticidade

EDS - espectrometria de raios X

EDX – Espectrometria de energia dispersiva de raios X

fc – resistência à compressão.

ft – resistência à tração

Gf – força gel final

Gi – força gel inicial

LE – limite de escoamento

MEV – microscopia eletrônica de varredura

Pp – patamar de percolação

RE – elétrons retroespalhados

rpm – rotações por minuto

SE – elétrons secundários

TGA – termogravimetria

VP – viscosidade plástica

Letras gregas

ε – deformação de pico ($\mu\varepsilon$ - microstrain)

ν – coeficiente de Poisson

$\Delta\rho$ – variação de massa específica

Tabela de conversão de unidades de pressão utilizadas ao longo do texto

145,034 psi	1 MPa
14,7 psi – pressão atmosférica (ATM)	0,1 MPa
1 kpsi	6,89 MPa
2 kpsi	13,8 MPa
3 kpsi	20,7MPa
5 kpsi	34,5 MPa
8 kpsi	55,2 MPa
13 kpsi	89,6 MPa

1 INTRODUÇÃO

A importância do segmento de petróleo e gás no Brasil vem crescendo consideravelmente nos últimos anos e, atualmente, o setor representa 13% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional, com expectativa de crescer ainda mais nos próximos anos (AGÊNCIA PETROBRAS, 2014). Os recursos petrolíferos do país praticamente dobraram na última década, fazendo com que o Brasil seja, atualmente, o segundo maior produtor de petróleo da América Latina (atrás apenas da Venezuela) e o 11º maior produtor mundial, com aproximadamente 2 milhões de barris de óleo por dia – que representa 2,7% da produção mundial (CIA, 2014).

Essa produção será fortemente afetada pelos futuros prolíficos recursos em desenvolvimento no pré-sal, apontando um potencial de reservas no Brasil de aproximadamente 30 bilhões de barris (POLITO, 2014), sendo 16 bilhões de barris de óleo equivalente em reservas provadas até o final de 2014 (PETRÓLEO BRASILEIRO S.A., 2015). Se cumprida, esta estimativa colocará o Brasil entre os dez maiores em reservas e entre os cinco maiores em produção no mundo.

A exploração de petróleo é uma atividade extremamente complexa, de alto custo e com altos riscos ambientais, e envolve várias etapas, que dentre elas as principais são prospecção, perfuração, completação e extração. A cimentação de poços de petróleo é uma das etapas da completação que visa tanto conferir suporte mecânico ao poço quanto promover a vedação hidráulica dos diversos intervalos permeáveis. Esta etapa pode ser dividida em: cimentação principal, realizada logo após a descida da coluna de revestimento do poço; cimentação secundária, destinada a corrigir alguma falha na cimentação primária; e tampão, para abandono do poço ou isolamento de zonas inferiores.

A primeira cimentação primária de um poço de petróleo foi realizada em 1903 com o objetivo de promover o isolamento de zonas de óleo, gás e água, evitando que estes fluidos migrassem entre zonas (NELSON e GUILLOT, 2006). Atualmente, além de promover o isolamento entre zonas, a pasta de cimento deve proteger o revestimento contra fluidos agressivos e resistir à fluência da rocha. Para atingir estes objetivos, deve haver boa aderência entre o revestimento e a pasta, e entre a pasta e a rocha, além de baixa permeabilidade da pasta. Essas propriedades devem ser mantidas em condições variadas de pressão, temperatura, contato direto com fluidos agressivos e quando o revestimento é

submetido à vibração causada pela continuidade da atividade de perfuração e extração do petróleo. Também é necessário que a pasta para cimentação cumpra os seguintes requisitos: permaneça bombeável durante a operação de lançamento, não segregue após o lançamento, endureça rapidamente para que a operação de perfuração seja continuada e mantenha sua resistência e baixa permeabilidade durante a vida útil do poço (BENSTED, 1995; CAMPOS, SIMÃO, *et al.*, 2002; NELSON e GUILLOT, 2006; LÉCOLIER, RIVEREAU, *et al.*, 2007; ROCHA e AZEVEDO, 2007).

As reservas de petróleo do pré-sal, descobertas em 2007, se estendem por 800 quilômetros do litoral brasileiro, desde Santa Catarina até o Espírito Santo, e chegam a atingir até 200 quilômetros de largura (Figura 1.1). Estas reservas se localizam a 300 km da costa da região Sudeste e sua área estimada (149 mil km²) corresponde a quase três vezes e meia o estado do Rio de Janeiro. Além disso, os hidrocarbonetos encontram-se armazenados em grandes profundidades, abaixo de zonas de sal. O desafio é grande, pois além da perfuração longe da costa e em águas ultra profundas (lâmina d'água de até 2000 m), adicionalmente existe uma camada de sal de aproximadamente 2000 m de espessura a ser vencida antes de se extrair o petróleo, que está a mais de 6000 m de profundidade (Figura 1.2). Este novo cenário impõe a necessidade de estudos mais avançados no que se refere à tecnologia de perfuração e completção.



Figura 1.1: Esquema representando a área do do pré-sal (NOVA ESCOLA, 2011).

A extração de hidrocarbonetos em águas ultra profundas, como é o caso do pré-sal, pode ser classificada como de obtenção de óleo e gás em ambiente hostil. Os

reservatórios em zonas salinas estão associados a baixas temperaturas, não superiores a 64 °C em alguns campos já em produção, e a altas pressões, até 90 MPa (aproximadamente 13 kpsi) (BELTRÃO, SOMBRA, *et al.*, 2009; AZEVEDO, ROSOLEN, *et al.*, 2010). Embora poços desse tipo tenham sido construídos, simulados, postos em produção e monitorados, diante do novo cenário, de alta pressão e rochas salinas, se faz necessário conhecer minuciosamente o comportamento dos materiais frente a este ambiente hostil (DEBRUIJIN, GREENAWAY, *et al.*, 2008).

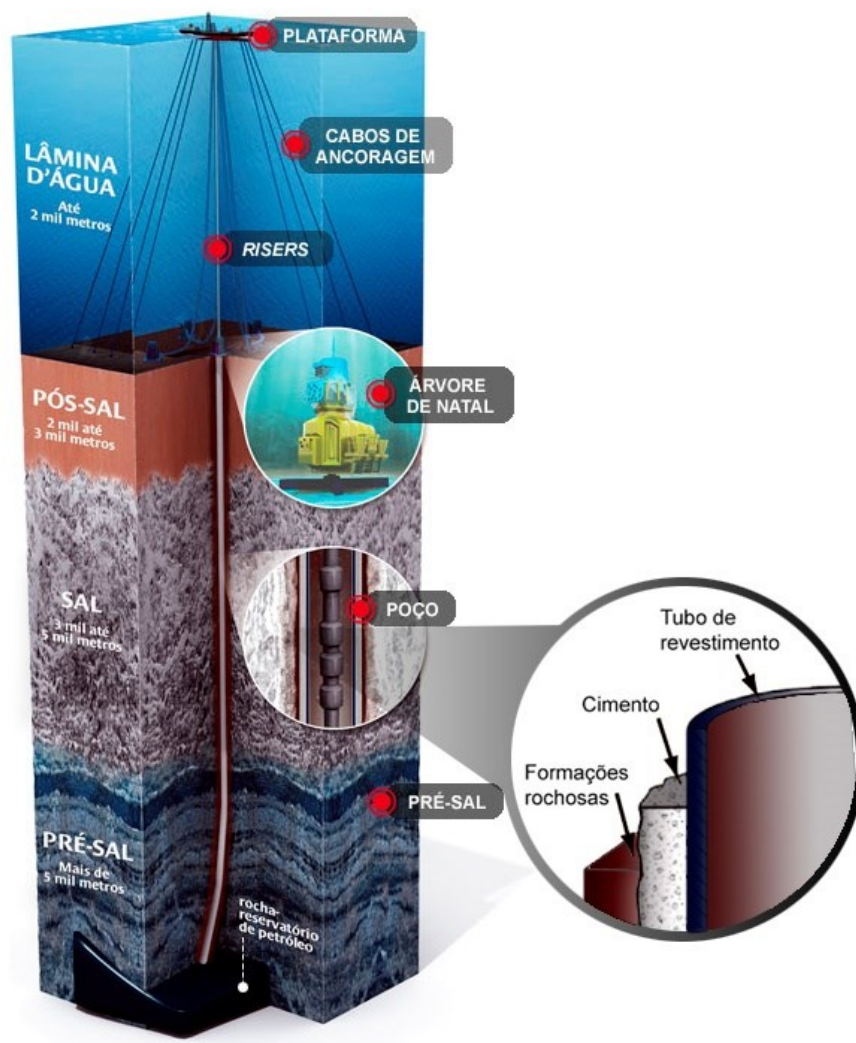


Figura 1.2: Esquema da exploração de petróleo na camada pré-sal, com detalhe no poço. Adaptado de NOVA ESCOLA (2011).

Uma das lacunas do conhecimento, no que se refere às etapas de cimentação, diz respeito ao efeito da pressão de cura nas propriedades físicas e mecânicas das pastas

cimentícias. Até o momento, existe na literatura científica disponível (periódicos e anais de congressos internacionais) um pequeno grupo de trabalhos que tratam do assunto (RAHMAN e DOUBLE, 1982; ZHOU e BEAUDOIN, 2003; JUPE, WILKINSON, *et al.*, 2007; MEDUCIN, ZANNI, *et al.*, 2008; SCHERER, FUNKHOUSER e PEETHAMPARAM, 2010; PANG, JIMENEZ e IVERSON, 2013; PANG, MEYER, *et al.*, 2015). Estes trabalhos estudaram principalmente o efeito da pressão de cura na hidratação de pastas de cimento em poucas idades, não contemplando propriedades físicas e mecânicas e idades mais avançadas.

Obviamente, outro tópico de grande importância para a cimentação de um poço frente a zonas de sal diz respeito à influência de sais solúveis presentes nos diferentes tipos de rochas evaporíticas (salinas) nas propriedades das pastas usadas em dada operação de cimentação. Durante a cimentação, o contato da pasta preparada com água doce pode causar a dissolução da rocha salina e o sal pode migrar para a pasta de cimento. Esta migração, se não considerada, pode resultar no colapso do poço (HUNTER, TAHMOURPOUR e FAUL, 2010). Devido a este fato, sistemas cimentícios salinos contendo cloreto de sódio (NaCl) ou cloreto de potássio (KCl), comumente chamadas de “pastas salinas”, têm sido propostos para minimizar a dissolução das rochas e incorporação de sal nas pastas, melhorar a aderência pasta rocha e reduzir o efeito da pressão osmótica (NELSON e GUILLOT, 2006).

Alguns trabalhos na literatura investigam o efeito de sais, principalmente o NaCl, em propriedades como tempo de espessamento, perda de filtrado, fluido livre, resistência à compressão em pequenas idades e também nos produtos de hidratação estudados por difratometria de raios X, análises térmicas e microscopia eletrônica (SUMAN JR. e ELLIS, 1977; NELSON e GUILLOT, 2006; ZHOU, LIN, *et al.*, 1996; MELO, 2009). Quanto ao KCl, sua utilização é recomendada em substituição a pequenos teores de NaCl (HUNTER, TAHMOURPOUR e FAUL, 2010), no entanto, trabalhos na literatura sobre a adição de KCl em pastas de cimento são raros escassos na literatura aberta. Logo, uma caracterização mais abrangente incluindo cinética de hidratação; propriedades reológicas, propriedades físicas e propriedades mecânicas ao longo do tempo para pastas contendo NaCl, assim como um estudo completo para pastas contendo KCl se torna necessária diante da grande quantidade de poços que espera-se que sejam perfurados, cimentados e colocados em produção na reserva de petróleo do pré-sal.

1.1 Objetivos

Assim, visando preencher as lacunas apresentadas anteriormente, a presente pesquisa tem por objetivo principal avaliar a influência de variáveis de cimentação para poços de petróleo a serem cimentados no pré-sal como pressão de cura e adição de NaCl e KCl buscando identificar os fenômenos químicos, físicos e mecânicos mais relevantes, por meio de um estudo ao longo do tempo, identificando aceleração e desaceleração das reações de hidratação, interações químicas, mudanças nas propriedades físicas e sua influência nas propriedades mecânicas. Um estudo mais simplificado da influência da temperatura de cura também foi realizado visando auxiliar o entendimento das outras variáveis.

1.2 Estrutura da tese

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

O capítulo 2 apresenta a revisão da literatura e está dividido em quatro subitens: o primeiro subitem apresenta de forma resumida como se dá a hidratação do cimento Portland. O segundo subitem aborda o efeito da temperatura de cura na hidratação e nas propriedades físicas e mecânicas de materiais cimentícios; o terceiro subitem apresenta uma revisão do efeito da pressão de cura nas propriedades de materiais cimentícios; e por fim, o quarto subitem apresenta uma revisão do efeito da adição de sais, principalmente NaCl e KCl, nas propriedades reológicas, na hidratação e nas propriedades físicas e mecânicas de materiais cimentícios.

O capítulo 3 apresenta os materiais utilizados na tese e sua caracterização.

O capítulo 4 apresenta o programa experimental definido para a tese, a metodologia de dosagem, produção e caracterização das pastas.

O capítulo 5 apresenta os resultados obtidos no programa experimental assim como as discussões pertinentes.

O capítulo 6 apresenta as principais conclusões da tese e também propostas para trabalhos futuros.

O capítulo 7 apresenta as referências bibliográficas citadas neste trabalho.

Adicionalmente, encontram-se três apêndices com estudos complementares.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 *Hidratação do cimento Portland*

A hidratação do cimento Portland é um fenômeno predominantemente químico que envolve diferentes reações de fases anidras com água no mesmo tempo. No estado anidro, quatro principais tipos de fases estão presentes no cimento: silicato tricálcico ou alita (C_3S^1), silicato dicálcico ou belita (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico ou ferrita (C_4AF). De modo geral, os silicatos formam de 75-80% do cimento (RAMACHANDRAN, 1995). Também estão presentes pequenas quantidades de sulfatos alcalinos (sulfatos de sódio e potássio) e também sulfato de cálcio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ou $C\bar{S}H_2$), que é adicionado durante a moagem do clínquer para controlar a pega do cimento.

As reações de hidratação C_3S e da C_2S são apresentadas na Equação 1 e Equação 2, respectivamente. Como produtos da reação de hidratação destes minerais, têm-se o silicato de cálcio hidratado e o hidróxido de cálcio. A seguir apresenta-se as principais características para estes produtos de hidratação formados:



Silicato de cálcio hidratado (C-S-H): o C-S-H representa 50-60% da fase sólida de uma pasta de cimento bem hidratada e é o principal responsável pela resistência de uma pasta no estado endurecido (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Este composto nem sempre possui a composição química fixa; a relação molar C/S pode variar dependendo da composição do cimento, da relação água/cimento, da temperatura e da idade de hidratação. A composição aproximada $C_3S_2H_3$ é utilizada nos cálculos estequiométricos, no entanto é mais comum o uso da notação C-S-H com hífen que indica a variabilidade de sua estequiometria.

Hidróxido de cálcio ou Portlandita (CH): o CH é formado principalmente da hidratação do C_3S que tem relação C/S de 3:1 e o C-S-H tem relação C/S de entre 1,5:1 e

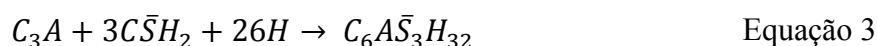
¹ Notação utilizada na química do cimento: CaO: C; SiO₂: S; Al₂O₃: A; Fe₂O₃: F; H₂O: H; SO₃: $\bar{S}$.

2:1, logo o cálcio excedente está disponível para produzir o CH. É o segundo mais abundante produto presente na pasta de cimento, representando 20 a 25% do volume de sólidos da pasta e tem estequiometria bastante definida (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As reações de hidratação do C₃A e C₄AF na presença de sulfato advindo do gesso formam fases estruturalmente similares, chamadas de AFt e AFm.

Fases AFt e AFm: as fases hidratadas de aluminato, ferrita e sulfato ocupam a menor porção da microestrutura da pasta de cimento (de 15 a 20%) e, portanto, possuem participação secundária nas relações microestrutura-propriedades (MEHTA e MONTEIRO, 2008), no entanto são bastante importantes no início da hidratação. A Fase AFt (Al₂O₃-Fe₂O₃-tri) tem fórmula constitucional geral [Ca₃(Al,Fe)(OH)₆·12H₂O]₂·X₃·xH₂O, onde x é, normalmente ≤ 2 e X representa um ânion de fórmula unitária de carga dupla ou, com restrições, duas fórmulas unitárias de carga única (TAYLOR, 1997). A fase AFm (Al₂O₃-Fe₂O₃-mono) refere-se a família de aluminatos de cálcio hidratado com fórmula representativa [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆]₂·X·xH₂O, onde X é igual a um ânion individualmente carregado com carga permutável (cloreto,) ou metade de um ânion duplamente carregado (sulfato, carbonato e aluminossilicato) (TAYLOR, 1997). O produto mais comum da fase AFt é a etringita e da fase AFm é o monossulfato.

Em média, o conteúdo de C₃A no cimento é de aproximadamente 4 a 11%; no entanto, exerce influência significativa nas primeiras reações. O C₃A reage rapidamente com a água e chega a uma estrutura cristalina estável após formar composições intermediárias. A fim de retardar, ou pelo menos inibir parcialmente as reações extremamente rápidas do C₃A, adiciona-se o sulfato de cálcio (C $\bar{S}$ H₂). Logo que inicia, a reação de hidratação é formada a etringita (Equação 3) e em seguida, é convertida em monossulfato (Equação 4). Cada uma das reações apresentadas abaixo depende da relação sulfato de cálcio e C₃A (RAMACHANDRAN, 1995).



As características dos produtos de hidratação formados são descritas a seguir:

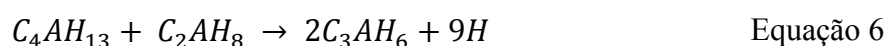
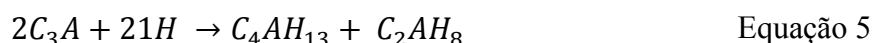
Etringita (C₆A $\bar{S}_3$ H₃₂): é o primeiro produto de hidratação e é formado enquanto os íons sulfato, provenientes do sulfato de cálcio, estão disponíveis para reação. Quando

o todo o sulfato de cálcio é consumido e a concentração de aluminato na solução aumenta devido a liberação de Al que estava nas partes mais internas do grão de cimento, a etringita se torna instável e é gradualmente convertida em monossulfato (Equação 4).

Monossulfato ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado ($C_4A\bar{S}H_{12}$): este produto geralmente ocorre nos estágios tardios da hidratação, 12 a 36 horas, em reações em temperatura ambiente (RAMACHANDRAN, 1995). O uso de alguns aditivos pode acelerar ou retardar esta conversão. Cabe ressaltar que ambos, etringita e monossulfato, são compostos por C_3A , sulfato de cálcio e água, em diferentes proporções. Em idades avançadas, a quantidade de etringita e monossulfato na pasta vai depender da relação sulfato alumínio

Eventualmente, se houver mais Al disponível para reação que sulfato, em idades de hidratação avançadas todo o sulfato será convertido em monossulfato. E o Al adicional irá formar aluminatos. Se houver excesso de sulfato, a pasta de cimento irá conter uma mistura de etringita e monossulfato. Como o incremento de sulfato disponível, haverá mais etringita e menos monossulfato, e a níveis mais elevados de sulfato haverá etringita e sulfato de cálcio.

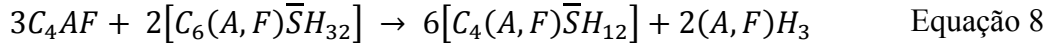
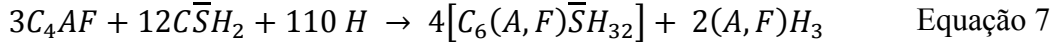
Partículas de C_3A não hidratadas após o consumo do sulfato de cálcio podem reagir com água e formar aluminatos de cálcio hidratados, como mostram as Equação 5 e Equação 6.



Aluminato de cálcio hidratado (C_4AH_{13} , C_2AH_8 , C_3AH_6): o C_3A reage com água para formar C_4AH_{13} e C_2AH_8 (fases hexagonais). Estes produtos são termodinamicamente instáveis, logo, sem estabilizadores ou aditivos, eles são convertidos em C_3AH_6 (fase cúbica). O C_3AH_6 possui resistência mecânica menor do que os produtos formados pela hidratação das fases silicatos (RAMACHANDRAN, 1995).

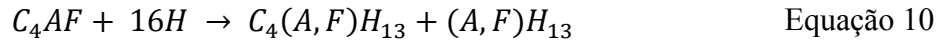
O C_4AF representa aproximadamente 8 a 13% do cimento. Dentre os minerais presentes no cimento, o C_4AF é a fase menos detalhada e abordada na literatura. Isto ocorre porque a hidratação desta fase é assumida como similar a hidratação do C_3A . No entanto, existem algumas diferenças sutis: na presença de sulfato de cálcio, a reação do C_4AF é mais lenta que a do C_3A , em outras palavras, o sulfato de cálcio retarda a

hidratação do C_4AF mais efetivamente que a do C_3A . A taxa de hidratação depende da quantidade de Fe na solução, pois quanto mais alta for a quantidade de Fe, mais baixa será a taxa de reação. Já na presença de sulfato de cálcio, o C_4AF reage como apresentado nas Equação 7 e Equação 8:



Assim como na hidratação do C_3A , o $C_6(A,F)\bar{S}H_{32}$ formado pode reagir com o C_4AF excedente para formar $C_4(A,F)\bar{S}H_{12}$. As equações acima envolvem também a formação de hidróxidos de Al e Fe devido a quantidade insuficiente de Ca no C_4AF .

Semelhantemente ao caso do C_3A , caso ainda haja C_4AF , não hidratado após o consumo do sulfato de cálcio, as reações descritas nas Equação 9 e Equação 10 podem ocorrer, formando compostos semelhantes aos da hidratação do C_3A , além de hidróxidos de Al e Fe.



2.2 Efeito da temperatura de cura na hidratação do cimento Portland

Os primeiros trabalhos sobre o efeito da temperatura de cura em materiais cimentícios sugeriam que tempo e temperatura de cura poderiam ser considerados equivalentes sob o ponto de vista do desenvolvimento da resistência. A base deste conceito, chamado função da maturidade, tem sido usado para prever a resistência. Entretanto, segundo TAYLOR (1997), a função da maturidade só é válida para idades menores. De fato, a cura sob temperatura acelera as reações de hidratação e, como consequência, o endurecimento; mas a resistência última, alcançada em idades avançadas, geralmente é reduzida.

A redução da resistência última de materiais cimentícios curados sob temperaturas mais altas se dá, pelo menos em parte, devido a mudanças microestruturais na pasta. VERBECK E HELMUTHAPUD *apud* TAYLOR (1997) sugeriram que uma rápida hidratação leva ao encapsulamento do grão de cimento por produtos de baixa porosidade, o que retarda ou evita uma maior hidratação.

Uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma argamassa curada a 90°C por 12 h e depois curada a 20°C por 500 dias feita, por FAMY, SCRIVINER e CRUMBIE (2002), mostrou dois tons de gel de C-S-H interno formados na borda de um grão de alita (Figura 2.1). A camada externa, mais clara, de gel de C-S-H interno foi formada durante a cura a 90°C, enquanto a camada interna, mais escura, de gel de C-S-H interno foi desenvolvida durante a cura a 20°C. Espectrometrias de energia dispersiva de raios X (EDX), obtidas por MEV, nas camadas claras e escuras mostraram que elas possuíam composição química semelhante. Segundo os autores, estes resultados indicam que a camada clara de C-S-H interno formado a 90°C tem menor quantidade de microporos e água que a camada mais escura de C-S-H interno.

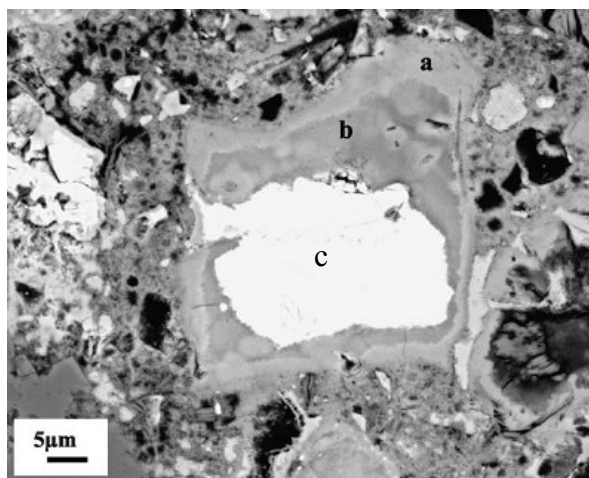


Figura 2.1: Micrografia de uma seção polida de argamassa curada em laboratório a 90°C e depois curada a 20°C por 500 dias. Dois tons de gel de C-S-H interno foram formados na borda do grão de alita. A camada mais externa mais clara de gel de C-S-H interno foi formada durante a cura a 90°C (a) enquanto a camada mais escura foi formada durante a cura a 20°C (b). Alita residual ainda está presente (c) (FAMY, SCRIVINER e CRUMBIE, 2002)

KJELLSSEN, DETWILER e GJORV (1990) estudaram o efeito da temperatura de cura na hidratação de pastas de cimento na microestrutura observando a porosidade externa aos grãos hidratados, ou seja, o C-S-H externo. Em pastas curadas a 50°C, os

produtos hidratados estão menos uniformemente distribuídos que os hidratados a 5°C. Uma camada densa de produtos de hidratação foi observada ao redor dos grãos de clínquer e numerosos poros grandes estavam presentes no espaço intersticial. O incremento na temperatura de cura provocou aumento da porosidade total verificada em imagens obtidas por meio de MEV e por porosimetria por intrusão de mercúrio. Em altas temperaturas, a velocidade da reação de hidratação é muito mais rápida que a taxa de difusão e mais produtos hidratados permanecem próximo ao grão de cimento, deixando o espaço intersticial relativamente aberto.

Uma quantidade menor de poros também foi verificada por ESCALANTE-GARCIA e SHARP (1998) em pastas curadas a 10°C por um ano em relação à uma pasta curada a 60°C pelo mesmo período. Nas imagens obtidas por MEV, os poros aparecem pretos e pode ser observado que mais poros estão presentes na microestrutura da pasta de cimento hidratado a 60°C (Figura 2.2a e Figura 2.2c). A pasta hidratada a 10°C mostra uma estrutura mais compacta e homogeneamente distribuída com menos porosidade aparente. Outra observação importante é que na pasta hidratada a 60°C aparecem diferentes tons de cinza em torno do grão de cimento (Figura 2.2b), evidenciando que a parte central do grão ainda não foi hidratada. Na pasta hidratada a 10°C, há apenas um tom de cinza no grão de cimento (Figura 2.2a), mostrando que, está totalmente hidratado.

ESCALANTE-GARCIA e SHARP (1998) também estimaram a quantidade de hidróxido de cálcio (CH) por meio de análise termogravimétrica em pastas curadas em diferentes temperaturas. Os resultados, apresentados na Figura 2.3, mostram que houve uma significativa variação na quantidade de hidróxido de cálcio formado nas primeiras idades para as diferentes temperaturas de cura, mas estas diferenças se tornam menores para períodos de hidratação maiores. Para idades maiores que 90 dias, as pastas curadas em temperaturas mais altas (40°C e 60°C) apresentam menor quantidade de hidróxido de cálcio que as pastas curadas nas temperaturas mais baixas (10°C, 20°C e 30°C). Os resultados da termogravimetria reforçaram as conclusões obtidas por meio das micrografias, mostrando que, para idades maiores, o cimento curado na temperatura de 60°C está menos hidratado que o curado em temperaturas mais baixas.

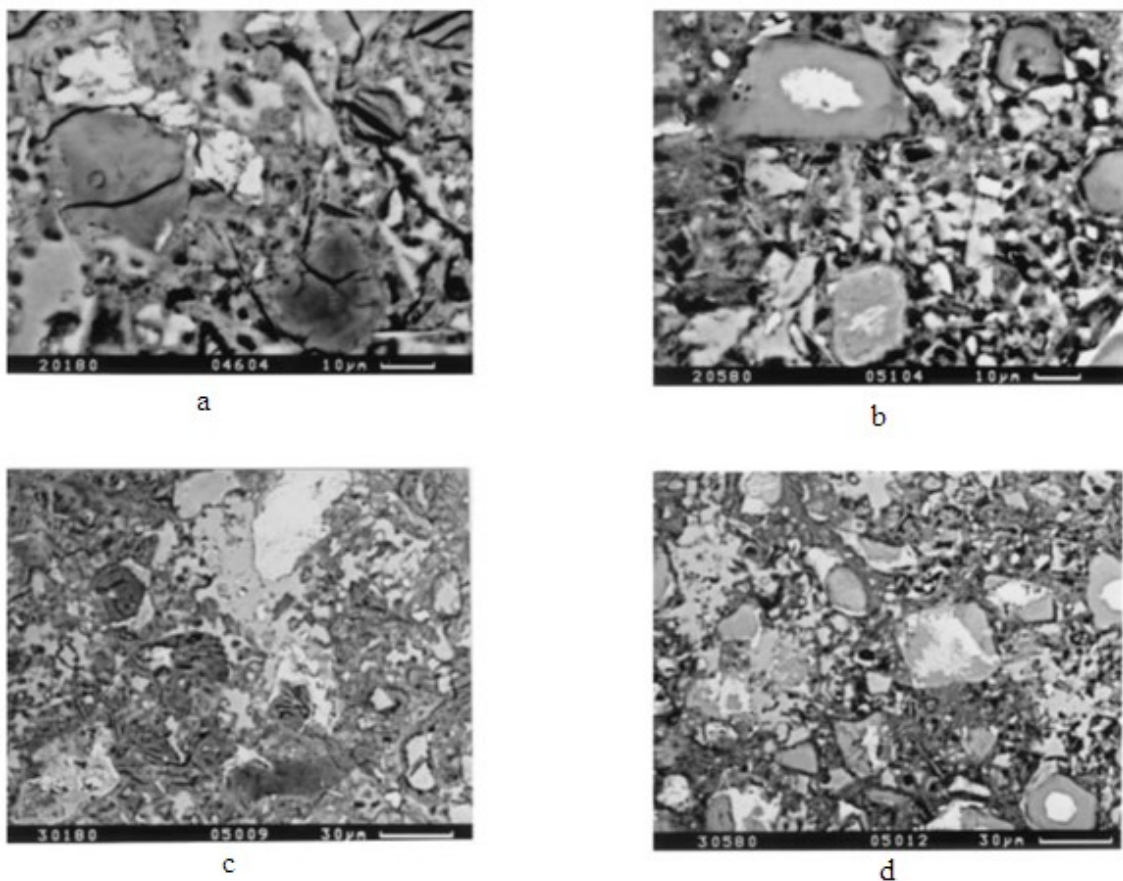


Figura 2.2: Micrografia de amostras polidas hidratadas a 10°C (a e c) e 60°C (b e d) por 360 dias (ESCALANTE-GARCIA e SHARP, 1998).

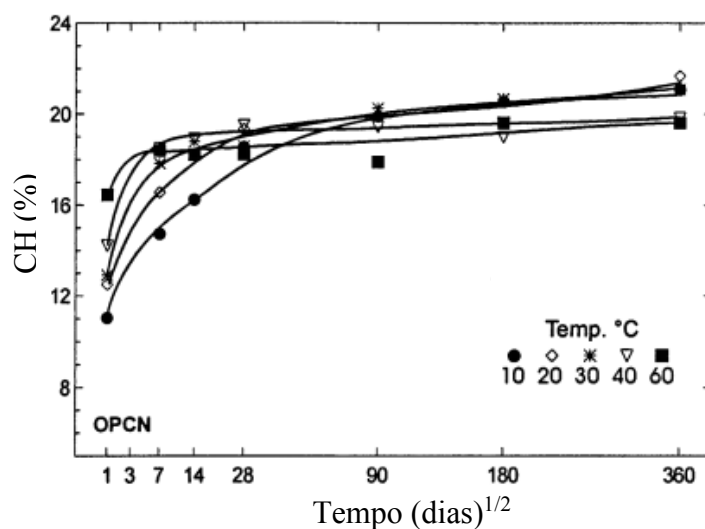


Figura 2.3: Quantidade de hidróxido de cálcio formado *versus* tempo. Adaptado de ESCALANTE-GARCIA e SHARP (1998).

A Figura 2.4 apresenta a evolução da resistência à compressão de pastas curadas sob diferentes temperaturas e idades (ESCALANTE-GARCIA e SHARP, 1998). O efeito

da temperatura é evidente entre as curvas das pastas curadas a 10°C e a 60°C, com sua interseção aos 28 dias. As mais altas resistências à compressão para um ano de cura foram obtidas para as baixas temperaturas (10°C e 20°C) e a resistência à compressão na pasta curada a 60°C não aumentou significativamente após 14 dias de cura.

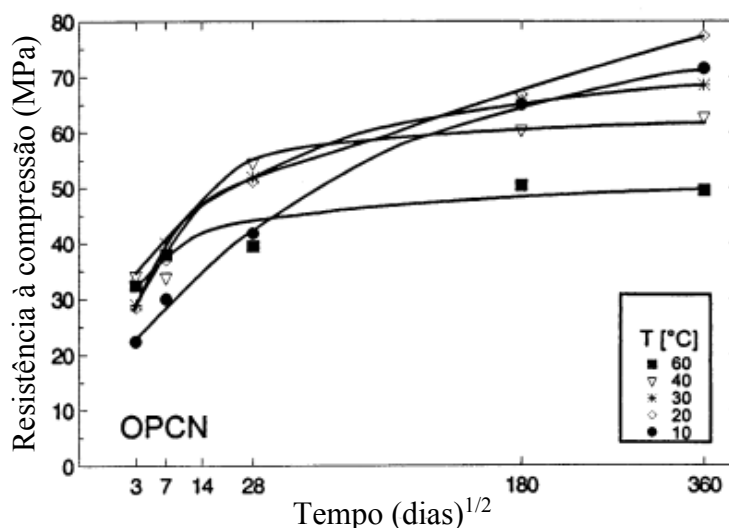


Figura 2.4: Desenvolvimento da resistência à compressão *versus* tempo. Adaptado de ESCALANTE-GARCIA e SHARP (1998).

A resistência à compressão em pastas curadas sob temperatura está associada ao grau de hidratação e à porosidade da matriz. No geral, uma pasta curada sob maior temperatura por um longo período será mais porosa e possuirá menor grau de hidratação que uma pasta curada em temperatura mais baixa. Assim, uma pasta com a mesma relação água/cimento poderia ser menos resistente que um material curado sob menor temperatura para idades maiores que 28 dias.

Diferentes temperaturas de cura não somente induzem mudanças na morfologia e na quantidade de produtos hidratados, mas também influenciam na estabilidade e composição da solução de poros (LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.*, 2007). Até o ano de 2005, haviam poucas publicações sobre o assunto, como por exemplo THOMAS, *et al.*, (2003). No entanto, na última década alguns estudos foram publicados explorando este tema, sendo os mais importantes: LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007); LOTHENBACH, MATSCHEI, *et al.* (2008); MATSCHEI e GLASSER (2010).

Aparentemente, a temperatura de cura influencia significativamente na hidratação do C₃A e C₄AF. Estes trabalhos relatam a conversão mais rápida da etringita em

monossulfato. A rápida hidratação com o incremento da temperatura foi refletida em mudanças nas concentrações de Al e $\bar{S}$ na solução de poros. Com o aumento da temperatura, observou-se uma maior concentração de sulfatos e uma concentração mais baixa de Al na solução de poros, enquanto a quantidade de outros elementos como álcalis, OH^- , Ca e Si não sofreram mudanças significativas (LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.*, 2007).

A solubilidade da etringita se torna maior com o aumento da temperatura, ou seja, a etringita se torna mais instável e isto faz com que seja convertida em monossulfato mais rapidamente. Já o monossulfato não apresenta mudanças significativas em sua sedimentação estática com o aumento da temperatura (MATSCHEI, LOTHENBACH e GLASSER, 2007). Como o monossulfato possui mais Al (e Fe) em relação ao sulfato do que a etringita (2 ao invés de 0,67) em sua composição química, isso mostra coerência com os resultados encontrados por LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007) para a solução de poros, pois quando se tem uma maior quantidade de elementos combinados, os mesmos são reduzidos na solução de poros.

Assim, em pastas curadas na temperatura de 20°C a etringita pode permanecer até em idades bastante maduras, como o que foi verificado por meio de ensaios de termogravimetria e difratometria de raios X (DRX) por: LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007); LOTHENBACH, MATSCHEI, *et al.* (2008). Diferente disso, quando a cura foi realizada na temperatura acima de 50°C, será encontrado apenas o monossulfato (LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.*, 2007). No entanto, é importante ressaltar que não só a temperatura determina quando o monossulfato ou etringita estão presentes, mas também a concentração de sulfato, como foi apresentado no item 2 e também, segundo LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007), o pH da solução dos poros.

Em imagens obtidas por MEV, LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007) observou agulhas maiores e mais cristalinas de etringita quando a pasta foi curada em baixas temperaturas; porém, com o incremento da temperatura, o tamanho das agulhas foi significativamente menor. Portanto, o aumento da temperatura também provocou diferenças na morfologia da etringita.

Para uma idade mais avançada, correspondendo a aproximadamente 80% da hidratação para qualquer temperatura de cura, verificou-se uma mudança na composição química do conjunto hidratado, o que influenciou no volume de hidratos. O desaparecimento da etringita, a qual possui densidade relativamente baixa e alto volume molecular, conduziu a um volume menor de produtos hidratados para temperaturas acima

de 50 °C. Essa mudança também contribui para o incremento na porosidade e decréscimo da resistência à compressão, assim como também uma maior retração autógena (LOTHENBACH, MATSCHEI, *et al.*, 2008).

Sobre a relação Ca/Si, Al/Ca, $\bar{S}$ /Ca e Mg/Ca dos produtos de hidratação internos, não há um consenso. LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007) não encontraram diferenças significativas nestas relações para pastas preparadas em diferentes temperaturas. FAMY, SCRIVINER e CRUMBIE (2002) e KJELSEN e JENNINGS (1996) observaram uma tendência de aumento na relação Ca/Si e redução na relação Al/Ca em altas temperaturas. Em contraste, ESCALANTE-GARCIA e SHARP (1999) observaram uma redução na relação Ca/Si e Al/Ca e um aumento na relação $\bar{S}$ /Ca quando a cura for realizada em alta temperatura.

LOTHENBACH, MATSCHEI, *et al.* (2008) verificaram que o conteúdo de água quimicamente combinada com o C-S-H decresceu com o incremento da temperatura de cura. Além disso, acima de 50°C, o conjunto de produtos hidratados possuirá pouca ou nenhuma etringita e mais monossulfato, que possui muito menos água combinada do que a etringita. Assim, para pastas curadas em diferentes temperaturas, cálculos que estimam o grau de hidratação por meio da quantidade de água combinada com o cimento podem subestimar o grau de hidratação para pastas curadas a temperaturas mais altas.

Por fim, vale ressaltar que as considerações sobre o efeito da temperatura nas hidratação e propriedades físico-químicas e mecânicas descritas anteriormente são válidas para até 80 °C. Acima desta temperatura outros fenômenos acontecem, no entanto o estudo destes fenômenos não fez parte do escopo deste trabalho.

2.3 *Efeito da pressão de cura na hidratação do cimento Portland*

Experimentos que investigam a influência da pressão de cura na hidratação são bem escassos e em geral concluem que o efeito da pressão de cura é semelhante ao da temperatura de cura, porém em uma escala menor. Um dos primeiros trabalhos publicados que tratou sobre o assunto data da década de 80. RAHMAN e DOUBLE (1982) avaliaram a influência da pressão na cinética de hidratação em pastas de cimento com relação água/cimento igual a 1. Nesse estudo, as pastas foram curadas sob pressões atmosférica e 75 MPa (10.880 psi) por um período de sete dias em temperatura ambiente. O grau de hidratação foi medido por meio de ensaios de termogravimetria nos quais se verificou

para a maior pressão um maior grau hidratação. A Figura 2.5 apresenta os resultados encontrados. Neste gráfico podem ser observadas três linhas: a primeira referente a amostra de controle (curada sob pressão atmosférica); a segunda referente a amostra curada sob pressão de 75 MPa e ensaiada imediatamente após a despressurização; e a terceira referente às amostras curadas sob pressão e ensaiadas em várias idades após a remoção da pressão.

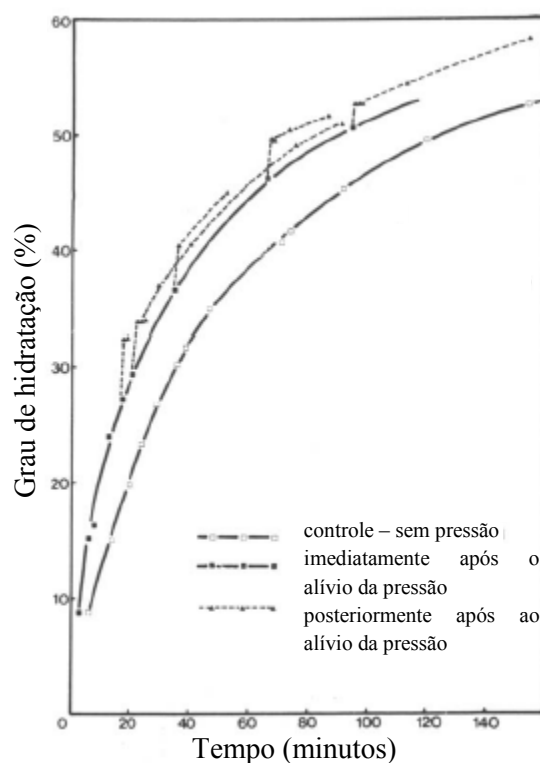


Figura 2.5: Grau de hidratação em função do tempo e da pressão. Adaptado de RAHMAN e DOUBLE (1982).

Por meio dos resultados, foi observado que as amostras sujeitas à pressão (e testadas imediatamente após a despressurização) estavam mais hidratadas do que as amostras curadas em pressão atmosférica. Este efeito foi maior para os estágios iniciais da hidratação e decresceu com o tempo. Adicionalmente, para as amostras ensaiadas em diferentes idades após a remoção da pressão, o grau de hidratação mostrou um incremento quando comparada com a amostra recentemente despressurizada. O incremento do grau de hidratação, neste caso, foi mais pronunciado aproximadamente meia hora após a despressurização. Este salto no grau de hidratação foi menos aparente para as pastas com idades maiores. Segundo os autores, a rápida despressurização resultou na ruptura da camada de revestimento em torno do grão de cimento, expondo a superfície do clínquer

ao ambiente aquoso, podendo ter resultado - para uma pequena idade após a despressurização - em um incremento na quantidade de produtos hidratados.

ZHOU e BEAUDOIN (2003) também verificaram um maior grau de hidratação para pastas de cimento e C_3S curadas sob pressão de 6,8 MPa (1.000 psi) em relação às pastas curadas sob pressão atmosférica; sendo estas realizadas em temperatura ambiente. Em imagens de MEV foram verificadas microfissuras nas pastas curadas sob pressão. Segundo os autores, o maior grau de hidratação das pastas curadas sob pressão foi obtido porque a água penetrou mais rapidamente sob as camadas dos produtos de hidratação em torno do grão de cimento. No entanto, as pastas foram submetidas à pressão 18 horas após a moldagem. Provavelmente, a pressão aplicada em uma pasta que já apresentava um esqueleto rígido foi maior do que a pasta poderia suportar, provocando assim as microfissuras e, conseqüentemente, a solução aquosa penetrou por estas fissuras aumentando o grau de hidratação.

JUPE, WILKINSON, *et al.* (2008) estudaram a hidratação de pastas de cimento na temperatura de 180°C e pressões de 7 MPa e 52 MPa (1.015 psi - low P e 7.542 psi - high P) por meio de análises quantitativas de raios X *in situ*, sendo que os autores não mostraram, respectivamente, detalhes da metodologia utilizada. A Figura 2.6 apresenta curvas com a produção de CH *versus* tempo, que mostram a aceleração das reações de hidratação devido ao incremento da pressão. A ligeira redução na quantidade de CH nos últimos estágios de hidratação, segundo os autores, pode ser atribuída à reação com o silicato de cálcio para formar o silicato tricálcico hidratado, reação que ocorre em altas temperaturas.

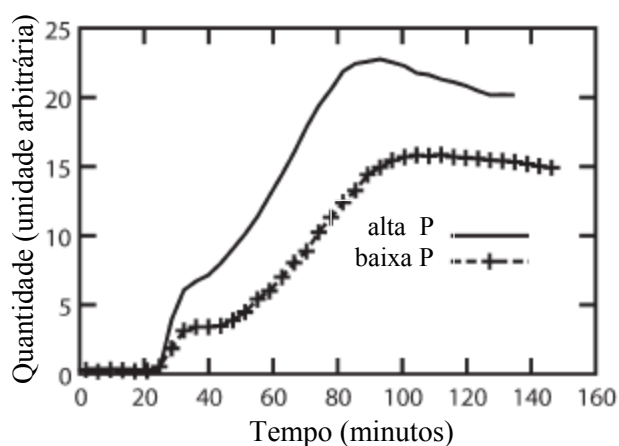


Figura 2.6: CH cristalino *versus* tempo. Adaptado de JUPE, WILKINSON, *et al.* (2008).

MEDUCIN, ZANNI, *et al.* (2008) estudaram a modificação induzida pela alta pressão e pressão ambiente em temperatura ambiente na hidratação de uma pasta de silicato tricálcico. O efeito da alta pressão em temperatura ambiente foi estudado por meio de medidas de condutividade elétrica. A Figura 2.7 mostra a condutividade da pasta de C_3S durante sua hidratação para as duas pressões de cura (30 MPa e 85 MPa – 4.350 psi e 12.330 psi) e temperatura ambiente. A condutividade da solução intersticial é proporcional a quantidade de íons Ca^{2+} resultantes da dissolução do C_3S . Assim a curva condutividade *versus* tempo de hidratação pode ser dividida em duas fases. Primeira, pelo incremento da condutividade devido à dissolução do C_3S . A condutividade máxima é alcançada antes da precipitação do CH quando a solução se encontra saturada com íons Ca^{2+} . Quando o CH precipita há um decréscimo da condutividade. A segunda fase corresponde ao lento decréscimo da condutividade devido à formação do C-S-H que leva a uma progressiva desconexão dos poros e consequentemente à redução da condutividade nesta etapa.

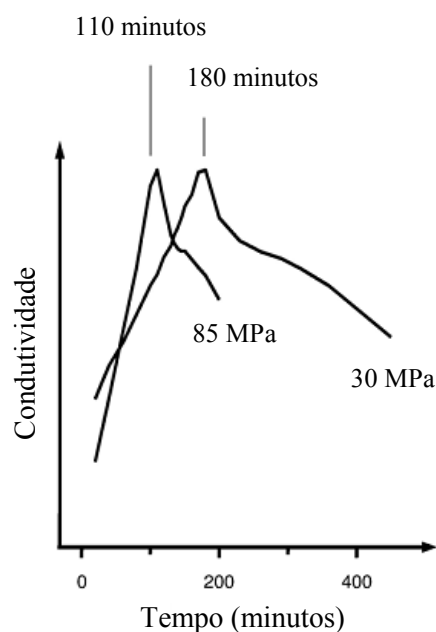


Figura 2.7: Comparação da condutividade elétrica obtida durante a hidratação da pasta de C_3S sob pressões de 30 e 85 MPa e temperatura ambiente. Adaptado de MEDUCIN, ZANNI, *et al.* (2008).

Os autores concluíram que a alta pressão incrementou a taxa de dissolução do C_3S ; a precipitação do CH ocorreu mais cedo e a rede de poros fechou mais rapidamente. Logo, o efeito da pressão à temperatura ambiente é a alteração da cinética da reação de hidratação. Este fenômeno foi confirmado pelos autores por meio de espectros de

ressonância magnética do núcleo de ^{29}Si e DRX, onde foi verificado que para ambas as pressões de cura, as pastas possuíam os mesmos tipos de conectividade e difratogramas semelhantes.

SCHERER, FUNKHOUSER e PEETHAMPARAM (2010) avaliaram a mudança na viscosidade da pasta de cimento com a temperatura e pressão. Os resultados foram utilizados para prever o grau de hidratação, assumindo que determinada viscosidade corresponde a um grau de hidratação fixo. Segundo os autores, o incremento na pressão proporcionou, qualitativamente, um efeito na cinética similar ao aumento na temperatura de cura, sugerindo que não há mudanças nos mecanismos das reações. O efeito da pressão foi muito menos pronunciado que a temperatura de cura. Os autores estimaram que uma mudança de 3,7 MPa na pressão equivale aproximadamente 1 °C na mudança de temperatura, em termos do efeito da taxa de reação.

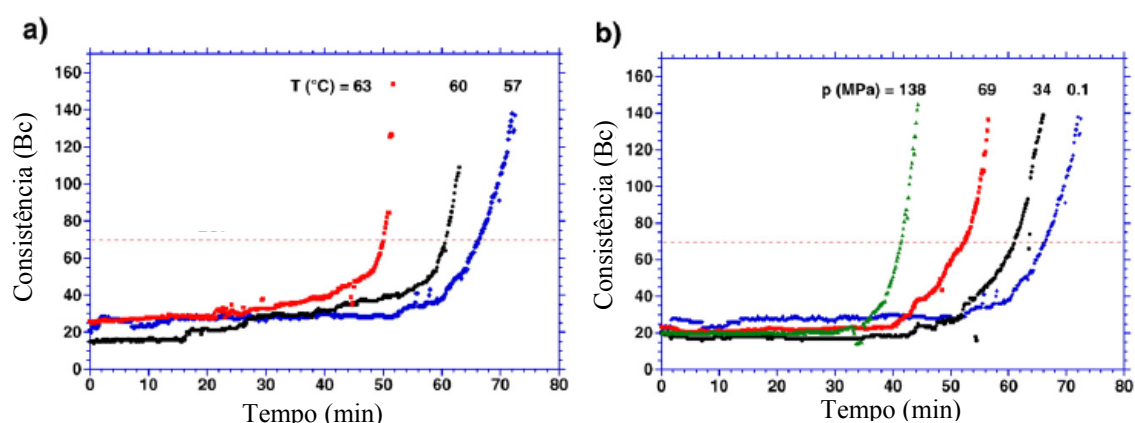


Figura 2.8: Resultados de consistência para o cimento branco com rampa de aproximadamente 40 min até o valor alvo. (a) $p_0 = p_h = 0,1$ MPa, $T_0 = 27$ °C, T_h apresentado na curva; (b) $T_0 = 27$ °C, $p_0 = 0,1$ MPa, $T_h = 57$ °C, p_h mostrado na curva. Adaptado de SCHERER, FUNKHOUSER e PEETHAMPARAM (2010).

PANG, JIMENEZ e IVERSON (2013) examinaram o calor de hidratação por calorimetria isotérmica de pastas de cimento classe G e H curadas sob diferentes temperaturas (25 °C a 60 °C) e pressões (2 MPa a 45 MPa). Os autores verificaram que o efeito da pressão de cura na cinética de hidratação foi similar para a faixa de temperatura estudada. Com o incremento da pressão de cura, a taxa de fluxo de calor durante o período de aceleração incrementou, enquanto a duração do período de aceleração decresceu (Figura 2.9). Tal comportamento é relativamente similar ao efeito da temperatura de cura na cinética de hidratação de pastas de cimento. Observou-se também que o pico da depleção do sulfato (segundo pico) se tornou menos pronunciado com o incremento da

pressão de cura, sugerindo que a hidratação das fases aluminatos tiveram menos sensibilidade à mudança da pressão de cura do que as fases silicatos. A quantidade de calor total liberado foi aumentada com o incremento da temperatura de cura para uma avaliação de até 7 dias.

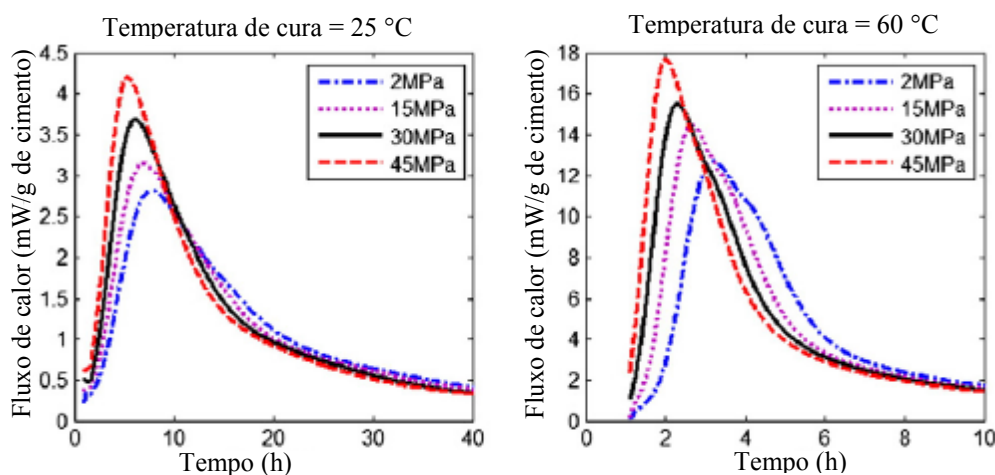


Figura 2.9: Efeito da pressão de cura no fluxo de calor a 25 °C e 60 °C – cimento classe H, a/c = 0,38. Adaptado de PANG, JIMENEZ e IVERSON (2013).

PANG, MEYER, *et al.* (2015) estudaram o efeito da despressurização da pasta de cimento curada por três dias em temperaturas entre 24 °C e 60 °C e pressões entre 0,69 MPa a 51,7 MPa. Ao final da cura, as pastas foram despressurizadas a uma taxa de 0,345 MPa/min e foram realizados testes de tração por compressão diametral. Verificou-se que a resistência à tração por compressão diametral aumentou com o aumento da temperatura de cura. Este fenômeno foi atribuído ao maior grau de hidratação da pasta curada em temperatura mais alta. Não foram verificadas diferenças significativas com o aumento da pressão de cura nos valores de tração por compressão diametral para cura em temperatura ambiente. No entanto, observou-se que a superfície de fratura foi modificada com o aumento da pressão de cura. Nos corpos de prova curados em pressões de até 17,2 MPa, a superfície de fratura foi lisa, indicando um dano mínimo. No entanto, os corpos de prova curados em pressões maiores tiveram uma superfície de fratura irregular e mais rugosa. Segundo os autores, a taxa de despressurização adotada provavelmente induziu os danos. O gradiente de pressão entre a água dentro dos poros da amostra e a água externa ao corpo de prova durante a despressurização e o módulo de deformação volumétrica diferente entre a água e o cimento hidratado provocaram microfissuras no material, o que fez mudar a superfície de fratura.

Alguns outros pesquisadores também estudaram o efeito da pressão de cura em materiais cimentícios, no entanto analisaram juntamente com outras variáveis, tais como a temperatura, o que desfavorece o isolamento da influência da pressão (GRABOWSKI e GILLOT, 1989; LE SAOÛT, LÉCOLIER, *et al.*, 2006). Outro trabalho interessante foi o de KAWADKAR (1981) que estudou o efeito da pressão de cura em solução salina, porém o efeito da pressão ou da solução salina não pode ser isolado.

2.4 Efeito da adição de sal na hidratação do cimento Portland

Como já foi visto anteriormente, para a cimentação de zonas salinas é recomendado o uso de sistemas salinos. Tipicamente, concentrações de sal de 12 a 20 % de porcentagem de massa em relação à massa de água (BWOW - *By Weight Of Water*) de NaCl são usados em pastas que vão encontrar zonas salinas. 20 até 36 % BWOW (saturação) de NaCl são usados em pastas que irão encontrar e permanecer em contato com a rocha salina por todo o ciclo de vida do poço (NELSON e GUILLOT, 2006). Também tem sido relatado HUNTER, TAHMOURPOUR e FAUL (2010), que a adição de KCl pode ser usada com alternativa ao NaCl, em concentrações de 3 a 5% BWOW. No entanto, a adição destes sais resulta em modificações nas reações de hidratação e outras propriedades que variam em função do tipo e teor de sal. NaCl e KCl são conhecidos como aceleradores da hidratação do cimento Portland. No entanto, a eficiência da aceleração provocada por esses sais é significativamente menor que o da adição de CaCl_2 (PANG, BOUL e JIMENEZ, 2015).

Os cloretos são bem conhecidos como aceleradores de pega, sendo o cloreto mais difundido na literatura como acelerador, o CaCl_2 . No caso do CaCl_2 , as primeiras investigações sugeriam que sua ação se dava pela redução do período de indução atribuído ao pequeno tamanho iônico e alta difusividade do íon Cl^- em relação ao íon OH^- , o qual poderia resultar na antecipação da ruptura da camada de íons adsorvidos na superfície de hidratação de partículas de C_3S , acelerando assim sua dissolução (PANG, BOUL e JIMENEZ, 2015). Estudos mais recentes, frequentemente atribuem a aceleração a habilidade do CaCl_2 flocular hidrófilos coloidais, como o C-S-H em torno do grão de cimento nos estágios iniciais da hidratação, permitindo assim uma alta taxa de difusão e, como consequência, as reações de hidratação são aceleradas (CHEUNG, JEKNAVORIAN, *et al.*, 2011). Outros estudos sugerem que a aceleração pode ser devido

à maior velocidade de nucleação, ou taxa mais elevada de núcleos de crescimento do C-S-H na presença de CaCl_2 (PANG, BOUL e JIMENEZ, 2015). Segundo TAYLOR (1997), a adição de CaCl_2 afetou a relação cálcio-sílica, o grau de condensação do C-S-H e a morfologia deste produto.

Nas primeiras idades a adição de CaCl_2 promove um aumento na resistência, devido à aceleração nas reações de hidratação, no entanto, o efeito na resistência decresce com o tempo e a resistência final pode ser reduzida (TAYLOR, 1997). Ainda segundo o autor, o efeito de aceleração é mais forte em baixas temperaturas.

Vários estudos sugeriram que tanto os cátions quanto os ânions contribuem para o efeito da aceleração provocada por cloretos. No entanto, para íons como Mg^{2+} , há a precipitação de fases adicionais durante a hidratação do C_3S , o que dificulta o entendimento do fenômeno e assim o excluí desta consideração (TAYLOR, 1997). SKALNY e MAYCOCK (1975), sugeriram que entre os diversos tipos de cloretos, a ação se torna mais forte passando do monovalente para bivalente e quando o raio do cátion de acompanhamento diminui.



Raio iônico:

$\text{Ca}^{2+} = 0,099 \text{ nm}$
 $\text{Sr}^{2+} = 0,112 \text{ nm}$
 $\text{Ba}^{2+} = 0,134 \text{ nm}$

$\text{Li}^+ = 0,068 \text{ nm}$
 $\text{Na}^+ = 0,097 \text{ nm}$
 $\text{K}^+ = 0,133 \text{ nm}$

O cátion $2+$ mais efetivo tem o menor raio iônico, e o cátion $1+$ mais efetivo também tem o menor raio iônico. As sequências encontradas por diversas investigações possuem algumas variações influenciada pela concentração utilizada na execução do estudo. COLLEPARDI *et al.* (1968) *apud* SKALNY e MAYCOCK (1975) e KANTRO'S (1975) *apud* TAYLOR (1997) que em concentrações equivalentes de cloretos o efeito é consideravelmente típico. Esta sequência de classificação é bastante semelhante à série de Hoffmeister, o qual relaciona a habilidade de floculação dos colóides hidrofílicos (TAYLOR, 1997; CHEUNG, JEKNAVORIAN, *et al.*, 2011). Um efeito similar pode influenciar o crescimento de partículas de C-S-H.

Em concentrações consideradas normais (por exemplo $\leq 1 \text{ mol/l}$), o efeito de aceleração das reações de hidratação provocada pelos íons é suficientemente generalizado para sugerir que alguma propriedade geral de eletrólitos está envolvida (TAYLOR, 1997).

Uma consideração importante é que em concentrações muito altas, alguns sais que atuavam como aceleradores em baixas concentrações, tais como NaCl, passam a atuar como retardadores das reações de hidratação.

No caso de alguns cloretos, a desaceleração das reações de hidratação é provavelmente causada pela formação de camadas protetoras em torno do grão de cimento quando a quantidade de íons na solução é muito alta (TAYLOR, 1997). Segundo BENSTED (2004), concentrações muito altas de sais retardam a hidratação pela alteração da força iônica na solução de fases. Por outro lado, ZHOU, LIN, *et al.* (1996) relacionaram o fenômeno da desaceleração em ambientes com altas concentrações de sais com a blindagem mecânica ocasionada pela precipitação do sal. Até agora, a química das reações de aceleração e desaceleração das reações de hidratação produzida por sais ainda não é inteiramente compreendida e não há um mecanismo universal.

As ligações dos íons Cl^- com os sistemas cimentícios são bastante complexas e geralmente, fenômenos diferentes atuam simultaneamente. Os íons cloreto interagem com o C_3A e C_4AF formando principalmente fases cloroaluminato de cálcio hidratado ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{10}$), também chamado de sal de Friedel. Analogamente, principalmente em baixas temperaturas, $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{10}$ pode ser formado (CSIZMADIA, BALÁZS e TAMÁS, 2001). Segundo CSIZMADIA, BALÁZS e TAMÁS (2001), as propriedades do $\text{C}_3\text{F} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{10}$ são bastante semelhantes às do sal de Friedel, e além disso, os íons cloreto podem também ser quimiabsorvidos pelo C-S-H (BALONIS, LOTHENBACH, *et al.*, 2010).

A formação do sal de Friedel ainda não foi totalmente compreendida, no entanto, já existe uma teoria que está sendo bastante aceita. Segundo JUPE, WILKINSON, *et al.* (2007) o sal de Friedel é formado após do consumo total do sulfato de cálcio, e uma vez que o sulfato é esgotado, a quantidade remanescente de C_3A e C_4AF reage com os íons Cl^- para formar este sal ao invés de reagir com a etringita para formar monossulfato. JUPE, WILKINSON, *et al.* (2007) sugerem também que, após o consumo de todo o sulfato, a etringita também é convertida em sal de Friedel.

Por sua vez, GLASSER, KINDNESS e STRONACH (1999) propuseram que um composto AFm-estruturado contendo ânions cloreto e sulfato ($\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5\text{CaCl}_2 \cdot 0,5\text{C}\bar{\text{S}} \cdot 11\text{H}$), denominado sal de Kuzel, também pode ser formado. A estrutura do sal de Kuzel é composta por uma perfeita intercalação da estrutura do sal de Friedel e do monossulfato (MESBAH, FRANÇOIS, *et al.*, 2011). MESBAH, CAU-DIT-COUMES, *et al.* (2012) verificaram que: em baixas concentrações de cloreto, estarão presentes monossulfato e

sal de Kuzel; em concentrações intermediárias, o monossulfato será convertido totalmente em sal de Kuzel; e em altas concentrações de cloreto, sal de Friedel será predominante. A reação processa-se por precipitação transitória do sal de Kuzel, que é posteriormente convertida em sal de Friedel.

Por meio de espectro de ressonância magnética nuclear do núcleo de ^{23}Na realizado por BARBERON, BAROGHEL-BOUNY, *et al.* (2005) em uma pasta com 8,5% BWOW de NaCl em diversas idades, foi possível sugerir que não houve interação específica entre o íon sódio e o cimento hidratado. Segundo BENSTED (1995), os íons Na^+ são confinados no gel de C-S-H; no entanto, a morfologia do C-S-H formado em solução de NaCl não foi muito diferente daquele C-S-H produzido em água pura. Já ZHOU, LIN, *et al.* (1996) encontraram um C-S-H mais fibroso, em pastas com adição de NaCl.

Estudos realizados em pastas para cimentação com adição de NaCl revelaram que tanto as propriedades no estado fresco quanto as propriedades no estado endurecido foram afetadas de diferentes formas pela adição deste sal, dependendo da concentração e da temperatura de cura. O NaCl, em baixa concentração (1-10% em relação à massa de água), exerce efeito de aceleração das reações de hidratação, resultando em redução do tempo de espessamento², da perda de água por filtrado³ e do fluido livre⁴, sendo o teor de 5% geralmente relatado por promover o efeito de máxima aceleração. Entre 10 e 18%, o NaCl é praticamente neutro, e o tempo de espessamento é similar ao obtido para uma pasta sem a adição de NaCl. Uma adição acima de 18% causa o aumento no tempo de espessamento (SUMAN JUNIOR e ELLIS, 1977; NELSON e GUILLOT, 2006; ZHOU, LIN, *et al.*, 1996).

ZHOU, LIN, *et al.* (1996) estudaram a influência da adição de NaCl em várias propriedades relacionadas à pasta para cimentação. As matérias primas utilizadas foram: cimento classe G, NaCl e água; sendo a relação água/cimento igual a 0,44. Os teores de sal avaliados, em relação à massa de água, foram 5%, 15%, 25% e 36%. A Figura 2.10 apresenta os resultados encontrados de fluido livre e filtrado. A definição e metodologia para a determinação do teor de fluido livre é apresentado no item 4.7. Para todos os teores

² O tempo de espessamento, é definido como o tempo requerido para a pasta atingir determinada consistência, usualmente 100 *Bearden Unit* (Bc) (CAMPOS, SIMÃO, *et al.*, 2002).

³ O filtrado de uma pasta de cimento, é definido como a perda de fluido em um filtro prensa durante 30 minutos (CAMPOS, SIMÃO, *et al.*, 2002).

⁴ O fluido livre, é definido como o fluido exsudado após a pasta, em estado fresco, ser mantida em repouso por 2 horas.

de sal o conteúdo de fluido livre e perda de filtrado foram menores nas pastas com sal, sendo o mínimo conteúdo de fluido livre encontrado na pasta com adição de 5% de NaCl, e a mínima perda de filtrado na pasta com 15% de NaCl.

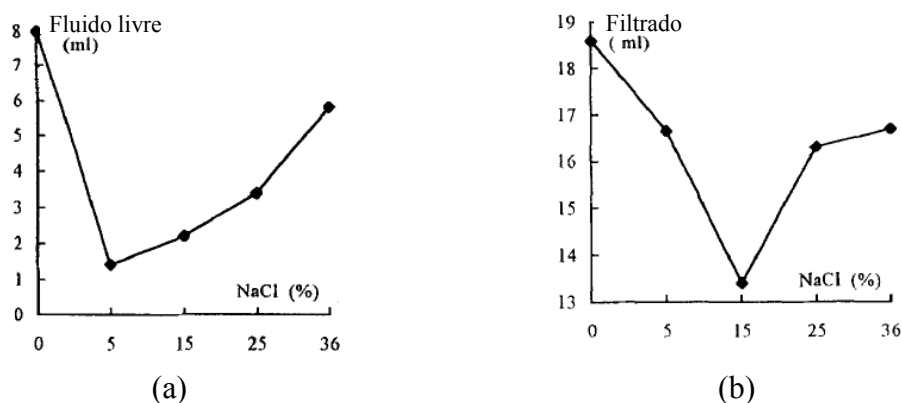


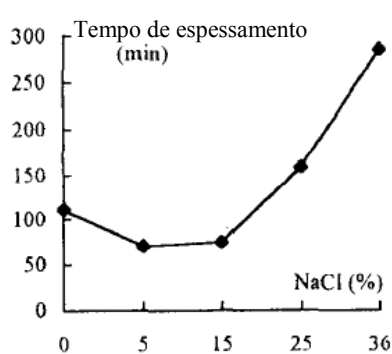
Figura 2.10: Efeito da adição de NaCl no conteúdo de fluido livre (a) e perda de filtrado (b). Adaptado de ZHOU, LIN, *et al.* (1996).

MELO (2009) estudou a influência do NaCl em pastas com cimento Portland especial (similar ao classe G) e água. Foram avaliados os teores de adição de sal de 5, 10, 15, 20 e 25%, em relação à massa de água, além da pasta de referência. As pastas com adição de NaCl foram dosadas para massa específica teórica de 1.870 kg/m^3 , tendo a relação a/c igual a 0,46, 0,47, 0,48, 0,49, 0,50 e 0,51 para as pastas com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de NaCl, respectivamente. Até 20% de adição de NaCl, os teores de fluido livre encontrados por MELO (2009) foram inferiores ao da pasta de referência, exceto para 25% de NaCl, onde o teor de fluido livre obtido foi superior ao da pasta de referência.

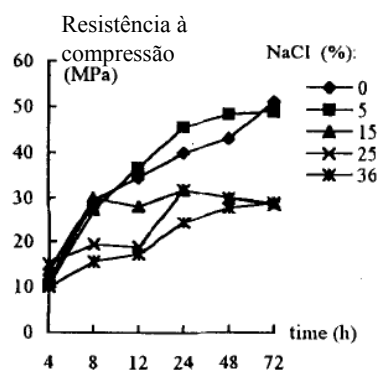
ZHOU, LIN, *et al.* (1996) encontraram redução no tempo de espessamento, avaliado na temperatura de 52°C , para até 15% de adição de NaCl. Isso ocorreu porque as reações de hidratação são aceleradas. No entanto, para teores maiores que 15% de NaCl o tempo de espessamento foi aumentado consideravelmente devido à desaceleração das reações de hidratação. Os resultados podem ser vistos no Figura 2.11(a). Do mesmo modo, MELO (2009) encontrou tempos de espessamento maiores para teores de adição superiores a 15% de NaCl – ensaio realizado a 50°C . Ainda nas características no estado fresco, MELO (2009) realizou ensaios de reologia e obteve redução nos valores de viscosidade plástica nas pastas com adição de NaCl. Por outro lado, para o limite de escoamento, os valores foram reduzidos apenas para teores de sal maiores que 15%. RAO, REDDY e BHASKAR (2012) verificaram que o tempo de início e fim de pega em

argamassas com sílica fume, determinados pelo método de Vicat, foi sendo reduzido quando se aumentou a adição de NaCl, sendo o teor máximo de adição utilizado de 2% (BWOW) de adição de NaCl.

No estado endurecido, ZHOU, LIN, *et al.* (1996) avaliaram a evolução da resistência à compressão das pastas com adição de NaCl, curadas na temperatura de 93°C e sob pressão de 20,7 MPa, por meio de ensaios destrutivos em cubos com 3 cm de aresta. A pasta com 5% de NaCl apresentou valores de resistência maiores que a pasta sem adição de sal para certos períodos de cura (24 e 48 h), por outro lado as pastas com teores maiores de NaCl tiveram seus valores de resistência substancialmente menores, resultados na Figura 2.11(b). MELO (2009) avaliou a resistência à compressão pelo método ultrassônico e as condições de cura foram: temperatura de 74°C e pressão de 20,7 MPa por 74h. A pasta com 5% de NaCl apresentou valor de resistência um pouco superior à pasta de referência durante toda a evolução da resistência. A pasta com 10% de adição obteve resistência 10% superior à pasta de referência. As pastas com maiores teores de sal tiveram suas resistências aproximadamente iguais entre si, entretanto reduzidas em 10% em relação à pasta sem adição de sal. RAO, REDDY e BHASKAR (2012) estudaram o efeito da adição de até 2% (BWOW) de NaCl em concretos contendo 10% de sílica fume. Os autores verificaram um incremento significativo na resistência para as idades jovens. Para idades superiores a 100 dias de cura, os concretos com NaCl apresentaram resistência inferior ao concreto de referência.



(a)



(b)

Figura 2.11: Efeito da adição de NaCl no tempo de espessamento (a) e evolução da resistência à compressão (b). Adaptado de ZHOU, LIN, *et al.*, (1996).

Como pode ser observado na Figura 2.12, para o mesmo período de cura, maiores teores de sal geralmente reduziram o conteúdo de hidróxido de cálcio (ZHOU, LIN, *et*

al., 1996). Segundo os autores, a baixa resistência das pastas salinas é resultado de um menor grau de hidratação.

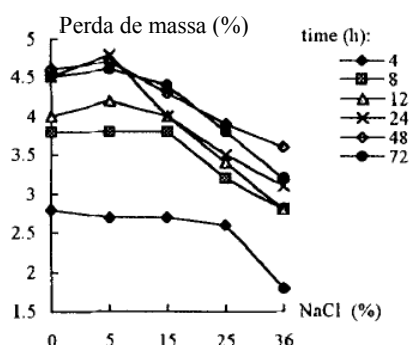


Figura 2.12: Efeito da adição de NaCl na perda de massa devido ao hidróxido de cálcio (ZHOU, LIN, *et al.*, 1996).

Resultados de DRX obtidos por ZHOU, LIN, *et al.* (1996), em pastas curadas por 24 horas em temperatura de 93°C e pressão de 20,7 MPa, mostraram o aparecimento de um pico relativo ao NaCl nas pastas com mais de 15% deste sal. O sal de Friedel foi detectado nas pastas com adição de 25 e 36% de NaCl. Nos resultados de DRX obtidos por MELO (2009), em pastas curadas em temperatura ambiente por 28 dias, não foram observados picos relativos ao NaCl, no entanto para todos os teores de NaCl foi encontrado o sal de Friedel nas respectivas pastas. Em imagens obtidas por MEV feitas por MELO (2009) de pastas com 25% de NaCl, curadas por 24h, foram observados cristais de NaCl. Por outro lado, em pastas curadas por 28 dias foi observado apenas o sal de Friedel. Segundo a autora, com 24 h de cura, o NaCl ainda não tinha participado das reações de hidratação.

É importante relatar que a inserção de altas concentrações de NaCl em pastas de cimento foi um dos primeiros métodos utilizados para se obter a expansão de materiais cimentícios. Após a pega, a expansão do cimento ocorre devido à pressão interna exercida pela cristalização dos sais dentro dos poros, e às reações de formação do clorosulfoaluminato (NELSON e GUILLOT, 2006). CARTER, AIME, *et al.* (1965) realizaram uma comparação do efeito expansivo de várias concentrações de NaCl em pastas com 50% de cimento Portland e 50% de cimento pozolânico, e 2% de bentonita, curadas em pressão atmosférica e temperatura de 27°C. O aumento da concentração de sal produziu incremento na expansão (Figura 2.13), no entanto não houve indicação de

deterioração depois de nove meses de análise. A partir de cinco meses de observação, a expansão parece ter sido estabilizada.

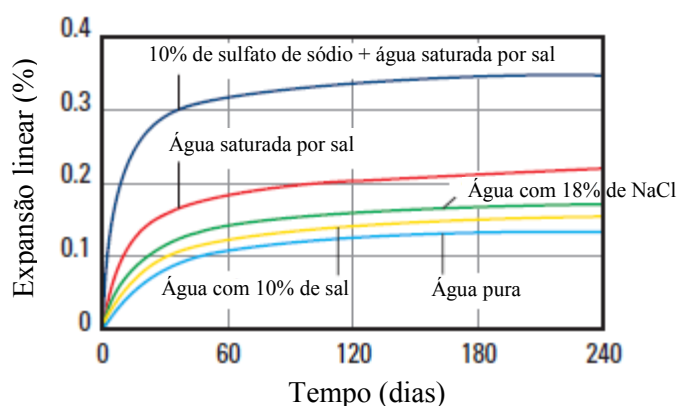


Figura 2.13: Expansão linear de pastas com adição de NaCl. Adaptado de NELSON e GUILLOT (2006)

Apesar de sistemas contendo até 5% de KCl serem utilizados desde 1984 em pastas para cimentação de poços de petróleo, por possuírem maior compatibilidade com os aditivos comumente utilizados, estudos sobre o assunto são bastante raros na literatura aberta.

YANG, GUAN, *et al.* (2009) verificaram a presença de singenita [$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$] quando estudou a solubilidade do sulfato de cálcio na presença de KCl. A precipitação de singenita também pode ocorrer em pastas de cimento com alta concentração de K^+ (TAYLOR, 1997). A presença de singenita pode causar alterações significativas da trabalhabilidade da pasta de cimento após deixar o misturador (BENSTED e BARNES, 2002) devido a remoção do $CaSO_4$ do sistema (TAYLOR, 1997), promovendo um enrijecimento precoce de pastas de cimento.

Dentre os poucos trabalhos existentes com adição de KCl, ALEIXO (2011) estudou a hidratação de pastas de cimento classe G - relação água-cimento 0,5 - com adição de 0,4%, 1%, 2%, 4%, 8%, 10% e 20% de KCl (BWOW) por calorimetria isotérmica na temperatura ambiente. Os resultados mostraram que houve um incremento na taxa de reação até a adição de 12% de KCl em relação à pasta sem adição de sal. Para 20% de adição, a taxa de hidratação foi reduzida, em relação pasta com 20% de KCl, no entanto ainda foi superior à pasta sem adição de sal. Segundo o autor, para os mesmos teores de adição de sal, o efeito de aceleração provocado pela adição do KCl é um pouco superior

à do NaCl, no entanto, ainda é significativamente menor, comparado com a adição de CaCl₂. O mesmo foi verificado por PANG, BOUL e JIMENEZ (2015).

VENKATESWARA, KONTAM, *et al.* (2011) estudaram a adição de até 1,5% de KCl (BWOW) em concretos curados à temperatura ambiente. Os autores observaram um incremento na resistência à compressão aos 28 e 90 dias de cura, com o aumento do teor de KCl. Resultados similares foram observados nos ensaios de tração por compressão diametral.

RAO, REDDY e BHASKAR (2012) estudaram a influência da adição de KCl até 0,5% (BWOW) em concretos contendo sílica ativa e curados à temperatura ambiente. Os autores verificaram um incremento na resistência à compressão, que foi mais significativo nas idades mais jovens.

3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1 Cimento

Ao longo de toda a pesquisa, utilizou-se um Cimento Portland CPP classe G ARS – alta resistência a sulfatos - (ABNT NBR 9831, 2006) produzido pela *Holcim* e proveniente de um único lote de produção. A Tabela 3.1 apresenta a composição química percentual, a composição potencial de Bogue (TAYLOR, 1997), e a massa específica do cimento, que foi determinada em um picnômetro a hélio *AccuPyc 1330 (Micrometrics)*. A composição química foi determinada por análise semi-quantitativa (*standardless*) em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, modelo *Axios^{max}* da Panalytical, no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). A amostra em pó foi prensada com ácido bórico para formação de um disco e em seguida fundida a uma temperatura de 1200°C. A perda ao fogo foi obtida de acordo com os procedimentos prescritos na ABNT NBR 5743 (1989).

Tabela 3.1: Composição química, composição de Bogue, massa específica e perda ao fogo do cimento Portland CPP classe G.

Composto	Conteúdo (%)	Fase	Conteúdo (%)
CaO	63,50	C ₃ S	56,9
SiO ₂	20,90	C ₂ S	17,0
Fe ₂ O ₃	5,05	C ₃ A	2,9
Al ₂ O ₃	4,32	C ₄ AF	15,4
SO ₃	2,29	C $\bar{S}$	2,3
MgO	1,60	Característica física	
K ₂ O	0,65	Massa específica	3,23 g/cm ³
Na ₂ O	0,26	Perda ao fogo	1,26%

Na Figura 3.1 é apresentada a distribuição do tamanho de partículas do cimento, determinada por laser em um equipamento *Malvern Mastersizer (2000)*. O fluido dispersante foi álcool etílico absoluto P.A., tempo de dispersão de 30 min, velocidade de 2000 rpm e ultrassom (com amplitude de 4,5 μ m) durante 90 segundos na amostra para assegurar a dispersão das partículas. A quantidade de material em solução foi determinada de forma que a obscuração, medida pelo analisador, apresentasse valor entre 10% e 15%. Ressalta-se que a distribuição de tamanho de partículas encontrada é típica de cimentos classe G, com tamanho de grãos um pouco maior que as outras classes de cimento.

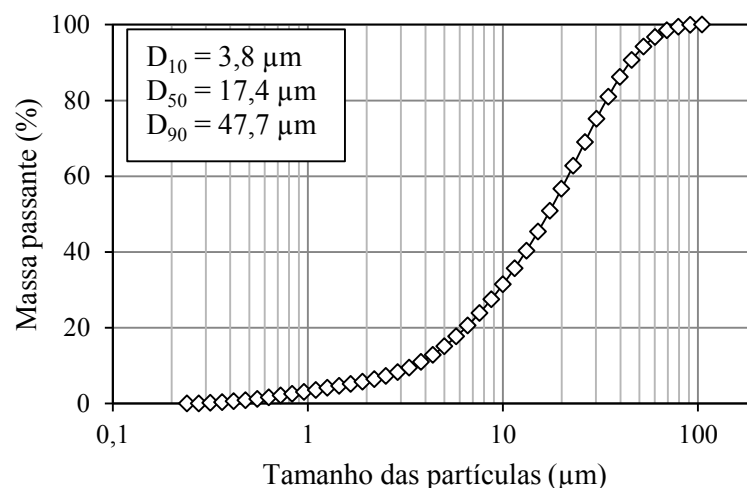


Figura 3.1: Curva granulométrica do cimento Portland CPP classe G.

A análise termogravimétrica do cimento anidro foi realizada em um equipamento *SDT Q600 TA Instruments*, com as seguintes condições experimentais: taxa de aquecimento constante de 10°C/min; temperatura entre 23 e 1000°C; gás de arraste nitrogênio com vazão de 100 mL/min; massa de amostra de aproximadamente 10 mg; e cadinho aberto de platina. A Figura 3.2 apresenta as curvas de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) obtidas para o cimento. Entre as temperaturas de 40°C a 350°C, houve uma pequena perda de massa na TGA devido à desidratação do gesso, etringita, silicatos e aluminatos. Entre 450 e 500°C, houve uma perda de massa mais significativa devido a desidroxilação do hidróxido de cálcio, o que ocasionou o pico 1 na DTG. Os picos 2 e 3 na DTG foram ocasionados pela descarbonatação do carbonato de cálcio pobremente cristalino e cristalino, respectivamente. Menos de 1% de água total combinada foi quantificada, assim como 1,1% de CH e 1,2% de CaCO₃. Esta hidratação incipiente do cimento pode ter ocorrido durante transporte armazenagem e manuseio do material e é considerada inevitável.

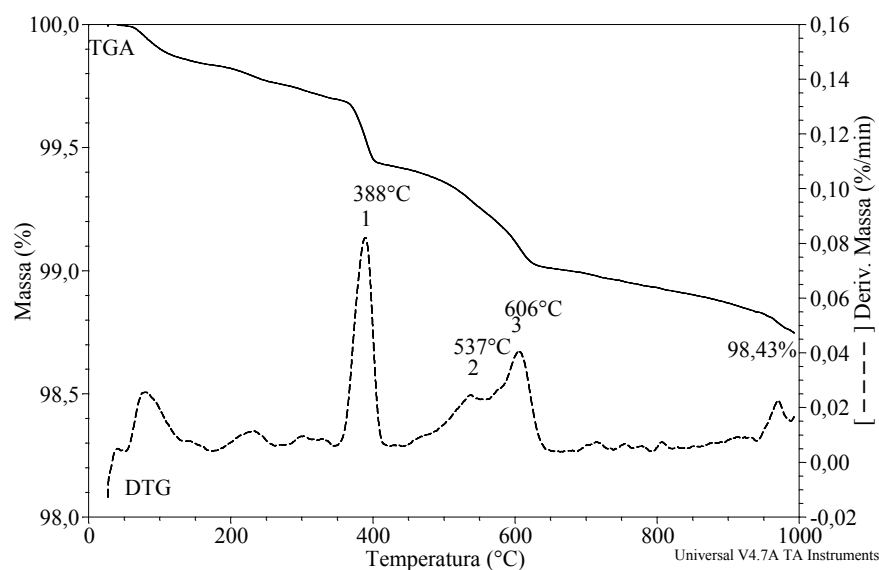


Figura 3.2: Curvas TGA e DTG do cimento Portland CPP classe G.

As fases cristalinas do cimento anidro foram determinadas por difratometria de raios X (DRX) utilizando um difratômetro *Bruker*, modelo *D8 Focus*, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operando a 40 kV and 40 mA. As varreduras foram realizadas no intervalo de 10-60° (2 θ), com passo angular de 0,02° e incremento do passo de 1s. No difratograma obtido (Figura 3.3), foram identificados picos das principais fases anidras do cimento, corroborando com os resultados obtidos na composição de Bogue.

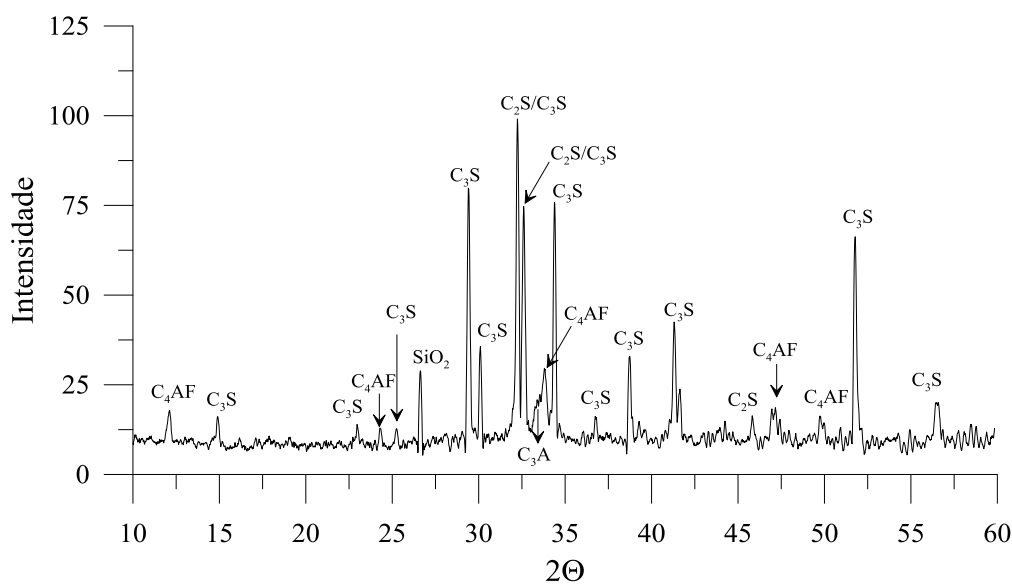


Figura 3.3: Difratograma de raios X do cimento Portland CPP classe G.

3.2 Aditivos

Nesta pesquisa foram utilizados três aditivos químicos: antiespumante, NaCl e KCl. O antiespumante utilizado foi o *D AIR 3000L – Halliburton* e é constituído basicamente de polipropileno-glicol, partículas de sílica hidrofóbica e um hidrocarboneto alifático. Suas características são apresentadas na Tabela 3.2. Este tipo de antiespumante foi escolhido por ser compatível com o NaCl, além de não afetar características da pasta como o filtrado, o tempo de espessamento e a resistência à compressão.

Antiespumantes são adicionados em pequenas quantidades, aproximadamente 0,2% da massa de cimento, para remover a espuma que se forma durante a mistura da pasta de cimento, no entanto não removem todo o ar incorporado na pasta. O excesso de espuma na pasta pode causar cavitação na bomba e perda de sucção, além de inviabilizar o cálculo do volume de pasta pela densidade. Uma das principais causas da formação de espuma é o emprego de aditivos como sais e ácidos orgânicos (BENSTED, 1995).

Tabela 3.2: Características do antiespumante fornecida pelo fabricante.

Aditivo	DAIR 3000L
Função	Antiespumante
Massa Específica (g/cm³)	0,93
Estado físico	Líquido
Concentração *	0,002% – 0,45%
Temperatura de atuação (°C)	15 – 204

* Faixa de concentração indicada pelo fabricante em função da massa de cimento.

No estudo do efeito da adição de sal na hidratação e propriedades físico-químicas e mecânicas de pastas de cimento, foram utilizados dois sais: cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl). A Tabela 3.1 apresenta valores de massa específica, solubilidade em água a 20°C e temperatura de fusão dos sais utilizados. A massa específica foi determinada pelo método de picnometria a hélio. A temperatura de fusão foi determinada no ensaio de análise térmica apresentado na Figura 3.4.

Tabela 3.3: Propriedades físicas dos sais utilizados.

Sal	NaCl	KCl
Massa específica (g/cm³)	2,19	2,03
Solubilidade a 20°C (g sal/ 100g de água) - (LIDE, 1990)	35,9	34,4
Temperatura de fusão (°C)	794	760

A análise térmica dos sais foi realizada em um equipamento SDT Q600 TA Instruments, seguindo o mesmo procedimento realizado para o cimento (item 3). As curvas TGA/DTG e calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos sais são apresentadas na Figura 3.4. Como pode ser observado, as curvas de TGA apresentam uma única perda de massa, que corresponde a um único pico na DTG. Na curva DSC, o primeiro pico endotérmico que ocorre nas temperaturas de 794°C e 760°C para o NaCl e KCl, respectivamente, correspondem a fusão destes materiais. Interessante observar que este o pico foi tão intenso que provocou um ruído na curva DTG. Após a fusão, NaCl e KCl volatilizam. Estes resultados estão de acordo com a literatura (HATAKEYAMA e LIU, 1998).

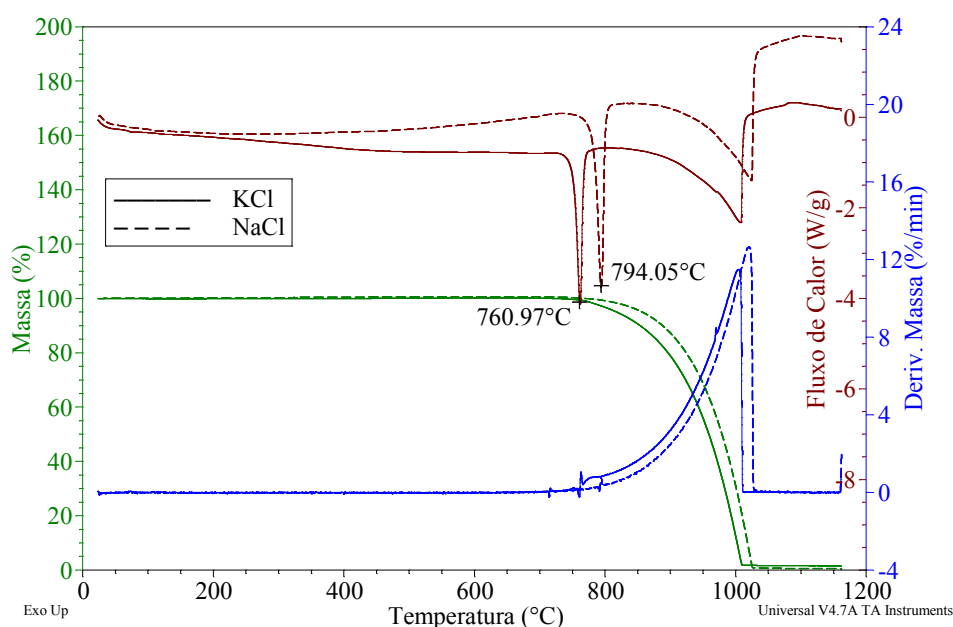


Figura 3.4: Curvas TGA/DTG e DSC do NaCl e KCl.

Os difratogramas de raios X dos sais foram obtidos em um difratômetro BRUKER, da mesma maneira que o obtido para o cimento. Nos difratogramas (Figura 3.5) foi possível observar a natureza cristalina dos sais, em que os picos de alta intensidade correspondem a KCl (silvita) e NaCl (halita). Uma pequena contaminação de sulfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$) foi encontrada no NaCl.

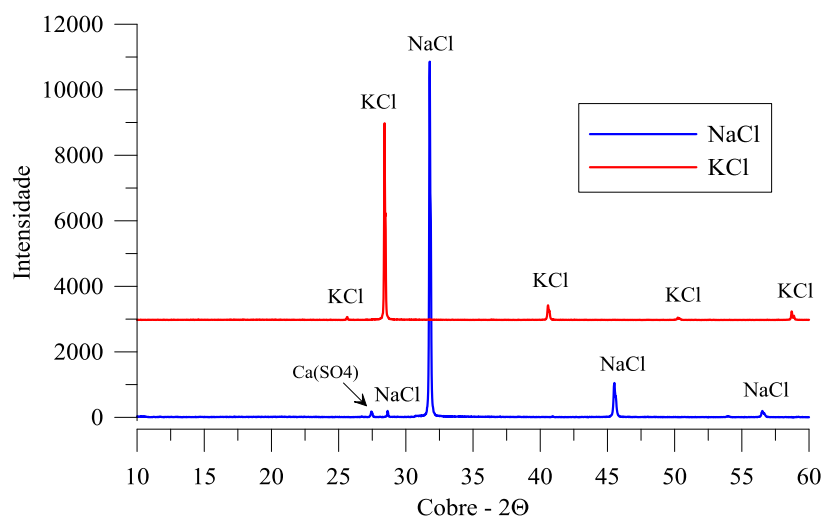


Figura 3.5: Difratoogramas de raios X do NaCl e KCl.

3.3 Água

A água utilizada na confecção das pastas foi proveniente do sistema de abastecimento da cidade do Rio de Janeiro, sendo submetida a um processo de deionização para a remoção de íons contaminantes.

4 METODOLOGIA DE PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS

4.1 *Planejamento experimental*

Esta tese teve seu objetivo principal dividido em três estudos específicos, sendo eles: o efeito da temperatura de cura no comportamento de pastas de cimento; o efeito da pressão de cura no comportamento de pastas de cimento; e efeito da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas de cimento.

O estudo do efeito da temperatura de cura visou entender as diferenças na hidratação e no desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas de uma pasta de cimento classe G curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C. Para isso, foi realizado o programa experimental apresentado no organograma da Figura 4.1. A temperatura de 60 °C foi escolhida por ser a temperatura aproximada de campos do pré-sal. Segundo BELTRÃO, SOMBRA, *et al.* (2009) a temperatura da camada salina não é superior a 64 °C no campo de Lula (um dos campos do pré-sal) e em áreas vizinhas. Os resultados do estudo sobre a influência da temperatura de cura serviram como referência para os estudos sobre o efeito da pressão de cura e da adição de sal.

O organograma ilustrado na Figura 4.2 apresenta o programa experimental desenvolvido para estudar o efeito da pressão de cura na hidratação e nas propriedades físicas e mecânicas de uma pasta de cimento. Neste estudo, uma pasta foi produzida e curada na temperatura de 60 °C sob diversas pressões, sendo elas: 14,7 psi (0,1 MPa - pressão atmosférica), 1 kpsi (6,89 MPa), 2 kpsi (13,79 MPa), 3 kpsi (20,68 MPa), 5 kpsi (34,47 MPa), 8 kpsi (55,16 MPa) e 13kpsi (89,63 MPa). O limite superior da pressão de 13 kpsi foi escolhido por ser a pressão máxima de fundo de poço verificada em alguns poços perfurados na camada pré-sal (AZEVEDO, ROSOLEN, *et al.*, 2010). No presente estudo, as pastas foram avaliadas até a idade de 7 dias, pois após esta idade, na temperatura de cura de 60 °C não foram verificadas diferenças significativas na maioria de suas propriedades.

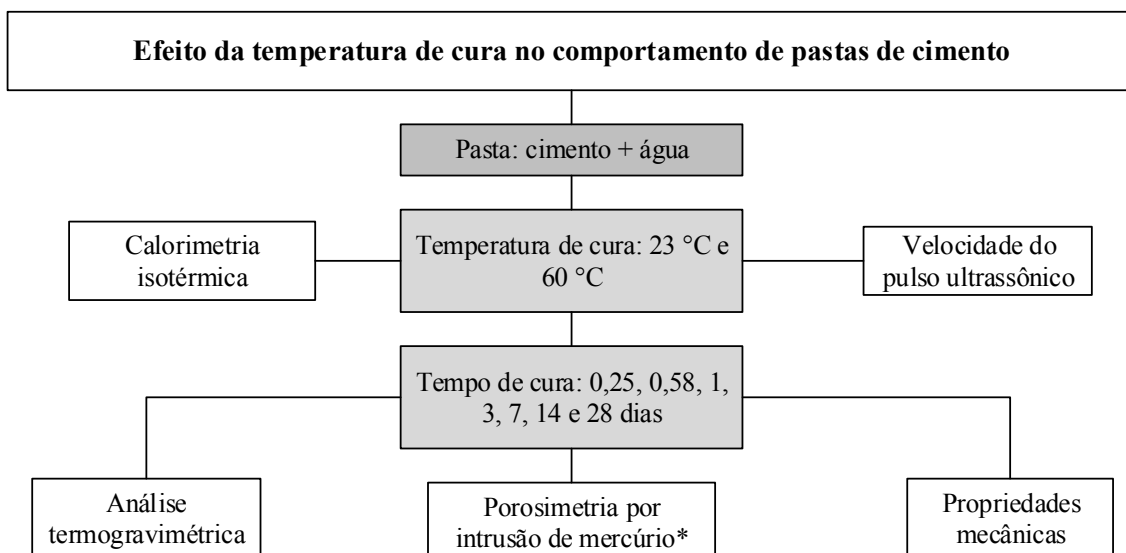


Figura 4.1: Programa experimental do estudo do efeito da temperatura de cura no comportamento de pastas de cimento (*Ensaio não realizado para todas as idades).

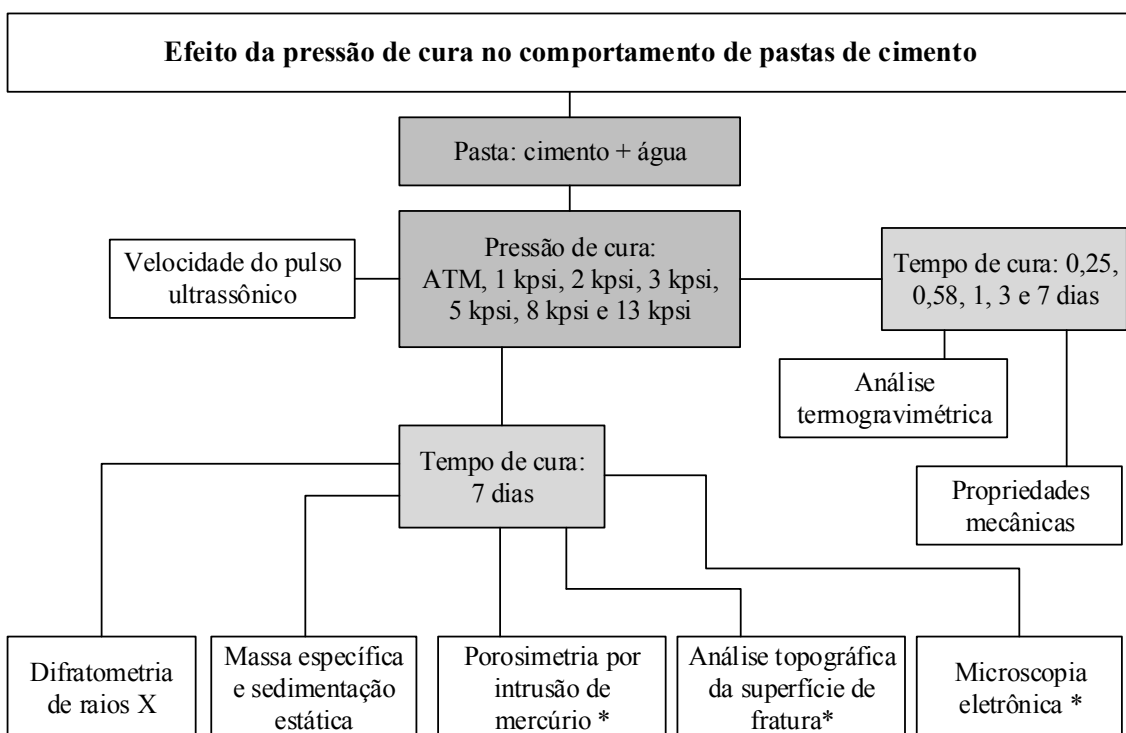


Figura 4.2: Programa experimental do estudo do efeito da pressão de cura no comportamento de pastas de cimento (*Ensaio não realizado para todas as pressões de cura).

O organograma da Figura 4.3 ilustra o programa experimental desenvolvido para estudar a influência da adição de NaCl e KCl nas pastas de cimento, avaliando as modificações nas propriedades no estado fluido, na hidratação e no comportamento físico e mecânico. Neste estudo, foram adicionadas às pastas teores específicos de NaCl (5, 10,

12,5, 15, 17,5, 20 e 36%) e KCl (1, 3, 5, 7, 10, 15, 20 e 34 %), em relação à massa de água. A cura foi realizada em pressão atmosférica e, majoritariamente, na temperatura de 60 °C.

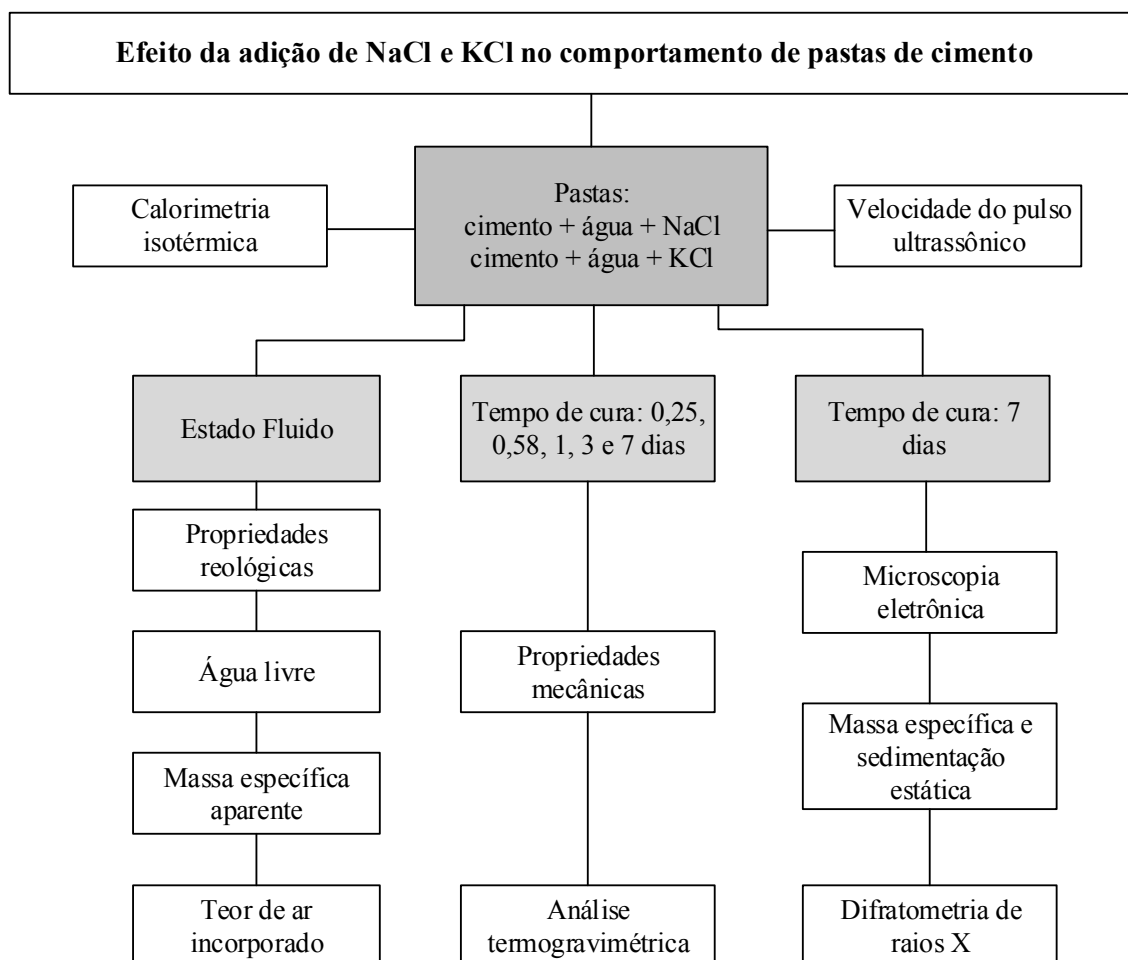


Figura 4.3: Programa experimental do estudo do efeito da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas de cimento.

4.2 Dosagem

A pasta de referência, chamada de P, foi dosada com relação água/cimento 0,44 e 0,25% de adição de antiespumante em relação à massa de cimento. Na dosagem das pastas salinas, utilizou-se a pasta P, a relação água/cimento e o teor de antiespumante foram mantidos fixos e adicionou-se sal em diversos teores, em relação à massa de água (BWOW - *By Weight Of Water*), até o teor de saturação de cada sal. O teor de saturação correspondeu à concentração máxima de sal que pode ser solubilizada em água na

temperatura de 20 °C. Assim, foram confeccionadas pastas com 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% BWOW de NaCl, bem como pastas com 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 34% de KCl. É interessante ressaltar que os teores tipicamente utilizados em campo são 15% e 36% de NaCl e 3 a 5% de KCl (HUNTER, TAHMOURPOUR e FAUL, 2010; SWETMAN, FAUL e BALLEW, 1999; NELSON e GUILLOT, 2006). Por isso, um refinamento próximo a estes teores foi feito nesta pesquisa.

Após a dosagem, a massa específica teórica das pastas foi calculada com os valores de massa específica de cada material utilizado. A Tabela 4.1 apresenta a composição das pastas estudadas e seus respectivos valores de massa específica teórica. As adições de NaCl e KCl fizeram com que a massa específica teórica das pastas fosse levemente aumentada.

Tabela 4.1: Composição e massa específica teórica das pastas.

Mistura	Materiais (kg/m³)				Massa específica teórica (kg/m³)
	Cimento	Água	D-AIR 3000L	Sal	
P	1329,28	584,88	3,32	-	1917
P5%NaCl	1311,78	577,18	3,32	28,86	1921
P10%NaCl	1294,74	569,68	3,24	56,97	1925
P12,5%NaCl	1286,38	566,01	3,22	70,75	1926
P15%NaCl	1278,13	562,38	3,20	84,36	1928
P17,5%NaCl	1269,98	558,79	3,17	97,79	1930
P20%NaCl	1261,94	555,25	3,15	111,05	1931
P36%NaCl	1212,78	533,63	3,03	192,11	1942
P1%KCl	1325,47	583,21	3,31	5,83	1918
P3%KCl	1317,92	576,60	3,28	28,83	1919
P5%KCl	1310,45	576,60	3,28	28,83	1919
P7%KCl	1303,07	573,35	3,26	40,13	1920
P10%KCl	1292,14	568,54	3,23	56,85	1921
P15%KCl	1274,34	560,71	3,19	84,11	1922
P20%KCl	1257,03	553,09	3,14	110,62	1924
P34%KCl	1210,95	532,82	3,03	181,16	1928

4.3 Preparo, homogeneização, moldagem e cura

Foram utilizados dois misturadores de palhetas com controle de rotação para o preparo das pastas, um com capacidade de 1 litro – modelo 3060 *Chandler* (Figura 4.4a)

e outro com capacidade de 4 litros, modelo 3070 também da *Chandler* (Figura 4.4b), quando a quantidade de pasta a ser preparada excedia 600ml.

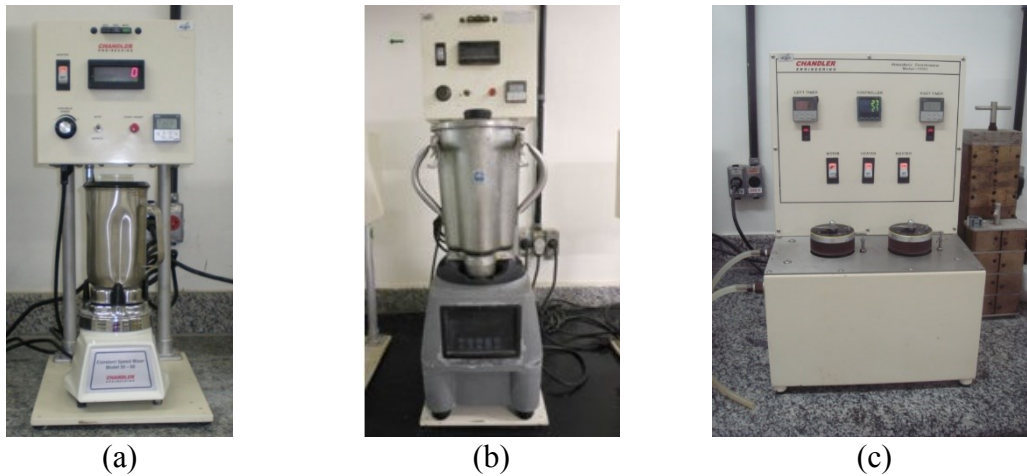


Figura 4.4: Misturadores de palhetas *Chandler*: (a) capacidade de 1l e (b) capacidade de 4l; e (c) consistômetro atmosférico *Chandler*.

As pastas foram produzidas em sala climatizada à $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$. A pesagem da água e do antiespumante foi realizada diretamente no copo do misturador e a pesagem do cimento e do sal foi feita em recipientes isolados. Para a produção de 600 ml de pasta, a mistura foi realizada em duas etapas descritas a seguir: (i) mistura do sal com a fase líquida em velocidade baixa $[(4000 \pm 200) \text{ rpm}]$ durante 50 segundos para a dissolução completa do sal - quando a pasta não possuía sal esta etapa era suprimida; (ii) mistura em velocidade baixa durante a colocação do cimento no copo com ajuda de um funil por 15 segundos. Mistura por 35 segundos em velocidade alta $[(12000 \pm 500) \text{ rpm}]$.

Quando foi necessário preparar um volume maior que 600 ml de pasta, foi utilizado o misturador com 4 litros de capacidade e aumentou-se o tempo de mistura, mantendo a velocidade de rotação da palheta, afim de conservar constante a energia de mistura de 5,8 kJ/kg da pasta. Para o cálculo da energia de mistura, foi utilizada a Equação 11 desenvolvida por VORKINN e SANDERS (1993). Tal equação permite a determinação da energia de mistura/massa de mistura em função da rotação e do tempo de mistura em cada rotação.

$$\frac{E}{M} = \frac{k}{V} \cdot \sum \left[\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot rpm}{60} \right)^2 \cdot t \right] \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

E – Energia de mistura, em quilojoules (kJ);

M – Massa da pasta, em quilogramas (kg);

k – Constante determinada experimentalmente, que é igual a $6,1 \times 10^{-8}$;

V – Volume de pasta, em litros (l);

t – Tempo de mistura, em segundos (s).

Para a determinação das propriedades reológicas e do fluido livre e sedimentação estática das pastas salinas, após o preparo, as pastas foram homogeneizadas em um consistômetro atmosférico Chandler (Figura 4.4c) por 20 minutos a uma velocidade de (150 ± 15) rpm e temperatura de $(27 \pm 1) ^\circ\text{C}$, de acordo com os procedimentos da ABNT NBR 9831 (2006).

Para a determinação das propriedades no estado endurecido foram confeccionados corpos de prova cilíndrico de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, utilizando moldes construídos em latão (Figura 4.5), bipartidos e com tampa, que possuía pequenos orifícios para a transmissão da pressão do meio para a pasta. Após o preparo, as diferentes pastas foram vertidas nos moldes em duas camadas de alturas aproximadamente iguais. Cada camada foi adensada, com auxílio de um bastão de vidro com movimentos circulares, por 45 segundos, para a eliminação de bolhas de ar. Em seguida, os moldes foram tampados até que uma pequena quantidade de pasta extravasasse pelos orifícios da tampa. Por fim, as pastas foram encaminhadas para a cura.



Figura 4.5: Moldes cilíndricos (50 mm x 100 mm) preenchidos com pasta.

Quatro tipos de cura foram realizados, como mostra a Tabela 4.2. A cura do tipo I foi realizada em um recipiente com água em sala climatizada $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica (0,01 kpsi). Os moldes preenchidos com pasta foram mergulhados neste

banho e permaneceram pelo período de cura determinado. Por fim, os corpos de prova foram retirados do banho e desmoldados.

A cura do tipo II foi realizada em banho térmico (Figura 4.6a). Neste tipo de cura os moldes preenchidos com pastas foram mergulhados no banho que estava, inicialmente, na temperatura de $(27 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. Em seguida, iniciou-se o aquecimento e a temperatura de $60 ^\circ\text{C}$ foi atingida em aproximadamente 90 min. Os corpos de prova permaneceram à $(60 \pm 1) ^\circ\text{C}$ pelo tempo de cura determinados. Finalizado o tempo de cura, as amostras foram resfriadas até a temperatura de $(27 \pm 1,5) ^\circ\text{C}$, em aproximadamente 45 minutos, em um banho de resfriamento. Por fim, os corpos de prova foram desmoldados. A Figura 4.7 representa o histórico de temperatura dos corpos de prova submetidos à cura do tipo II.

Tabela 4.2: Condições de cura: temperatura, pressão e tempo.

Cura	T ($^\circ\text{C}$)		Pressão (kpsi)							Tempo (dias)						
	23	60	atm	1	2	3	5	8	13	0,25	0,58	1	3	7	14	28
I	x		x							x	x	x	x	x	x	x
II		x	x							x	x	x	x	x	x	x
III		x		x	x	x	x			x	x	x	x	x		
IV		x						x	x			x	x	x		



(a)



(b)

Figura 4.6: Equipamentos para cura: (a) banho térmico, (b) câmara de cura sob pressão *Chandler* (modelo 7355).

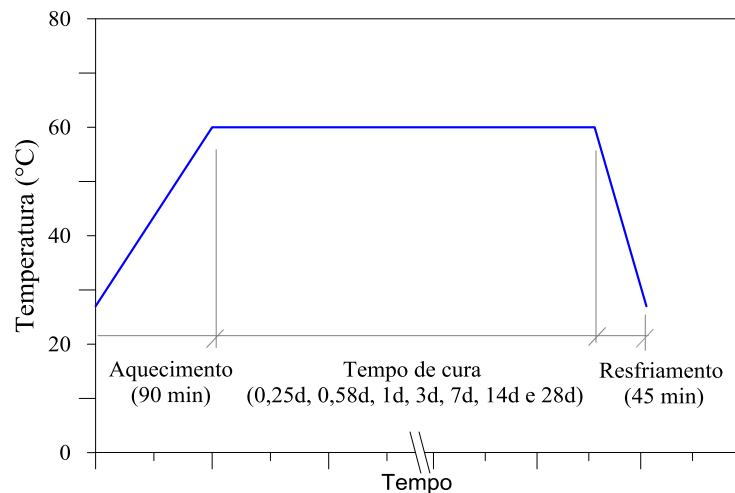


Figura 4.7: Histórico de temperatura das amostras curadas na temperatura de 60°C e pressões atmosférica, 1 kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi e 5 kpsi.

A cura do tipo III foi realizada em uma câmara de cura sob pressão (Figura 4.6b). Para isso, foram utilizadas duas câmaras de cura da Chandler, modelo 7370 (pressão máxima de trabalho 3 kpsi) e 7355 (pressão máxima de trabalho 5 kpsi). Neste tipo de cura, os moldes preenchidos com pasta foram posicionados no vaso de pressão da câmara de cura, que foi preenchido com água, fechado e em seguida iniciou-se o aquecimento e a pressurização. A temperatura de 60°C e a pressão escolhida foi atingida em 90 min. As amostras permaneceram à (60 ± 1) °C, nas pressões de 1kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi e 5 kpsi pelo tempo de cura determinado. Finalizado o tempo de cura, as amostras foram despressurizadas e resfriadas até a temperatura de $(27 \pm 1,5)$ °C em aproximadamente 45 minutos, por meio de um sistema de resfriamento da própria câmara. As rampas de aquecimento e resfriamento foram as mesmas utilizadas na cura do tipo II. A Figura 4.8 ilustra o histórico de pressão das amostras submetidas à cura do tipo III. Após despressurização e resfriamento, os corpos de prova foram desmoldados.

A cura do tipo IV foi realizada em uma câmara de cura Chandler modelo 1910 (pressão máxima de trabalho 25 kpsi) do CENPES/PETROBRAS. A diferença entre esta câmara de cura e as câmaras de curas utilizadas na cura do tipo III, além da pressão máxima de trabalho, é que o fluido utilizado para pressurização das amostras é óleo mineral, que por ser mais eficiente em evitar perdas de pressão, permite alcançar maiores pressões. Esta câmara foi utilizada para cura em pressões de 8 kpsi e 13 kpsi. A temperatura de 60°C e a pressão escolhida foi atingida em 90 min. As amostras permaneceram a (60 ± 1) °C pelos tempos de cura determinados. Finalizado o tempo de cura, as amostras foram despressurizadas e resfriadas até a temperatura de $(27 \pm 1,5)$ °C

em aproximadamente 3 h por meio de um sistema de resfriamento da própria câmara de cura. O aumento no tempo de resfriamento, em relação à cura do tipo III, se deu devido à maior espessura do vaso de pressão e à menor condutividade térmica do óleo em relação à água. Por esta razão, decidiu-se não estudar as amostras curadas por 0,25 d (6 h) e 0,58 d (14 h) curada nas pressões de 8 kpsi e 13 kpsi, pois o período de resfriamento seria bastante longo e a pasta continuaria hidratando, o que comprometeria uma comparação de resultados com as pastas que foram curadas em pressões mais baixas e resfriadas mais rapidamente. Após o resfriamento e despressurização, os corpos de prova foram retirados da câmara de cura e desmoldados. A Figura 4.9 ilustra o histórico de pressão das amostras submetidas à cura do tipo IV.

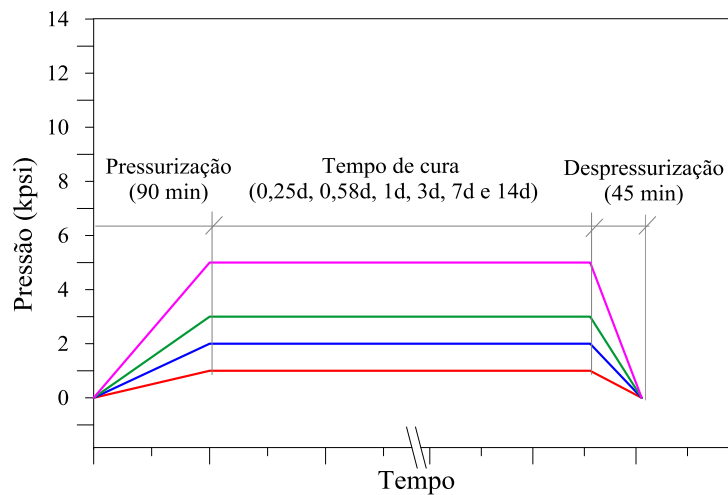


Figura 4.8: Histórico de pressão das amostras curadas na temperatura de 60°C e pressões de 1 kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi e 5 kpsi.

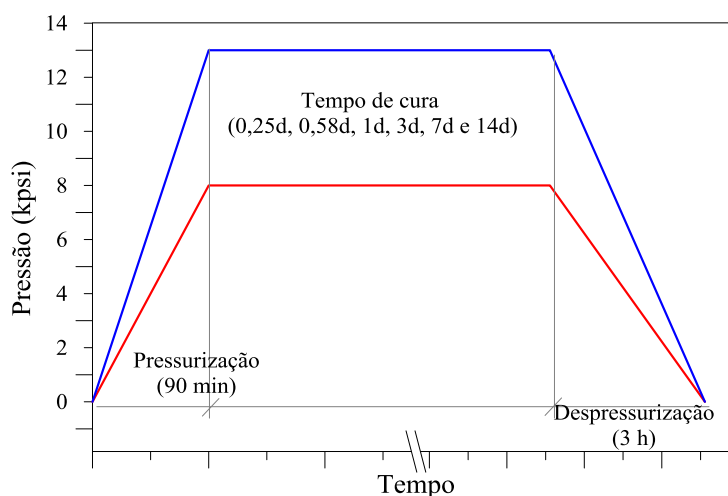


Figura 4.9: Histórico de pressão das amostras curadas na temperatura de 60°C e pressões de 8 kpsi e 13 kpsi.

4.4 *Massa específica aparente no estado fluido*

O ensaio de massa específica aparente no estado fluido foi realizado de acordo com os procedimentos descritos no PROCELAB (CAMPOS, FONSECA, *et al.*, 2005), em uma balança de lama *Fann* Modelo 140, que contém um copo, onde o fluido é inserido como pode ser visto na Figura 4.10. A balança é então equilibrada por contrapesos posicionados na extremidade oposta ao copo e por um cursor que se move livremente ao longo de uma escala graduada. A balança é equilibrada com o auxílio de um nível de bolha. O preparo da pasta foi realizado de acordo com o procedimento descrito no item 4.3. Neste ensaio, após o preparo, a pasta foi vertida no copo da balança, previamente calibrado com água destilada. Em seguida, a inexistência de bolhas de ar aprisionadas foi verificada e, por último, o copo foi totalmente preenchido com a pasta. A balança foi lavada, seca e colocada sobre sua base. Finalmente, a medição da massa específica aparente foi feita deslocando-se o cursor até a obtenção do equilíbrio, verificado por meio da centralização da bolha do indicador de nível. A precisão da balança de lama utilizada é de 0,012 g/cm³.

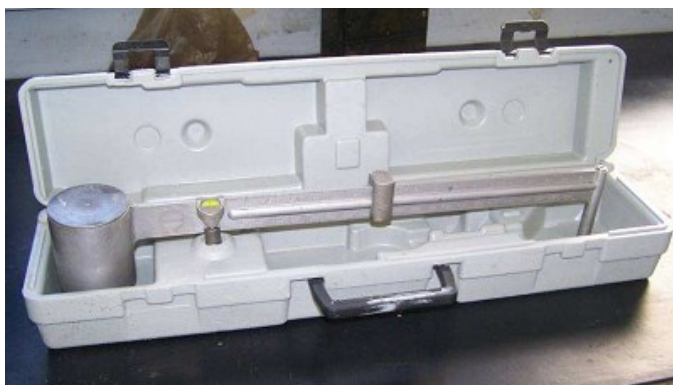


Figura 4.10: Balança de lama utilizada na determinação da massa específica aparente.

4.5 *Teor de ar incorporado no estado fluido*

O teor de ar incorporado no estado fluido foi determinado pelo método pressométrico em um aparelho medidor de ar incorporado da Solotest, usualmente utilizado para medir o ar incorporado em argamassas, com capacidade de 1 l.

Após a confecção, a pasta foi vertida no recipiente em camada única e a superfície foi rasada com uma régua metálica. A tampa foi posicionada, a pasta foi ligeiramente pressurizada (aproximadamente 1,5 kPa) e em seguida o teor de ar incorporado foi lido diretamente no manômetro do equipamento.

4.6 *Propriedades reológicas*

As propriedades reológicas das pastas (limite de escoamento, viscosidade plástica, força gel inicial e força gel final) foram determinadas utilizando um viscosímetro rotativo *Chandler* modelo 3506 (Figura 4.11). O conjunto rotor-bob empregado foi o R1-B1, com razão de raios igual a 1,07. O ensaio foi realizado na temperatura de 27 °C, conforme os procedimentos descritos na ABNT NBR 9831 (2006).



Figura 4.11: Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais com copo térmico, *Chandler*.

Para a realização do ensaio, a pasta foi vertida no copo térmico do viscosímetro previamente aquecido à temperatura de ensaio após a etapa de homogeneização. As leituras de deflexão foram realizadas para as velocidades de rotação de 300 rpm, 200 rpm e 100 rpm, em tempos determinados pela norma. O motor foi então desligado durante 10 segundos e, em seguida, novamente ligado na velocidade de 3 rpm. A máxima deflexão observada foi anotada para o cálculo do gel inicial da pasta. O motor foi desligado novamente e, após 10 minutos de repouso, o motor foi ligado na velocidade de 3 rpm. A máxima deflexão lida foi registrada a fim de se determinar o gel final da pasta. Foram realizados no mínimo 3 testes para cada pasta.

Por meio da Equação 12 e da Equação 13 foram calculadas a taxas de deformação para o tipo de rotor utilizado no viscosímetro, respectivamente.

$$\omega = \frac{2\pi\Omega}{60} \quad \text{Equação 12}$$

$$\gamma = \frac{2\omega R_0^2}{(R_0^2 - R_i^2)} \quad \text{Equação 13}$$

Onde:

γ – Taxa de deformação (s^{-1});

ω – Velocidade angular (s^{-1});

Ω – Velocidade de rotação do viscosímetro (rpm);

R_0 – Raio interno do rotor [(36,83 $\pm$ 0,05) cm];

R_i – Raio interno do bob [(34,49 $\pm$ 0,05) cm].

Em seguida, a tensão de cisalhamento foi calculada pela Equação 14.

$$\tau = F_\tau F_m \theta \quad \text{Equação 14}$$

Onde:

τ – Tensão de cisalhamento (Pa);

F_τ – Fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro para uma dada combinação rotor-bob ($F_\tau = 0,511$ Pa);

F_m – Coeficiente da mola de torção do instrumento – ($F_1 = 1$);

θ – Leitura do viscosímetro em graus.

Com os resultados de taxa de deformação e de tensão de cisalhamento, foi possível a determinação do limite de escoamento e da viscosidade plástica, com o emprego de um ajuste linear (Equação 15), ao se admitir que as pastas se comportam como um fluido de *Bingham*.

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad \text{Equação 15}$$

Onde:

τ_0 – Limite de escoamento (Pa);

μ_p – Viscosidade plástica (Pa.s);

γ – Taxa de deformação (s^{-1}).

Para a obtenção da força gel inicial e da força gel final, em Pa, as leituras obtidas foram multiplicadas pelo fator da tensão de cisalhamento do viscosímetro (F_τ).

Enquanto o limite de escoamento é uma medida de forças atrativas existentes entre as partículas da pasta em condições dinâmicas, a força gel é a medida de forças atrativas entre as partículas da pasta em condições estáticas (NELSON e GUILLOT, 2006).

4.7 *Teor de fluido livre*

Quando uma pasta é deixada em repouso durante um período de tempo antes do endurecimento, uma porção aquosa pode migrar no sentido ascendente, acumulando no topo da coluna. Isso ocorre dado que as partículas de cimento não completamente dispersas interagem através de forças eletrostáticas. Uma estrutura floculada é formada e suporta o peso de uma dada partícula. Se o anular do poço é suficiente restrito, o peso das partículas é transmitido às paredes e a pasta se auto suporta. No entanto, estes casos são raros; normalmente, o peso da partícula de cimento é transmitido ao fundo pela estrutura do gel e ocorre uma deformação estrutural. A água é expulsa da camada inferior e é acomodada em uma camada superior, menos carregada. A capacidade da camada superior de acomodar um determinado volume de água é limitada; assim uma camada de água pode se formar no topo da pasta (NELSON e GUILLOT, 2006). O fluido acumulado no topo da coluna é chamado de fluido livre, ou também água livre. Tem sido recomendado evitar o termo água livre, para evitar confusão com o termo a água livre, ou seja a água não ligada aos hidratos.

A determinação do teor de fluido livre foi realizada de acordo com os procedimentos recomendados pela norma ABNT NBR 9831 (2006). Após a confecção, as pastas foram homogeneizadas na temperatura de 27 °C, seguindo a metodologia descrita no item 4.3, e transferidas para o frasco de Erlenmeyer (Figura 4.12a), na massa de (760 ± 5) g. O frasco, então, foi vedado com filme plástico e colocado em local isento de vibrações pelo período de $2 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ em sala climatizada $[(23 \pm 1) \text{ °C}]$. No fim deste período, a massa de água sobrenadante (Figura 4.12b) foi removida por meio de uma pipeta e seu volume medido com auxílio de uma proveta graduada. Foram realizados no mínimo 3 testes para cada pasta. O fluido livre, em percentual, é dado pela Equação 16.

$$Fl = 100 \frac{V_{Fl}\rho}{m_p}$$

Equação 16

Onde:

Fl – Conteúdo de fluido livre da pasta (%);

V_{Fl} – Volume de fluido sobrenadante coletado (ml);

m_p – Massa inicial da pasta (g);

ρ – massa específica teórica da pasta (g/cm³).

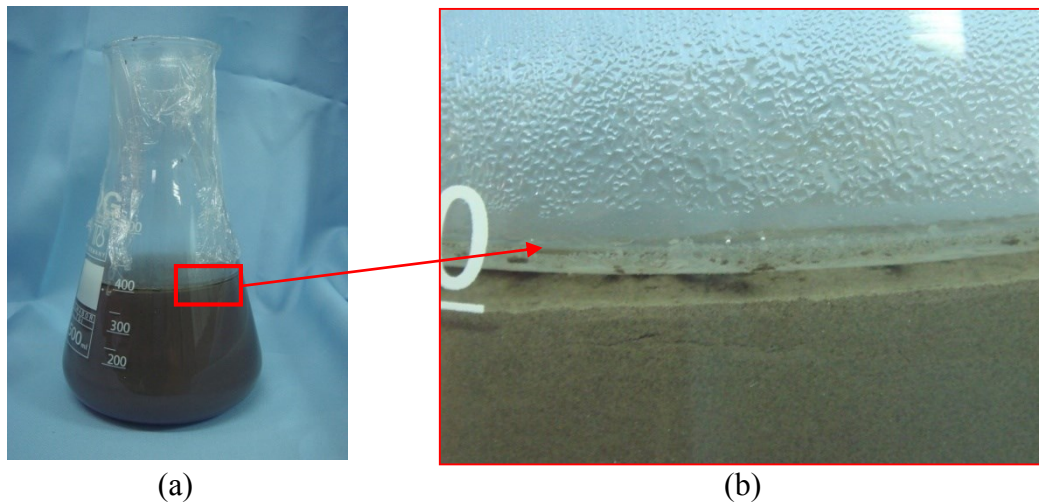


Figura 4.12: Ensaio de fluido livre: (a) frasco de Erlenmeyer contendo pasta e (b) detalhe da água sobrenadante.

4.8 Calorimetria isotérmica

Todas as reações de hidratação do cimento são exotérmicas, de forma que é possível monitorar as taxas de reação por meio da quantidade de calor liberado em função do tempo de reação. Na calorimetria de condução isotérmica, o calor liberado na hidratação do cimento é quantificado diretamente pelo monitoramento do fluxo de calor da pasta, quando este e o seu meio ambiente circundante são, simultaneamente, mantidos em condições isotérmicas, sem a aceleração nas reações químicas provocada pelo calor liberado (QUARCIONI, 2008).

A taxa de evolução do calor e o calor acumulado das pastas foram medidos em um calorímetro de condução isotérmico *TAM Air* de 8 canais (*TA Instruments*), com precisão de 20 μ W, utilizando uma ampola com 2,5 g de água deionizada como referência. A mistura de aproximadamente 20 ml de pasta foi realizada em um béquer com o auxílio

de um bastão de vidro, em cerca de 1 min. Nas pastas salinas, o sal foi previamente dissolvido em água antes da mistura. Não foi utilizado antiespumante nestas misturas. Aproximadamente 5 g de pasta foi colocado nas ampolas de vidro com ajuda de uma seringa. As ampolas foram alocadas no calorímetro em menos de 5 min após o contato da água com o cimento. A duração mínima dos testes foi de 163 h (aproximadamente 7 dias). Antes da mistura, todos os materiais foram mantidos por no mínimo 12 h em uma sala com temperatura controlada de $[(23 \pm 1) ^\circ\text{C}]$. Foram realizados testes na pasta de referência e nas pastas salinas em pressão atmosférica e em duas temperaturas, $(23 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ e $(60 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$, que foram mantidas constantes durante todo o período de aquisição dos dados. A Tabela 4.3 apresenta as condições de teste para as pastas estudadas nesta tese. Alguns dos testes foram realizados com réplica para verificar a repetitividade dos resultados.

Tabela 4.3: Condições de teste para o ensaio de calorimetria isotérmica.

Temperatura	Pasta
23 °C	P, P5% NaCl, P10%NaCl, P15% NaCl, P20%NaCl, P36%NaCl, P5% KCl, P7% KCl, P10%KCl, P15% KCl, P20%KCl, P34%KCl
60 °C	P, P10%NaCl, P20%NaCl, P36%NaCl, P10%KCl, P20%KCl, P34%KCl

Na Figura 4.13 é apresentada uma curva típica de evolução de calor obtida por meio de testes de calorimetria isotérmica de uma pasta de cimento. A hidratação pode ser dividida em quatro estágios com quatro picos, como mostra a Figura 4.13.

O período inicial I é caracterizado pela completa dissolução dos sulfatos alcalinos; a dissolução do sulfato de cálcio até a saturação; o início da dissolução das fases C_3S , C_3A ; e a rápida formação da etringita (BULLARD, JENNINGS, *et al.*, 2011; HESSE, GOETZ-NEUNHOEFFER e NEUBAUER, 2011). Essas reações começam assim que o cimento entra em contato com a água, ocasionando um pico exotérmico intenso (1). Neste trabalho, a confecção da pasta foi realizada fora do calorímetro, logo, o calor liberado devido a este fenômeno não pôde ser medido com precisão e por isso não será analisado.

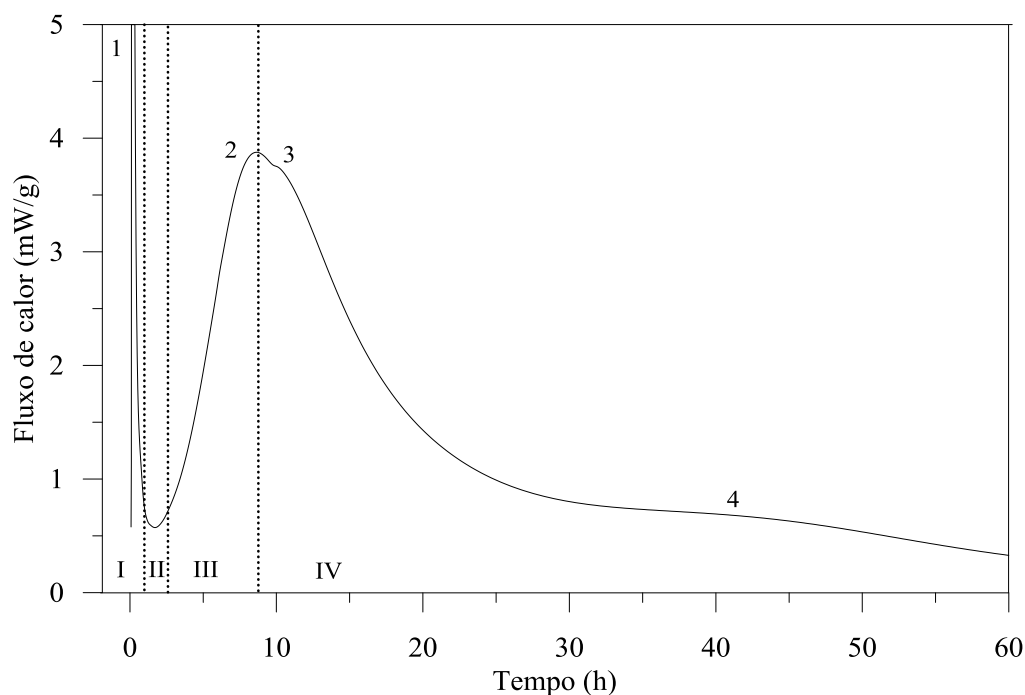


Figura 4.13: Interpretação do fluxo total de calor durante a hidratação de uma pasta de cimento.

Depois do período inicial, o fluxo de calor decresce para valores baixos e é iniciado o período de indução II, também chamado de período de dormência. Este período é caracterizado por baixa atividade química. Os mecanismos da desaceleração precoce das reações do C_3S têm sido sujeitos de vários debates nos últimos anos e muitas hipóteses têm sido propostas. Dentre as teorias mais aceitas estão a hipótese da formação de uma barreira metaestável, ou seja, a formação de uma fina camada metaestável contínua de C-S-H em torno dos grãos anidros de C_3S . Outra hipótese é a da etapa de dissolução lenta, onde a solubilidade do C_3S decresce muito rapidamente devido ao incremento de íons na solução. Já para as reações relacionadas ao C_3A , devido ao aumento da concentração de sulfato na solução de poros, praticamente todo o C_3A dissolvido foi consumido e a formação da etringita diminui, o que resulta em uma taxa menor e constante de formação de etringita (BULLARD, JENNINGS, *et al.*, 2011).

O período III é o período de aceleração, caracterizado pelo forte decréscimo no conteúdo de C_3S e rápida formação de CH e C-S-H, principalmente devido a hidratação do C_3S . A expressiva e rápida formação de compostos hidratados promove o desenvolvimento das primeiras resistências mecânicas e a diminuição acentuada da porosidade. No fim deste período, encontramos o pico (2), referente a hidratação do C_3S .

O período IV, é o período da desaceleração. Nesta etapa, o processo de hidratação - tanto do C_3S quanto do C_2S - torna-se controlado pela difusão. Diferente do C_3S , o C_2S hidrata mais lentamente e possui baixo calor de hidratação. O pico (3), corresponde ao ponto de exaustão do sulfato de cálcio, o qual faz com que a hidratação das fases aluminato acelerem significativamente, onde o principal produto de hidratação formado neste tempo ainda parece ser a etringita, formada a partir do sulfato previamente absorvido no C-S-H (BULLARD, JENNINGS, *et al.*, 2011). O pico (4), geralmente baixo e amplo, pode aparecer em algumas análises e está relacionado à formação de fases AFm.

A Figura 4.14 mostra uma representação esquemática dos parâmetros que foram obtidos por meio das curvas de fluxo de calor, sendo eles: duração do período de indução e fluxo de calor mínimo; tempo de início do período de aceleração; taxa de liberação de calor durante o período de aceleração também chamada de taxa de reação do C_3S (k), obtida por meio da inclinação de uma reta ajustadas ao trecho linear do período de aceleração; fluxo de calor máximo e seu tempo de ocorrência (fim do período de aceleração). Além disso também foi calculado o calor total acumulado para 163 h de hidratação a partir da curva de calor acumulado. Neste cálculo, foram desconsiderados os dados dos primeiros 45 min do teste. Isto se fez necessário devido ao fato da pasta ter sido preparada fora do calorímetro.

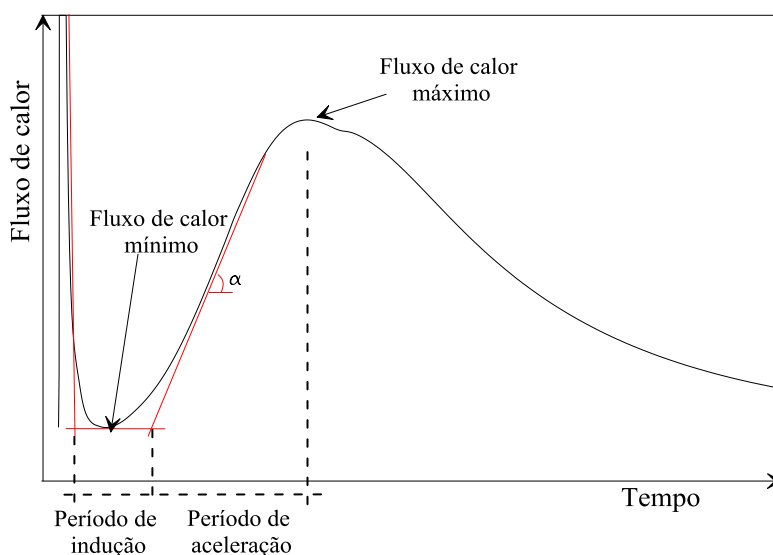


Figura 4.14: Representação esquemática da obtenção de parâmetros de hidratação na curva de fluxo de calor.

4.9 Cinética de hidratação pela velocidade de propagação do pulso ultrassônico

A velocidade de propagação do pulso ultrassônico depende de diversos fatores, dentre eles a conectividade do material testado. Um incremento na rigidez do material resulta em um incremento na velocidade da onda, logo a velocidade muda durante a hidratação do cimento quando a suspensão forma um esqueleto rígido e se transforma em um sólido elástico. Durante o período de suspensão, a fase líquida é o fator dominante que determina a velocidade da onda ultrassônica. Como os grãos de cimento se dissociam gradualmente e nucleiam produtos de hidratação, a ligação das partículas leva a formação de aglomerados (*clusters*) que, em seguida, formam uma rede sólida de percolação, chamada estrutura de percolação. A velocidade ultrassônica apresenta um significativo incremento depois do aparecimento desta estrutura de percolação. O aumento da velocidade da onda pode ser usado para indicar o patamar de percolação e o desenvolvimento de propriedades elásticas de sistemas cimentícios (SMITH, CHOTARD, *et al.*, 2002; ZHANG, QIN e LI, 2009; ZHANG, WEISSINGER, *et al.*, 2010).

A velocidade de propagação do som em água aumenta com o acréscimo da temperatura, pressão e salinidade. Em água pura, pressão atmosférica e temperatura de 25 °C, o som se propaga a uma velocidade de 1488 m/s (DUSHAW, WORCESTER e CORNUELLE, 1993; HALLIDAY, RESNICK e KRANE, 2007). Em sólidos a velocidade do pulso ultrassônico é proporcional ao módulo de elasticidade, ao estado de tensões que se encontra e é inversamente proporcional à densidade, ou seja, aumentando-se a tensão ou módulo de elasticidade, aumenta-se a velocidade de propagação. No caso da densidade, para partículas com maior densidade é necessário aumentar a força para produzir movimentação molecular, logo a velocidade de propagação do pulso é menor (BALLOU, 2002; HALLIDAY, RESNICK e KRANE, 2007).

A medida da velocidade de propagação da onda ultrassônica nas pastas estudadas nesta tese foi medida em um equipamento chamado Analisador Ultrassônico de Cimento - *Ultrasonic Cement Analyser* (UCA) modelo 4262 *Twin Cell* da *Chandler* (Figura 4.15) (pressão máxima de trabalho 5 kpsi) e modelo 4623 da *Chandler* (pressão máxima de trabalho 20 kpsi) do CENPES/PETROBRAS. Estes equipamentos possuem um par de transdutores de ultrassom, sendo um gerador e o outro receptor. O transdutor gerador

emite o pulso ultrassônico em uma frequência aproximada de 400 kHz, e transdutor receptor mede o tempo de passagem do sinal acústico através da pasta (suspensão). O equipamento fornece o tempo de transito, que é a quantidade de tempo que leva para a onda ultrassônica propaga-se através da amostra de cimento, por centímetro, e a temperatura ao longo do tempo. As medidas foram realizadas a cada 30s, e o tempo de transito possui uma precisão aproximada de 0,25 μ s/cm. Fazendo o inverso do tempo de transito, obtém-se a velocidade do pulso ultrassônico na amostra. A precisão dos valores de velocidade do pulso na amostra diminui com o aumento da velocidade, ou seja, redução do tempo de trânsito.

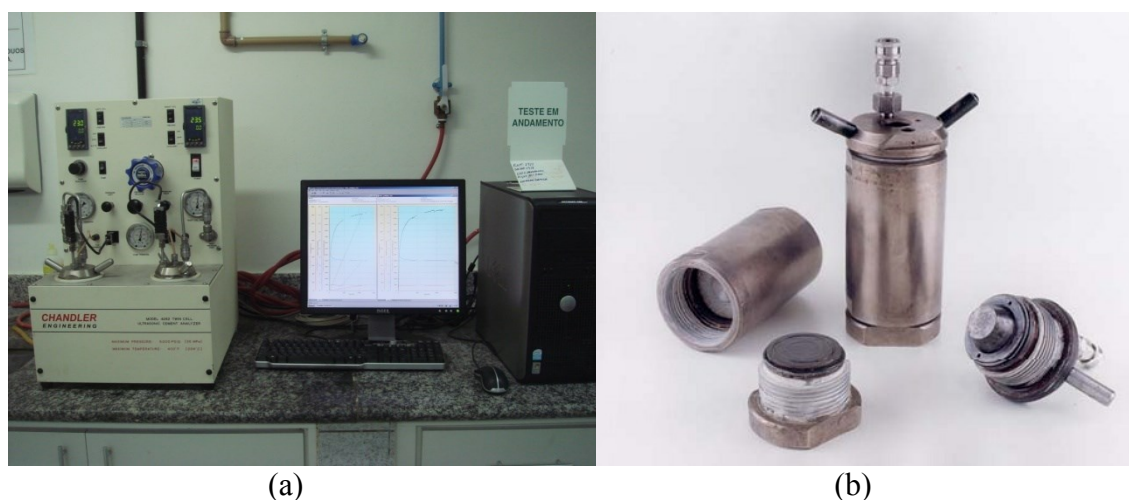


Figura 4.15: Analisador ultrassônico de cimento: (a) vista do equipamento e computador para aquisição de dados; (b) detalhe da célula

Para este ensaio, a pasta preparada conforme o item 4.3 foi vertida na célula do equipamento, que foi fechada e posicionada no equipamento e, em seguida, iniciou-se a aquisição dos dados. O ensaio foi realizado com as seguintes condições de cura: temperatura de $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e pressão atmosférica; temperatura de $(60 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e pressões atmosférica, 1 kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13 kpsi. A pressão foi aplicada assim que o ensaio foi iniciado e a temperatura de 60°C foi programada para ser atingida em 90 min. Alguns dos testes foram realizados com réplica para verificar a repetitividade dos resultados.

A Tabela 4.4 apresenta as condições de cura praticadas no ensaio de ultrassom para as diversas pastas estudadas nesta tese.

Tabela 4.4: Condições de teste para a medida da velocidade do pulso ultrassônico.

Pasta	Temperatura (°C)	Pressão (kpsi)	Tempo (dias)
P	23	0,01 (atm)	90
P	60	0,01 (atm)	14
P	23	3	90
P	60	1	14
P	60	2	7
P	60	3	7
P	60	5	7
P	60	8	7
P	60	13	7
PNaCl	60	0,01 (atm)	7/14
PKCl	60	0,01 (atm)	7

A Figura 4.16 apresenta um resultado típico de propagação da velocidade do pulso ultrassônico em uma pasta de cimento. No início do experimento, período I da Figura 4.16, a velocidade permanece baixa (perto da velocidade da onda em água - 1488m/s) e razoavelmente constante, porque a pasta é uma suspensão de partículas de cimento em água e o meio de propagação preferencial é o líquido. Quando é alcançada uma quantidade crítica de produtos hidratados acontece a percolação da fase sólida e a velocidade do pulso ultrassônico passa a propagar por esta fase, ao invés da fase líquida. Isso faz com que ocorra aumento brusco da velocidade de propagação do som e este momento é chamado de patamar de percolação (Pp). Em seguida, o inicia período II, quando mais e mais produtos de hidratação continuam sendo formados e conectados e a rigidez do material é bastante aumentada. Como resultado, a velocidade do pulso ultrassônico é incrementada rapidamente. No período III, a velocidade do som tem incrementos mínimos, alcançando praticamente um platô (SMITH, CHOTARD, *et al.*, 2002; ZHANG, WEISSINGER, *et al.*, 2010; SIQUEIRA, 2014). O ponto Pp foi calculado por meio da intersecção de retas ajustadas aos trechos lineares dos períodos I e II.

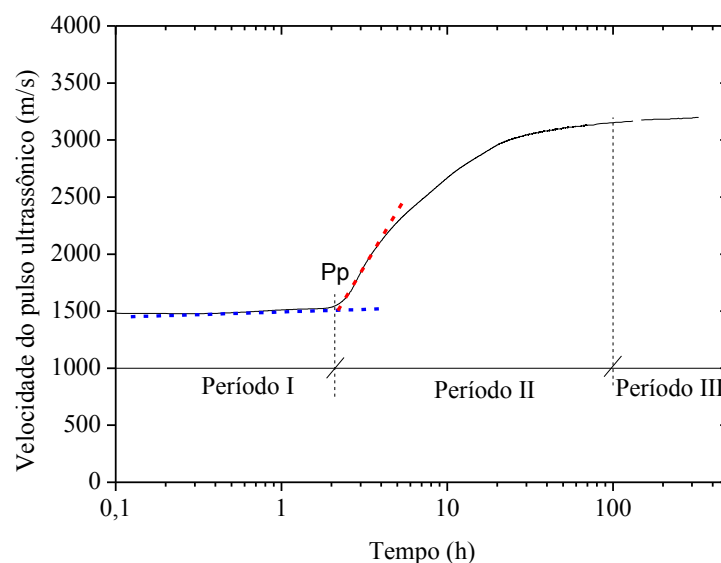


Figura 4.16: Curva típica da velocidade do pulso ultrassônica em uma pasta de cimento *versus* tempo.

4.10 Análise termogravimétrica

Após o ensaio de resistência à compressão ou de tração por compressão diametral, que serão descritos mais a frente, foi coletada uma pequena porção da parte central do corpo de prova. Em seguida, a amostra foi moída até se tornar um pó utilizando um almofariz e pistilo, finalizando assim, o processo de preparação da amostra para o ensaio de termogravimetria.

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento SDT Q600 TGA/DTA/DSC Simultâneo da TA Instruments, em a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min - de 35 °C até 1000 °C -, com fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e cadinho aberto de platina. Antes disso, a amostra com aproximadamente 10 mg de massa foi colocada no equipamento, inicialmente com aquecimento a uma taxa de 10 °C/min de (23 ± 2) °C a 35 °C, seguido de uma isoterma a 35 °C por 1 hora. Este passo foi realizado para a secagem da amostra e eliminação da água não combinada. Para algumas análises, foram realizadas réplicas.

A Figura 4.17 apresenta um termograma típico com curvas de perda de massa (TGA) e derivada da perda de massa (DTG) para uma pasta de cimento. Na curva TGA, observam-se claramente três perdas de massa significativas, que dão origem a três picos

na curva DTG. A primeira perda de massa na curva TGA é atribuída à desidratação da etringita (fase AFt), do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e de fases aluminatos. A segunda perda de massa significativa na curva TGA inicia aproximadamente em 370°C e corresponde à desidratação do hidróxido de cálcio (CH), resultando em um pico na curva DTG por volta de 425°C. Uma perda de massa na temperatura de 600°C se dá devido a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO₃) (TAYLOR, 1997; RAMACHANDRAN, 1969). Com exceção do CH e do CaCO₃, a perda de massa dos demais compostos hidratados ocorre em faixas de temperatura que se superpõem, sendo difícil a identificação dos picos isoladamente na curva DTG e quantificação das fases separadas.

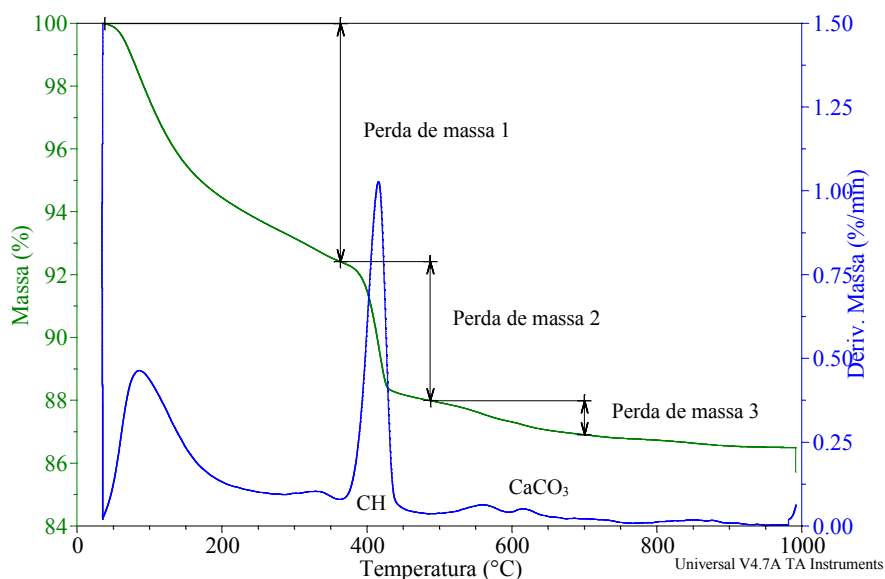


Figura 4.17: Curvas típicas de termogravimetria e termogravimetria diferencial para uma pasta de cimento Portland classe G.

A temperatura de início da decomposição do CH foi obtida pelo pico na DTG, utilizando o software *TA Instruments Universal Analysis 2000 Version 4.7A*. Para a quantificação dos produtos presentes nas pastas de cimento, inicialmente os dados da curva TGA foram transformados em base calcinada, ou seja, todos os pontos da curva foram divididos pela massa calcinada (Equação 17). A temperatura de 700°C foi utilizada como base calcinada, por ser anterior a temperatura de decomposição do NaCl e KCl.

$$M_{bc} = \frac{M_i}{M} \cdot 100 \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

M_{bc} – % de massa na temperatura T em base calcinada;

M_i – % de massa da amostra na temperatura T na base inicial;

M – % Massa da amostra a 700°C.

Com a curva TGA em base calcinada, foi calculada a porcentagem de água combinada e dos produtos hidratados. A água total quimicamente combinada foi obtida a partir da perda de massa na curva TGA entre a temperatura de 35°C até o fim do pico de desidratação do CH marcado na DTG. A quantidade de água quimicamente combinada com as fases AF_t , C-S-H e AF_m (incluindo o sal de Friedel) ocorrem em intervalos na curva TGA que se sobrepõem, tornando difícil a quantificação destas fases separadamente.

A perda de massa devido a desidroxilação do CH e a descarbonatação do $CaCO_3$ foi obtida considerando a perda de massa na curva TGA nos intervalos delimitados pelos seus respectivos picos na curva DTG. Com o conteúdo de água quimicamente combinada com o CH, estimou-se a quantidade de CH na pasta a partir da reação de desidroxilação (Equação 18). O conteúdo de $CaCO_3$ foi determinado a partir do teor de CO_2 originado na reação de descarbonatação, de acordo com a Equação 19.



4.11 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X (DRX) foi empregada para identificação das fases cristalinas presentes nas pastas. A análise foi realizada em amostras coletadas da parte central dos corpos de prova submetidos aos ensaios de compressão uniaxial ou compressão diametral. Como não foi possível realizar o ensaio logo após a coleta da amostra, a hidratação das pastas foi interrompida. Para a remoção da água livre, que foi realizada colocando os fragmentos coletados imersos em álcool isopropílico (P.A.) por três dias e em seguida mantendo-os por mais três dias em estufa a 40°C. O isopropanol

foi escolhido por ser o solvente mais eficiente para interromper a hidratação quando se deseja realizar ensaios de difratometria de raios X e porosimetria por intrusão de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura (ZHANG e SCHERER, 2011). Posteriormente, as amostras foram embaladas e mantidas em dessecador até a realização do ensaio.

O equipamento utilizado nas análises de DRX foi o difratômetro BRUKER, modelo D8 FOCUS, com radiação Cu-K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Para a realização do ensaio, as amostras foram refinadas até se tornarem um pó utilizando um almofariz e pistilo. Em seguida, as amostras foram compactadas no porta amostras com ajuda de uma lâmina de vidro. Utilizou-se duas condições de análise: para as pastas salinas, as varreduras foram realizadas entre os ângulos de Bragg (2θ) de 10-60°, velocidade angular de 0,05 °/s, operando a 30 kV e 15 mA; para as pastas curadas em diferentes pressões as análises, foram realizadas entre os ângulos de Bragg (2θ) de 10-60°, velocidade angular de 0,02 °/s, operando a 40 kV e 40 mA.

4.12 Massa específica e sedimentação estática

A massa específica e a sedimentação estática (segregação de sólidos) das pastas foram avaliadas de duas formas, utilizando moldes cilíndricos de latão com 25 mm de diâmetro e 203 mm de altura (medidas internas), bipartidos e com tampa; sendo que a tampa possuía pequenos orifícios para a transmissão da pressão. No estudo do efeito da pressão de cura, após o preparo, de acordo o item 4.3, as pastas foram vertidas nos moldes que em seguida foram tampados, verificando sempre que uma pequena porção de pasta extravase pelos orifícios da tampa. Em seguida, os moldes foram encaminhados para cura na posição vertical. Para este tipo de corpo de prova foram realizados quatro procedimentos de cura: cura dos tipos II, III e IV, descritas no item 4.3, por um período de 7 dias.

No estudo do efeito da adição de NaCl a KCl, foi realizado o procedimento descrito no Procedimentos para Laboratórios - PROCELAB (CAMPOS, FONSECA, *et al.*, 2005). Após a confecção das pastas, de acordo com o item 4.3, as mesmas foram homogeneizadas por 20 min em um consistômetro, de acordo com 4.3. Em seguida foram vertidas no molde cilíndrico bipartido e com tampa com 25 mm de diâmetro e 203 mm e encaminhadas para cura e cura por 24 horas em banho térmico na temperatura de 27 °C.

Em ambos os estudos, assim que os moldes saíram da cura, retirou-se as tampas dos moldes e mediu-se o rebaixamento do topo de cada amostra. Em seguida, finalizou-se a desmoldagem e os corpos de prova foram cortados em quatro partes iguais, identificadas da seguinte forma: T (topo), I (intermediária I), II (intermediária II) e F (fundo) (Figura 4.18 a). As amostras que não continham sal em sua composição permaneceram em água à temperatura ambiente por 30 minutos. As amostras com sal em sua composição foram embaladas em filme plástico após o corte e foram mantidas embaladas até o momento da determinação da massa. Na sequência foram determinadas as massas das amostras na água e no ar, medidas respectivamente, a partir da massa imersa em água, com a amostra sem tocar as paredes do recipiente (Figura 4.18b), e com a amostra imersa em água apoiada no fundo do recipiente (Figura 4.18c). A determinação da massa específica de cada seção foi realizada por meio da Equação 20.

$$\gamma_{seção} = \frac{M_{ar}}{M_{água}}$$

Equação 20

Onde:

$\gamma_{seção}$ – Massa específica da seção (g/cm³);

M_{ar} – Massa da amostra no ar (g);

$M_{água}$ – Massa da amostra na água (g).

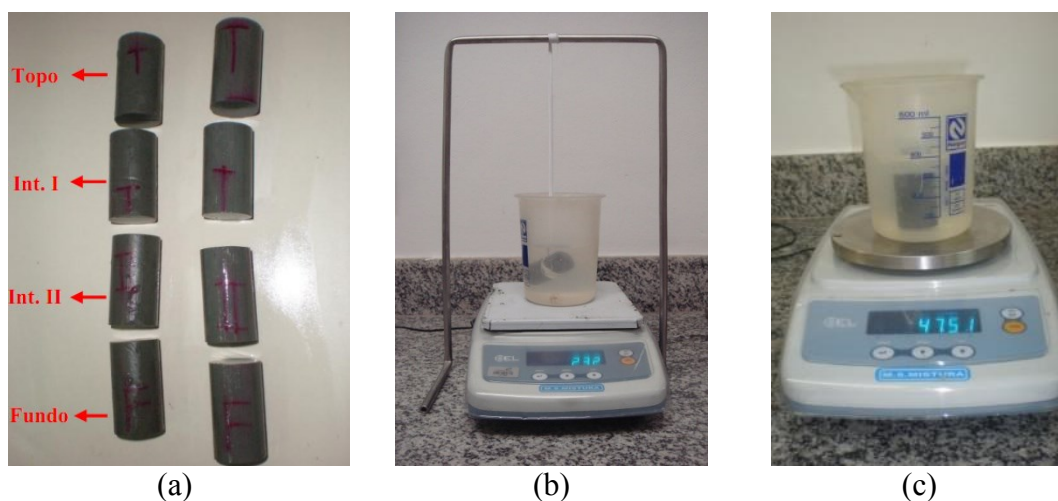


Figura 4.18: Amostras cortadas e identificadas (a); Determinação da massa da amostra (a) imersa em água sem tocar as paredes e (b) imersa em água apoiada no fundo.

A massa específica das pastas foi calculada pela média das massas específicas das 4 seções de cada corpo de prova. A variação da sedimentação estática foi medida fazendo-

se a diferença de massa específica entre as seções topo e fundo ($\Delta\rho$). Quanto menor o valor de $\Delta\rho$, mais estável é a pasta. Este ensaio foi realizado com triplicata.

4.13 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio é uma das técnicas mais empregadas para a descrição quantitativa da distribuição dos poros de um sólido. Esta técnica baseia-se na consideração de que um líquido com elevada tensão superficial, em relação a um sólido poroso, somente penetra no material sob pressão. Ao admitir que o poro capilar apresenta forma cilíndrica, a pressão necessária para a entrada do líquido é dada pela Equação de Washburn, representada na Equação 21 (TAYLOR, 1997; BEADOIN e MARCHAND, 2001).

$$P = \frac{-4\sigma_{Hg} \cdot \cos\theta}{d} \quad \text{Equação 21}$$

Onde:

P – pressão externa aplicada;

σ_{Hg} – tensão superficial do mercúrio (0,485 N/m);

θ – ângulo de contato (entre 117° e 140 °);

d – diâmetro do poro;

A partir do volume de mercúrio intrudido, da pressão externa aplicada e com a equação apresentada anteriormente é possível obter a porosidade e a distribuição do tamanho de poros no material ensaiado.

A determinação da distribuição dos poros foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Engenharia de Minas da Universidade de São Paulo (LCT/USP) em um porosímetro Autopore IV da Micromeritics, de acordo com o procedimento descrito pela norma ISO 15901-1/2005. As medidas foram efetuadas com leitura gradual para cada pressão aplicada (modo *stepwise*). O ângulo de contato considerado foi de 130° e a pressão máxima aplicada de 275 MPa. O ensaio foi realizado em amostras cúbicas, com volume de cerca de 1 cm³ extraídos (corte com disco adiamantado) da região central de cilindros de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. As amostras ensaiadas haviam sido submetidas ao processo de interrupção da hidratação

conforme foi descrito no item 4.11. Além disso, antes da realização do ensaio, as amostras foram mantidas em estufa a 60°C por 24 h.

A seleção de faixas de tamanho de poros permite uma boa abordagem das propriedades da pasta de cimento baseado no volume de mercúrio intrudido. De acordo com TAYLOR (1997) e MEHTA e MONTEIRO (2008), estas faixas de tamanho de poros podem ser divididas e correlacionadas com algumas propriedades das pastas, como mostra a Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Classificação do tamanho de poros de uma pasta de cimento hidratada e suas propriedades afetadas.

Tipo de poros	Diâmetro do poro	Propriedades afetadas
Fases hidratadas (gel)	< 10 nm	Retração e fluência
Capilares médios	10 – 50 nm	Resistência mecânica, permeabilidade, fluência e retração em alta umidade relativa
Capilares grandes	50 nm – 1000 nm (1µm)	Resistência mecânica e permeabilidade
Capilares grandes e ar incorporado	> 1 µm	Resistência mecânica

Também foi determinado o diâmetro limite (*threshold*), que é o menor diâmetro de poro no qual inicia a intrusão contínua de mercúrio. Segundo, ATAHAN, OKTAR e TASDEMIR (2009), esta propriedade pode dar uma boa indicação do grau de hidratação das pastas. Além disso, esta propriedade pode dar uma boa indicação da permeabilidade da pastas e características de difusão (COOK e HOVER, 1999). O diâmetro limite foi obtido onde houve o ponto de inflexão da curva de mercúrio acumulado, por meio da intersecção de retas ajustadas aos trechos lineares nesta região.

4.14 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica foi utilizada na investigação da morfologia dos produtos hidratados em uma superfície fraturada, dos produtos presentes nos vazios de ar aprisionado quando a pasta foi curada em diferentes pressões e na investigação da precipitação de sal nas pastas salinas. Para isso, foram utilizadas amostras fraturadas oriundas de cubos de 10 mm de aresta com 7 dias de cura e hidratação interrompida, preparados conforme descrito no item 4.11. Após a fratura, as amostras foram recobertas

com uma fina camada de ouro por meio de um metalizador e, posteriormente, aderidas ao porta amostras por meio de adesivo condutor de carbono. Uma amostra de pasta com 15% de adição de KCl foi recoberta com carbono.

Inicialmente foi feita uma análise exploratória das amostras em um microscópio de elétrons secundários (SE) Hitachi TM3000 de baixo vácuo operando no modo *analy*, que detecta automaticamente a tensão mais apropriada para a obtenção das imagens.

Após a análise exploratória, algumas amostras foram selecionadas e levadas para análise em um microscópio MEV FEI Quanta 400 no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Neste caso, as micrografias foram detectadas por elétrons retroespalhados (RE), com o microscópio operando a 20 kV em alto vácuo. Além disso, pontos selecionados foram submetidos a microanálise por espectrometria de raios X (EDS) através de um sistema Bruker Xflash 5010 acoplado ao equipamento, que permite identificar quais elementos estão presentes e suas proporções relativas.

4.15 Resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados em corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura em uma prensa mecânica Wikeham Farrance com célula de carga de 200 kN. Para cada condição de cura, idade e tipo de pasta foram ensaiadas no mínimo quatro corpos de prova. Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova tiveram suas superfícies (base e topo) faceadas em torno mecânico de modo a permitir uma transferência uniforme da tensão de compressão.

O ensaio foi realizado conforme procedimentos da (ABNT NBR 5739, 2007) a uma taxa de deslocamento da mesa de 0,025 mm/min. A velocidade de ensaio foi determinada na tentativa de obter um pequeno trecho na curva tensão *versus* deformação pós-ruptura. Os deslocamentos axiais foram medidos utilizando-se dois transdutores elétricos de deslocamento fixados na região central (terço médio) do corpo de prova. Com estas leituras, foi possível calcular os valores de deformação axial das amostras. A deformação lateral foi obtida diretamente por meio de dois extensômetros elétricos do tipo PA-06-1000BA-120L, da *Excel Sensores*, colados a meia altura e diametralmente opostos, na seção transversal do corpo de prova. A Figura 4.19 ilustra a configuração do ensaio de resistência à compressão.

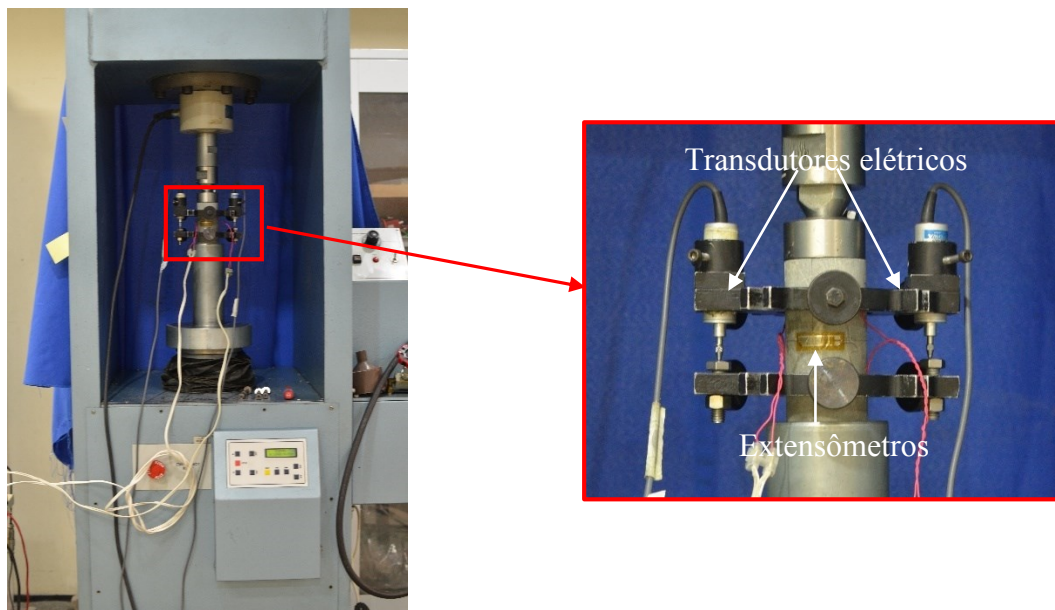


Figura 4.19: Configuração do ensaio de resistência à compressão em cilindros.

A partir da curva tensão *versus* deformações foi obtida a resistência à compressão de pico (f_c) e a deformação de pico (ϵ). Também foi determinado o módulo de elasticidade cordal por meio da Equação 22 (ASTM C 469, 1994).

$$E = \left(\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_{a2} - \epsilon_{a1}} \right) \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

E – Módulo de elasticidade (GPa);

σ_2 – Tensão correspondente a 40% da tensão máxima (MPa);

σ_1 – Tensão correspondente à deformação ϵ_{a1} (MPa);

ϵ_{a2} – Deformação axial correspondente à tensão σ_2 (mm/mm);

ϵ_{a1} – Deformação axial igual a 8×10^{-5} (mm/mm).

O coeficiente de Poisson foi determinado por meio da Equação 23 (ASTM C 469, 1994).

$$\nu = \left(\frac{\epsilon_{l2} - \epsilon_{l1}}{\epsilon_{a2} - \epsilon_{a1}} \right) \quad \text{Equação 23}$$

Onde:

ν – Coeficiente de Poisson;

ϵ_{l2} – Deformação lateral no centro do corpo de prova gerada pela tensão σ_2 (mm/mm);

ϵ_{11} – Deformação lateral no centro do corpo de prova gerada pela tensão σ_1 (mm/mm).

4.16 Resistência à compressão triaxial

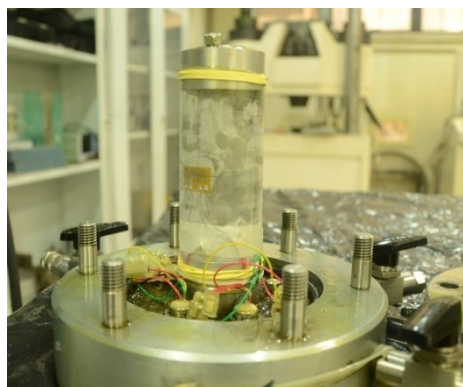
Os ensaios triaxiais foram realizados em uma prensa mecânica Wykeham Farrance com célula de carga de 200 kN e 14 MPa (2000psi) de capacidade de confinamento (Figura 4.20a e b). O ensaio foi realizado em corpos de prova cilíndricos (50 mm de diâmetro e 100 mm de altura). Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova tiveram suas superfícies (base e topo) faceadas em torno mecânico.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.20: Ensaio de compressão triaxial: (a) prensa Wykeham Farrance com a célula de confinamento; (b) célula de confinamento; (c) corpo de prova posicionado na célula de confinamento.

O ensaio foi realizado com o corpo de prova selado, envolvido com uma membrana de látex, com o objetivo de evitar poro-pressão ao longo do ensaio. Nas extremidades do corpo de prova, foram colocadas tampas (*caps*) para auxiliar a selagem.

A fase inicial do ensaio correspondeu à aplicação da tensão de confinamento no corpo de prova. Duas tensões de confinamento foram adotadas: 1000 psi (6,9 MPa) e 2000 psi (13,8 MPa). A tensão confinante foi aplicada em cerca de 1 minuto e, em seguida, iniciou-se a aplicação da tensão desviadora até a ruptura do corpo de prova. A tensão desviadora foi aplicada com controle de deslocamento a uma velocidade de 0,025 mm/min. Para cada tensão confinante foram ensaiados no mínimo 3 corpos de prova.

A avaliação do comportamento sob compressão triaxial visa à obtenção dos valores de coesão e ângulo de atrito por meio dos círculos de Mohr, obtidos para cada tensão de confinamento. O Critério de Mohr-Coulomb é um dos critérios de ruptura por cisalhamento à compressão mais utilizados na indústria do Petróleo, o qual tem sido escolhido geralmente por sua simplicidade (ROCHA e AZEVEDO, 2007). A Figura 4.21 apresenta círculos de Mohr, cuja reta tangente (envoltória de ruptura) corresponde ao limite de ruptura por cisalhamento devido aos esforços de compressão, representada pela Equação 24.

$$\tau = S_0 + tg(\phi) \cdot \sigma$$

Equação 24

Onde:

τ – Tensão cisalhante (MPa);

S_0 – Coesão do material (ponto em que a envoltória corta o eixo y) (MPa);

σ – Tensão normal (MPa);

ϕ – Ângulo de atrito interno.

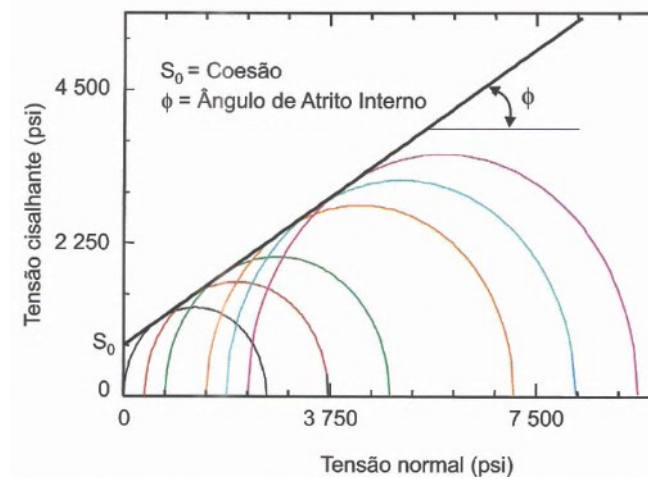


Figura 4.21: Critério de ruptura de Mohr-Coulomb (ROCHA e AZEVEDO, 2007).

Por meio do critério simplificado de Mohr-Coulomb (Figura 4.22a) foram desenvolvidas expressões para a determinação das tensões normal (Equação 25) e cisalhante (Equação 26), correspondentes ao ponto da envoltória tangente ao círculo de Mohr (ROCHA e AZEVEDO, 2007). Os ângulos β e Φ se relacionam pela Equação 27.

$$\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)\sin(2\beta) \quad \text{Equação 25}$$

$$\tau = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_3) + \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3)\cos(2\beta) \quad \text{Equação 26}$$

$$\beta = \frac{\pi}{4} + \frac{\phi}{2} \quad \text{Equação 27}$$

Onde:

σ_1 – Tensão principal maior (MPa);

σ_3 – Tensão principal menor (MPa);

Substituindo a Equação 25 na Equação 26 e a Equação 27 na Equação 24 reescreve-se a equação da envoltória de Mohr em função das tensões principais (Equação 28).

$$\sigma_1 = 2S_0 \left(\frac{\cos \phi}{1 - \sin \phi} \right) + \sigma_3 \left(\frac{1 + \sin \phi}{1 - \sin \phi} \right) \quad \text{Equação 28}$$

Para a determinação da coesão (S_0) e do ângulo de atrito interno (ϕ) das pastas, é necessário plotar os critérios de Mohr-Coulomb no espaço $\sigma_1 \times \sigma_3$ (Figura 4.22b e Equação 29). A partir dos gráficos σ_1 versus σ_3 determinam-se os valores de C_0 e

α . Igualando a Equação 28 com a Equação 29 obtém-se a Equação 30 e Equação 31, por meio das quais são calculados o ângulo de atrito interno e a coesão das pastas.

$$\sigma_1 = C_0 + tg(\alpha) \cdot \sigma_3 \quad \text{Equação 29}$$

Onde:

C_0 – Resistência à compressão uniaxial (MPa).

$$\phi = sen^{-1} \left(\frac{tg \alpha - 1}{tg \alpha + 1} \right) \quad \text{Equação 30}$$

$$S_0 = \frac{C_0(1 - sen \phi)}{2 \cos \phi} \quad \text{Equação 31}$$

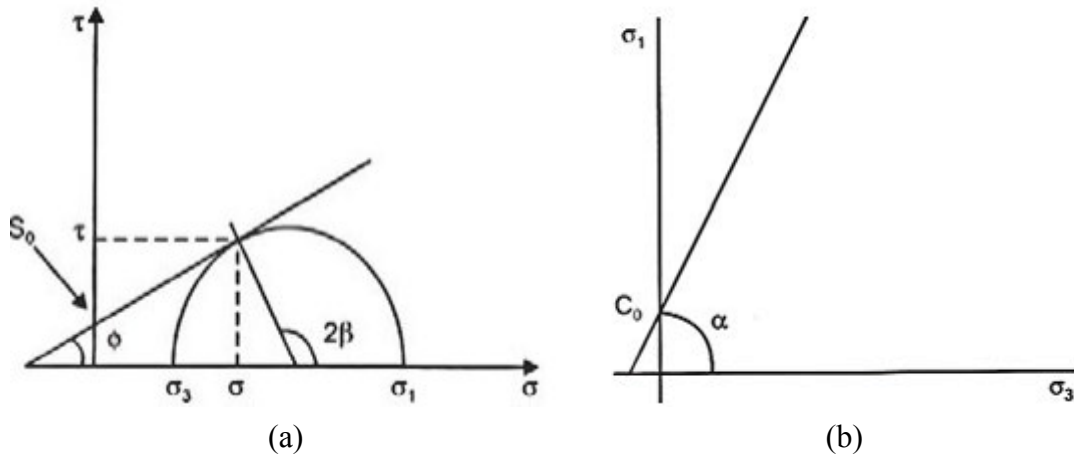


Figura 4.22: Critério de Mohr-Coulomb: (a) no espaço τ versus σ ; (b) no espaço σ_1 versus σ_3 (ROCHA e AZEVEDO, 2007)

4.17 Resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de tração por compressão diametral foi realizado em uma prensa mecânica Wikeham Farrance com célula de carga de 200 kN, com velocidade de carregamento igual a 0,3 mm/min, de acordo com as prescrições da (ABNT NBR 7222, 2005). O ensaio foi realizado em discos de 50 mm de diâmetro e 25 mm de espessura, obtidos pelo corte de cilindros de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura. A Figura 4.23 apresenta a configuração do ensaio. Para cada pasta foram ensaiados no mínimo cinco

discos. A resistência à tração por compressão diametral foi calculada por meio da Equação 32.

$$f_t = \frac{2P}{DL\pi} \quad \text{Equação 32}$$

Onde:

f_t – Resistência à tração por compressão diametral (MPa);

P – Carga de ruptura do corpo-de-prova (N);

D – Diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L – Espessura do corpo-de-prova (mm).

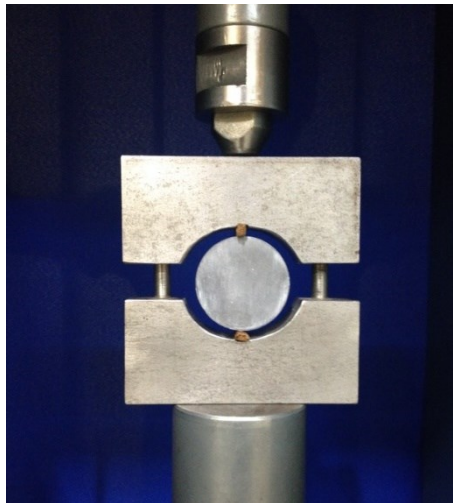


Figura 4.23: Configuração do ensaio de resistência à tração por compressão diametral.

4.18 Análise topográfica da superfície de fratura

Para a obtenção da rugosidade da superfície de fratura dos corpos de prova submetidas ao ensaio de tração por compressão diametral, as amostras foram cortadas a 10 mm da superfície de fratura. A topografia da superfície de fratura foi obtida por meio de um escâner a laser, com acurácia de 10 μm , Nikon ModelMaker MMDx100, Figura 4.24, da Universidade de Orsay, Paris.



Figura 4.24: Aquisição da topografia das amostras

Com os pontos obtidos, a superfície das amostras foi reconstruída em forma digital utilizando o software ccViewer, Figura 4.25 (a). As bordas das amostras foram descartadas, Figura 4.25 (b), e a rugosidade foi calculada considerando a direção do comprimento das amostras, conforme a Equação 33.

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i| \quad \text{Equação 33}$$

Onde:

R_a : Rugosidade aritmética, ou média;

N : número de pontos analisados na linha de varredura;

z_i : altura da posição (i) em relação à linha média do perfil topográfico.

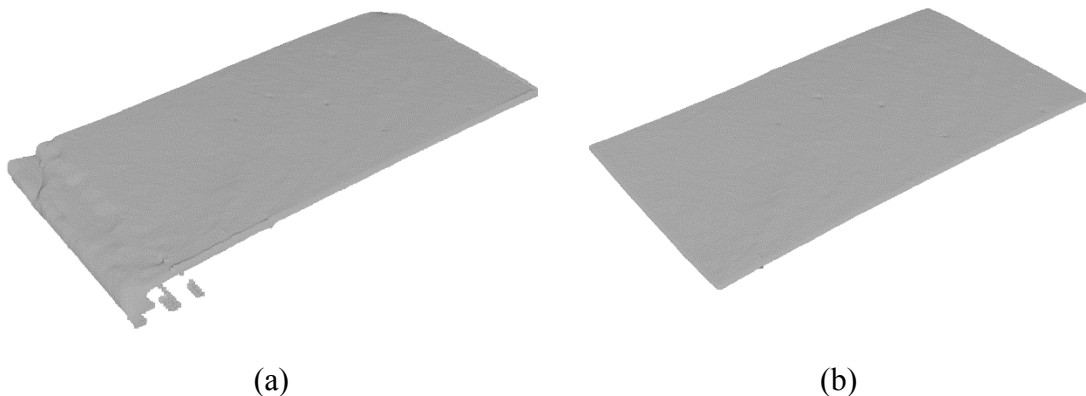


Figura 4.25: Superfície de fratura digitalizada (a) com os pontos obtidos por meio do escâner e (b) considerada no cálculo da rugosidade.

4.19 Avaliação estatística dos resultados experimentais.

As propriedades avaliadas com a repetição de ensaios (3 ou mais determinações) foram tratadas estatisticamente por análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de probabilidade, seguido pelo teste de Tukey, com auxílio do programa computacional OriginPro 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

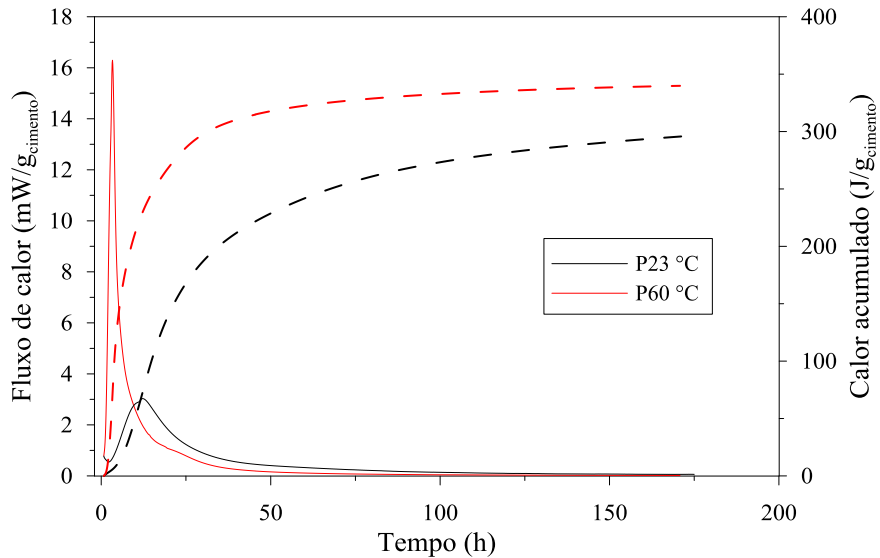
5.1 *Efeito da temperatura de cura no comportamento de pastas de cimento*

5.1.1 **Estudo da cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e por ultrassom**

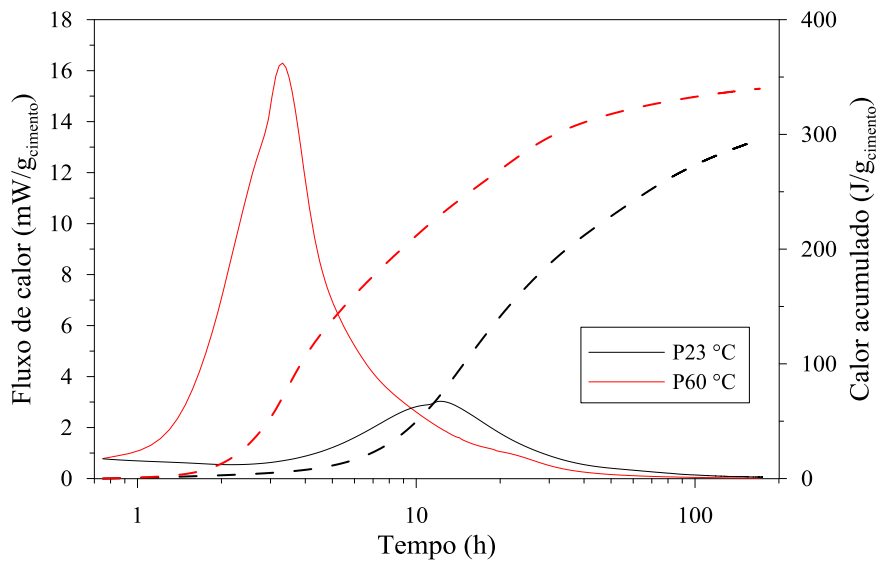
As curvas de fluxo de calor e as curvas de calor acumulado oriundas dos ensaios de calorimetria isotérmica para as pastas curadas nas temperaturas de 23 °C e 60 °C em escala linear, estão indicadas na Figura 5.1. Para uma melhor visualização dos picos, as curvas são apresentadas também com o tempo em escala logarítmica (Figura 5.1b). A Tabela 5.1 apresenta as características do período de indução, do período de aceleração e o calor acumulado total das pastas.

Comparando as curvas de fluxo de calor para as diferentes temperaturas de cura, foi possível observar que a pasta curada na temperatura de 60 °C apresentou uma redução no período de indução e o fluxo de calor neste período foi um pouco maior. No período de aceleração, a taxa de hidratação do cimento foi muito maior para a pasta curada na temperatura de 60 °C resultando em um período de aceleração mais curto. No fim do período de aceleração, ambas as pastas apresentaram os picos referentes à hidratação do C₃S e à formação de mais etringita, sendo o segundo mais intenso. O valor máximo de fluxo de calor após o período de aceleração (pico) foi maior para a pasta ensaiada na temperatura de 60 °C. Após o pico, a taxa de hidratação diminuiu mais rapidamente para pasta curada a 60 °C, o que resultou em um fluxo de calor menor na fase posterior ao período de desaceleração. Observou-se também o aparecimento do pico relacionado à formação de fases AFm com aproximadamente 20 h de ensaio para a pasta curada na temperatura de 60 °C. Este pico não foi observado na pasta curada a 23 °C. O calor total liberado foi maior na pasta curada na temperatura de 60 °C em todo o período avaliado, ou seja, a pasta ensaiada na temperatura 60 °C estava mais hidratada até a idade avaliada. Vale ressaltar que, a amostra curada a 23 °C ainda apresenta uma tendência de aumento significativo no calor acumulado devido a inclinação do final da curva observado na Figura 5.1b.

A redução nos períodos de indução, de aceleração e de desaceleração, assim como a maior taxa de hidratação no período de aceleração, e maior calor acumulado para a pasta curada na temperatura de 60 °C, em relação à pasta curada na a 23 °C, estão associados à aceleração das reações de hidratação provocada pelo aumento da temperatura de cura. Esta mudança na cinética está em concordância com trabalhos encontrados na literatura (PANE e HANSEN, 2005; PANG, JIMENEZ e IVERSON, 2013).



(a)



(b)

Figura 5.1: Curvas de liberação de calor e calor de hidratação acumulado para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C (a) tempo em escala linear e (b) tempo em escala logarítmica.

A Figura 5.2a apresenta as curvas de velocidade do pulso ultrassônico para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C em escala linear. Para uma melhor observação dos períodos I e II, as mesmas também são apresentadas com o tempo em escala logarítmica (Figura 5.2b). Para a pasta curada na temperatura de 23 °C, a velocidade do pulso ultrassônico permaneceu constante no período I, aproximadamente 1475 m/s, próximo à velocidade do som na água. A pasta curada na temperatura de 60 °C iniciou o ensaio na temperatura ambiente e foi aquecida a uma taxa de 0,37 °C/min até alcançar a temperatura de 60 °C; durante o aquecimento, a velocidade do pulso ultrassônico teve um leve incremento.

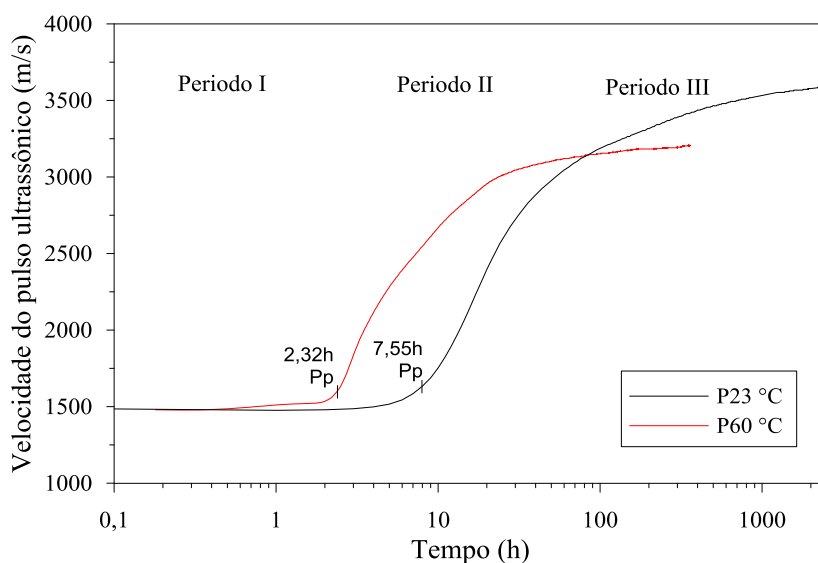
Tabela 5.1: Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas curadas nas temperaturas de 23 °C e 60 °C.

Temp. (°C)	Período de indução		Período de aceleração				Calor total acumulado (J/g)
	Duração (h)	Fluxo de calor (mW/g)	Início (h)	Fim (h)	Taxa de reação - k	Fluxo de calor máximo (mW/g)	
23	2,92	0,54	3,25	12,19	0,39	3,03	294
60	0,93	0,77	1,26	3,29	6,67	16,14	336

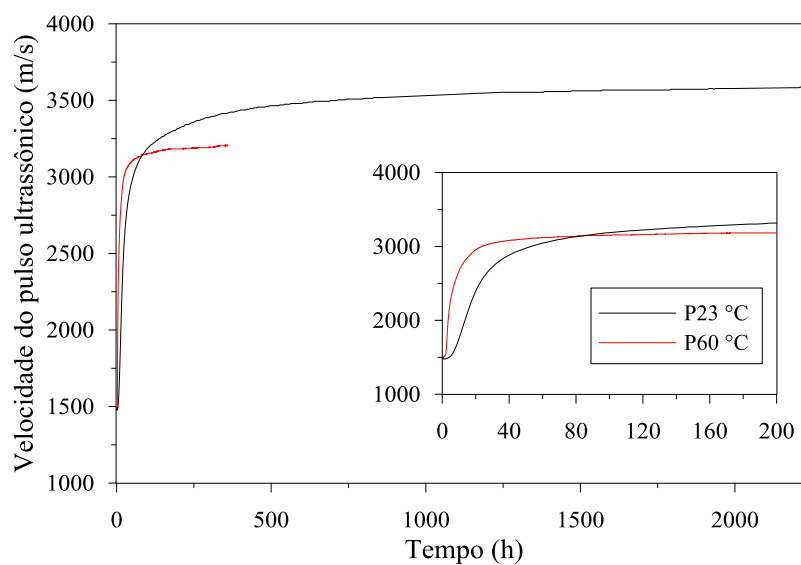
O patamar de percolação (ponto Pp), ou ponto de pega, foi atingido mais cedo para a pasta curada na temperatura de 60 °C devido à aceleração das reações de hidratação provocado pelo aumento da temperatura de cura. Comparando com os resultados de calorimetria isotérmica, observou-se que a rede de percolação, ou esqueleto sólido, foi formada um pouco depois do início do período de aceleração (Tabela 5.1). Isso ocorre, pois o início do período de aceleração é caracterizado pela formação expressiva de produtos hidratados, e o patamar de percolação é alcançado um pouco depois, quando há uma quantidade suficiente de produtos hidratados e conectados o suficiente para formar um caminho contínuo pela pasta.

No período II, a velocidade do pulso ultrassônico incrementou mais rapidamente para temperatura de cura de 60 °C. Isto ocorreu devido à maior taxa de reação desta pasta. Ainda no período II, observou-se que a taxa de aumento da velocidade do som começou a ser reduzida (mudança de inclinação no trecho ascendente do período II da Figura 5.2b) no tempo correspondente ao período de desaceleração no ensaio de calorimetria isotérmica, quando as reações começaram a ser controladas pela difusão. Logo, pode-se

dizer que o período II da curva de velocidade do pulso ultrassônico está relacionado aos períodos de aceleração e desaceleração do ensaio de calorimetria isotérmica.



(a)



(b)

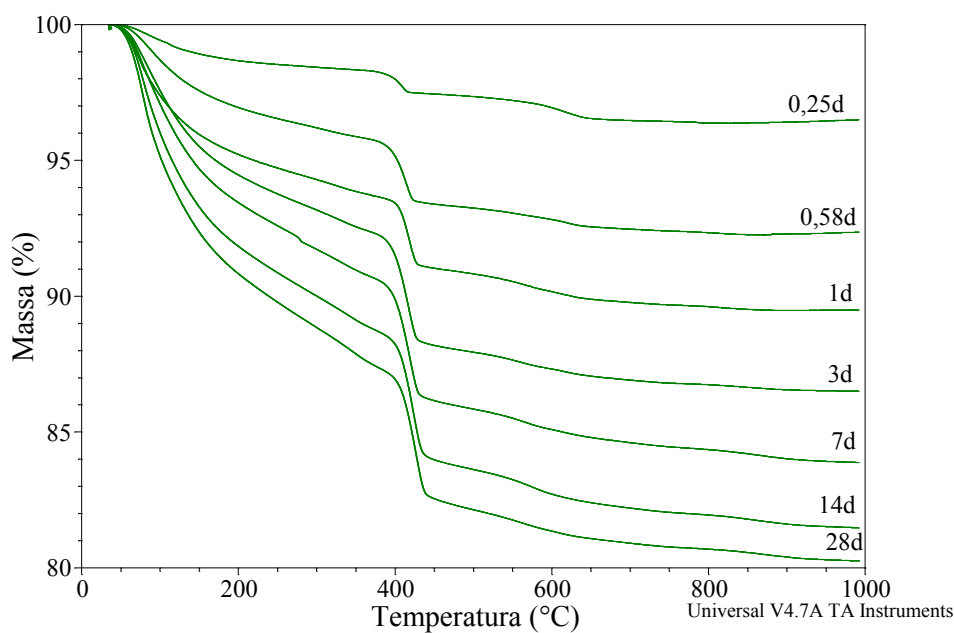
Figura 5.2: Curvas velocidade do pulso ultrassônico para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C (a) tempo em escala linear e (b) tempo em escala logarítmica.

A região onde a velocidade do pulso ultrassônico iniciou um platô (período III) foi alcançada mais rapidamente para a pasta curada a 60 °C. Além disso, notou-se que as curvas de velocidade do pulso ultrassônico se cruzaram em 84 h (3,5 d) de cura, e a partir deste ponto, a velocidade do pulso ultrassônico foi maior na pasta curada na temperatura

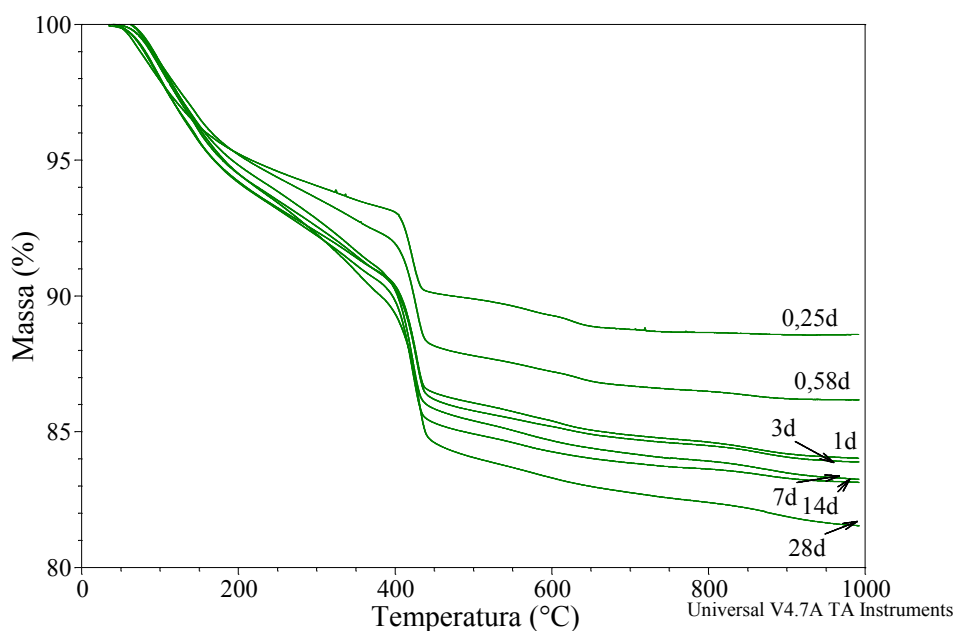
de 23 °C. O mesmo fenômeno foi verificado por GUANG, VAN BREUGEL e FRAAIJ (2001), que estudaram a hidratação por variação do ultrassom de pastas de cimento nas temperaturas entre 10 °C a 50 °C.

5.1.2 Identificação e quantificação dos produtos hidratados por análise térmica

A Figura 5.3 apresenta as curvas de perda de massa (TGA) obtidas para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C. Para uma melhor visualização, as curvas TGA tiveram suas massas normalizadas (transformadas em 100%) após a isoterma de 35 °C. As curvas de TGA apresentaram as perdas de massa típicas que ocorrem para materiais cimentícios quando submetidas a um incremento de temperatura (TAYLOR, 1997; RAMACHANDRAN, 1969; LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.*, 2007; CHAIPANICH e NOCHAIYA, 2010).



(a) 23 °C

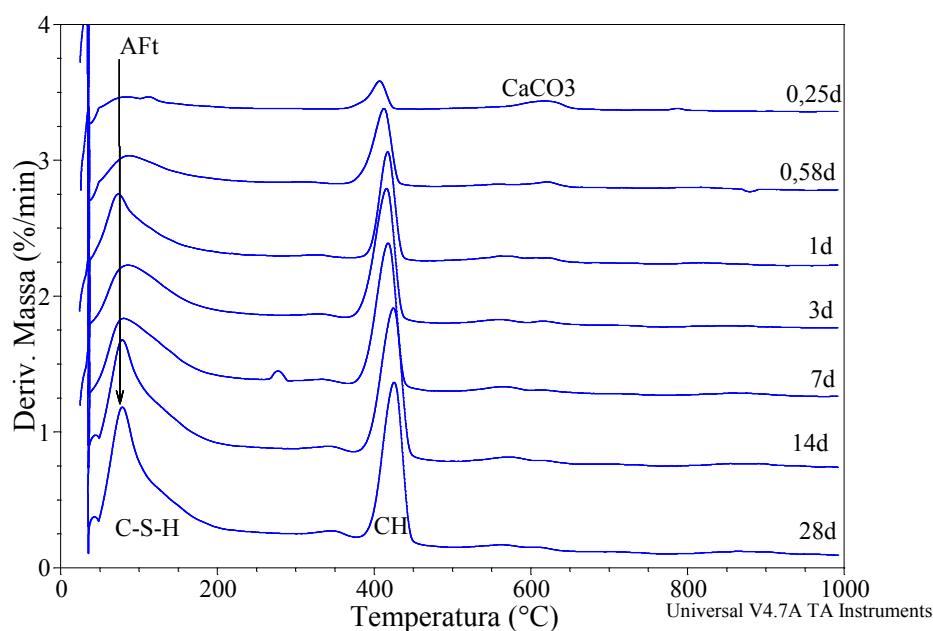


(b) 60 °C

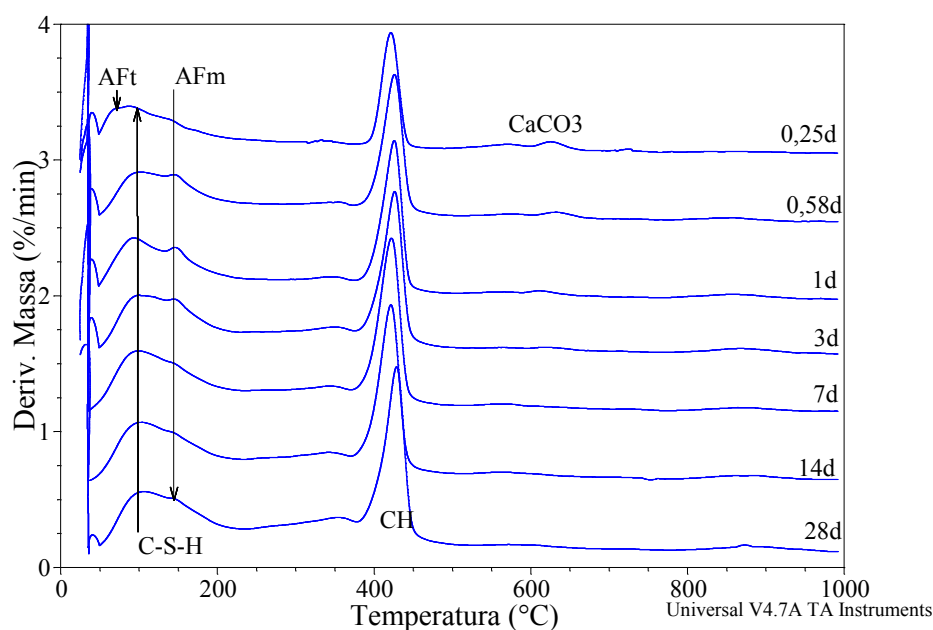
Figura 5.3: Curvas TGA da pasta P curada nas temperaturas de (a) 23 °C e (b) 60 °C nas idades de 0,25, 0,58, 1, 3, 7, 14 e 28 dias.

Tanto a pasta curada na temperatura de 23 °C, quanto para a curada na temperatura de 60 °C, tiveram as perdas de massa incrementadas com o aumento do tempo de cura devido a evolução das reações de hidratação. Considerando o mesmo tempo de cura, observou-se também que até 7 dias de cura a perda de massa a 1000 °C - para a pasta curada na temperatura de 60 °C - foi maior que para a pasta curada a 23 °C.

A Figura 5.4 apresenta as curvas DTG da pasta P curada na temperatura de 23 °C (a) e de 60 °C (b). Para a pasta curada na temperatura de 23 °C, o primeiro pico na DTG (aproximadamente 78 °C) foi atribuído à desidratação da etringita. O pico devido à desidratação do C-S-H ocorreu em uma temperatura de aproximadamente 100 °C e, neste caso, estava sobreposto ao pico da etringita. Entre as temperaturas de 360 °C e 460 °C ocorreu a desidroxilação do CH. Nenhum outro pico representativo foi verificado na pasta curada na temperatura de 23 °C, embora uma pequena instabilidade tenha sido observada a aproximadamente 630 °C devido à descarbonatação do CaCO_3 , que pode ser atribuída a uma inevitável carbonatação da pasta. Os picos encontrados estão de acordo com a literatura (TAYLOR, 1997; LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.*, 2007; CHAIPANICH e NOCHAIYA, 2010).



(a) 23 °C



(b) 60 °C

Figura 5.4: Curvas DTG da pasta P curada nas temperaturas de (a) 23°C e (b) 60°C nas idades de 0,25, 0,58, 1, 3, 7, 14 e 28 dias.

No caso da pasta curada na temperatura de 60 °C (Figura 5.4b), o pico referente à etringita apareceu claramente apenas para 0,25 d (6 h) de cura. Em aproximadamente 100 °C, ocorreu o pico devido a desidratação do C-S-H. Além disso, nestas pastas apareceu um ombro, na temperatura de aproximadamente 145 °C, devido à desidratação do monossulfoaluminato (fase AFm) (LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.*, 2007).

Entre 360 °C e 460 °C, ocorreu a desidroxilação do CH; e em 630 °C, uma pequena instabilidade devido à descarbonatção do CaCO₃.

Comparando as curvas DTG para as duas temperaturas de cura, observou-se o aparecimento do pico referente ao monosulfoaluminato (fase AFm) e o desaparecimento da etringita com o aumento da temperatura de cura. Este fenômeno está de acordo com observações experimentais de LOTHENBACH, WINNEFELD, *et al.* (2007) e com os resultados de calorimetria, que mostraram o pico devido à conversão da etringita em monossulfato na pasta curada na temperatura de 60 °C. A etringita não é muito estável se comparada aos outros hidratos em temperaturas mais altas, o que faz com que, seja convertida mais rapidamente em monosulfoaluminato (fase AFm).

A Figura 5.5 apresenta a quantidade de CH (a) e de água combinada total (b) obtidas por meio da TGA para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C. Foi possível observar para 0,25d (6h) de cura que o conteúdo de CH foi quatro vezes maior na pasta curada a 60 °C em relação à pasta curada a 23 °C. Essa diferença foi reduzida com o aumento do tempo de cura. Aos 28 dias, a pasta curada a 60 °C apresentou uma quantidade de CH superior à pasta curada a 23 °C em apenas 10%. A quantidade de CH nas pastas indica diretamente o grau de hidratação das mesmas, já que o cimento utilizado é composto basicamente de fases C₂S e C₃S. A maior quantidade de CH mostrou que a pasta curada na temperatura de 60 °C estava mais hidratada para todas as idades avaliadas, corroborando com os resultados de calor acumulado obtidos por calorimetria isotérmica.

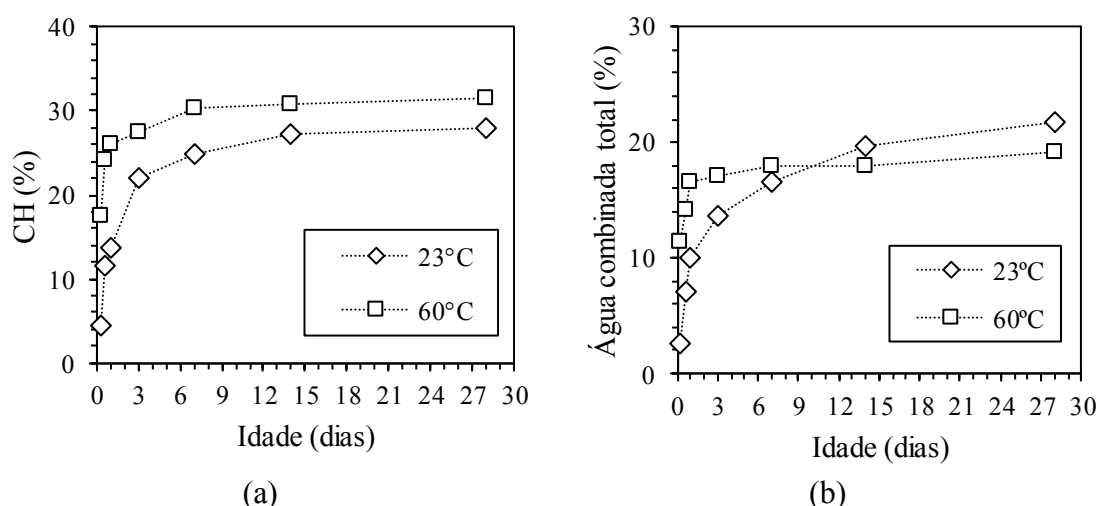


Figura 5.5: Conteúdo de CH (a) e água combinada total para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C.

Para a quantidade de água combinada total, observou-se um aumento até um dia de cura, assim como para a quantidade de CH, principalmente para a pasta curada a 60 °C. Após este tempo, a quantidade de água combinada total permaneceu praticamente constante para a pasta curada na temperatura de 60 °C, enquanto para a pasta curada na temperatura de 23 °C ainda se observou um leve incremento. Interessante ressaltar que, diferentemente do teor de CH - que se manteve sempre maior na pasta curada na temperatura de 60 °C - a quantidade de água combinada total foi praticamente a mesma para as duas pastas a partir de 7 dias de cura. Isto se deve ao fato de que o conteúdo de água combinada com o C-S-H decresce com o aumento da temperatura devido ao aumento da polimerização das cadeias de silicatos (LOTHENBACH, MATSCHEI, *et al.*, 2008; GALLUCCI, ZHANG e SCRIVENER, 2013). Logo, a quantidade de água combinada total é menor, para um mesmo grau de hidratação, em pastas curadas em temperaturas mais altas.

5.1.3 Evolução da estrutura dos poros

A porosidade das pastas curadas na temperatura de 23 °C e 60 °C, aferida nas idades de 0,58 (14h), 3, 14 e 28 dias, classificada em faixas de tamanhos, é mostrada na Tabela 5.2. De maneira geral, para ambas as temperaturas de cura, a porosidade total foi reduzida com o aumento do tempo de cura. Com o progresso da hidratação do cimento, mais produtos de hidratação foram produzidos e, como resultado, a porosidade total diminuiu. Para o mesmo tempo de cura, a pasta curada na temperatura 60 °C apresentou uma porosidade total mais baixa do que a pasta curada a 23 °C. Este resultado confirmou o esperado, pois de acordo com os resultados de calor acumulado e quantidade de CH por termogravimetria, para o mesmo tempo de cura, a pasta curada a 60 °C estava mais hidratada que a pasta curada a 23 °C.

A pasta curada na temperatura de 23 °C apresentou redução na porosidade total maior entre 0,58 e 28 dias de cura em relação à pasta curada na temperatura de 60°C. De acordo com os resultados de análise térmica e calor acumulado, isso aconteceu porque neste período, a pasta curada na temperatura de 23 °C formou menos produtos hidratados que a pasta curada na temperatura de 60 °C.

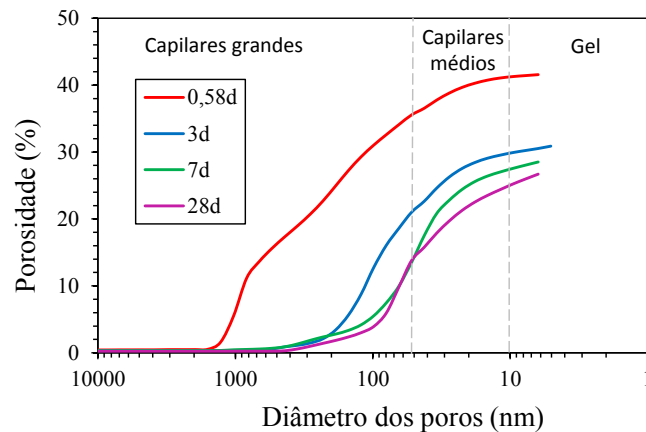
Tabela 5.2: Classificação da porosidade das pastas curadas nas temperaturas de 23 °C e 60 °C.

Temp. (°C)	Poros (%)			
	14 h	3 d	7 d	28 d
Capilares grandes e ar incorporado				
23	5,51	0,33	0,56	0,24
60	0,31	0,32	0,29	0,24
Capilares grandes				
23	30,04	20,68	16,69	13,56
60	24,90	2,84	4,09	1,07
Capilares médios				
23	5,73	8,91	10,30	11,41
60	7,19	21,85	19,36	21,27
Capilares pequenos e fases hidratadas				
23	0,45	0,96	1,47	2,17
60	0,83	1,95	1,75	1,71
Total				
23	41,7	30,9	29,0	27,4
60	33,2	27,0	25,5	24,3

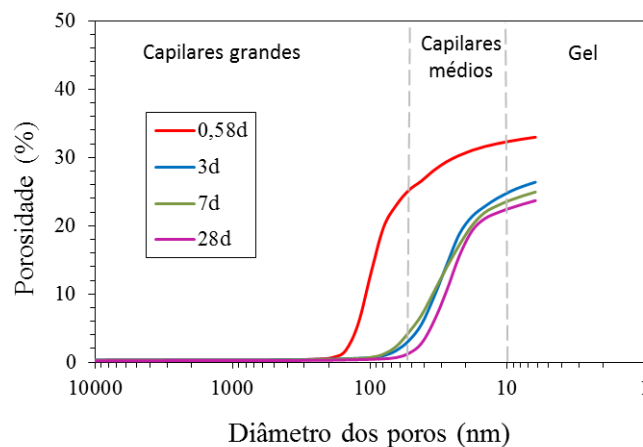
As curvas cumulativas de distribuição de tamanhos de poros para as pastas curadas nas temperaturas de 23 °C e 60 °C são mostradas na Figura 5.6a e b, respectivamente. Com as curvas obtidas, observou-se um substancial refinamento de poros com o aumento do tempo de cura, ou seja, deslocamento da curva para a direita, tanto para a pasta curada na temperatura de 23 °C quanto para a pasta curada na temperatura de 60 °C. Outra observação importante é que, assim como a porosidade total, o refinamento de poros mais intenso, para ambas as temperaturas de cura, ocorreu entre as idades de 0,58d (14h) de 3d de cura, devido à maior taxa de hidratação neste período.

Quanto ao diâmetro dos poros, os resultados obtidos indicaram que as pastas possuem predominantemente poros capilares grandes e capilares médios (Tabela 5.2). A porosidade foi aferida até o diâmetro de poro 5,1 nm (correspondendo a uma pressão máxima aplicada durante o ensaio de 275 MPa), contemplando uma pequena parte do poros das fases hidratadas (gel). A pasta curada na temperatura de 23 °C apresentou uma grande quantidade de capilares grandes em 0,58 d de cura. Esta quantidade foi reduzida com o aumento do tempo de cura, pois a formação de mais produtos hidratados preencheu estes poros os transformando em poros capilares médios. Aos 7 e 28 dias de cura a quantidade de poros capilares médios foi aproximadamente a mesma de poros capilares grandes. Por outro lado, a pasta curada na temperatura de 60°C apresentou uma

quantidade significativa de poros capilares grandes apenas para 0,58 d de cura. Para maiores idades, a quantidade de poros capilares médios foi superior aos outros tipos de poros avaliados. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por ELKHADIRI, PALACIOS e PUERTAS (2009), que estudaram a distribuição de tamanho de poros em pastas de cimento considerando diferentes idades e temperaturas.



(a) 23 °C



(b) 60 °C

Figura 5.6: Distribuição de tamanho de poros cumulativa para a pasta P curada nas temperaturas de (a) 23 °C e (b) 60 °C em diferentes idades.

A Figura 5.7(a) sumariza o efeito da temperatura de cura em função do tempo no diâmetro limite (*threshold*) do poro, determinado a partir das curvas de porosidade *versus* diâmetro dos poros. Até a idade de 28 dias, a pasta curada a 60 °C apresentou o diâmetro limite do poro bastante menor que a pasta curada a 23 °C. Além disso, o aumento do tempo de cura reduziu significativamente o diâmetro limite nas primeiras idades, entre 0,58d e 3d para a pasta curada a 60 °C e 0,58d e 7d para a pasta curada a 23 °C. Essa

redução foi maior para a pasta curada na temperatura de 23 °C pois esta pasta formou mais produtos hidratados neste período que a pasta curada a 60 °C. Após este período, o diâmetro limite do poro se manteve estável até 28d de cura para a cura a 60 °C. Para a temperatura de 23 °C o diâmetro limite do poro ainda apresentou uma pequena redução, pois esta pasta apresentou alguma hidratação neste período, reduzindo assim o tamanho dos poros. Observou-se uma boa correlação ($R^2 = 0,82$) entre o diâmetro limite do poro e a quantidade de CH (Figura 5.7 b), logo esta propriedade está diretamente relacionada ao grau de hidratação da pasta, e independente da temperatura de cura, como sugerido por ATAHAN, OKTAR e TASDEMIR (2009).

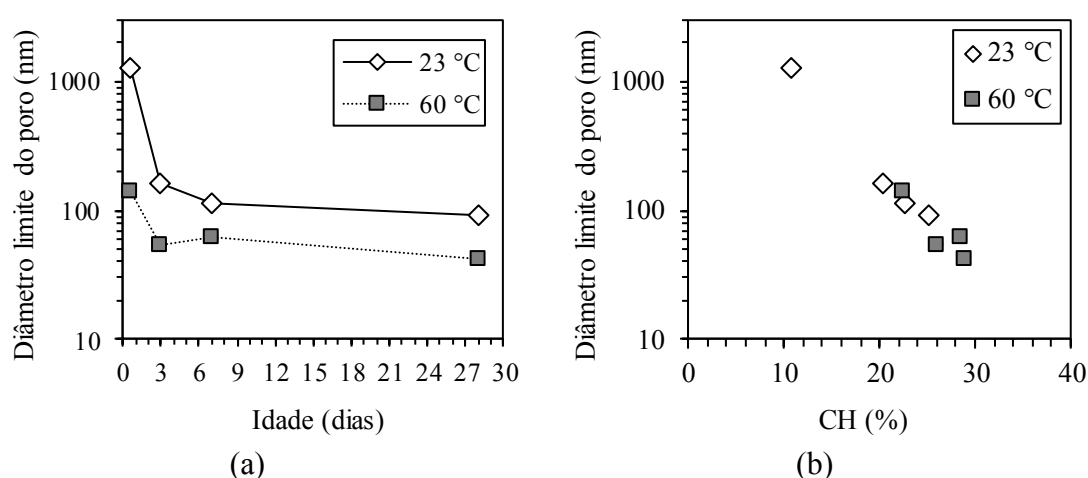
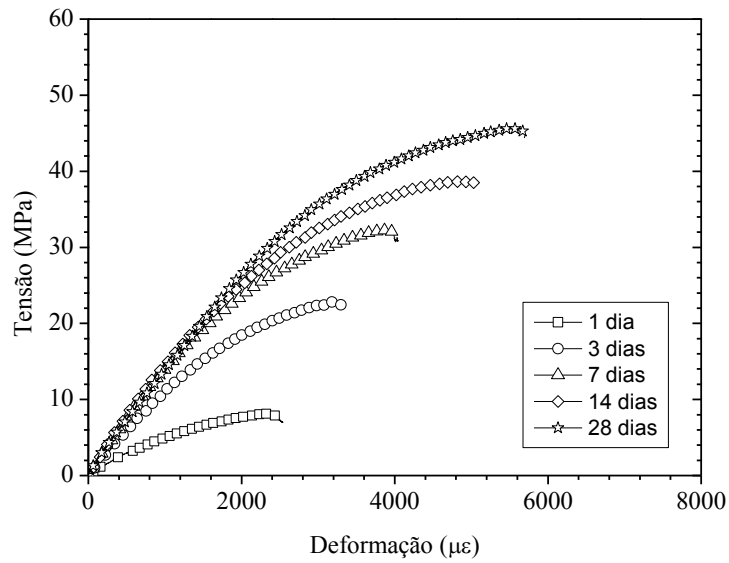


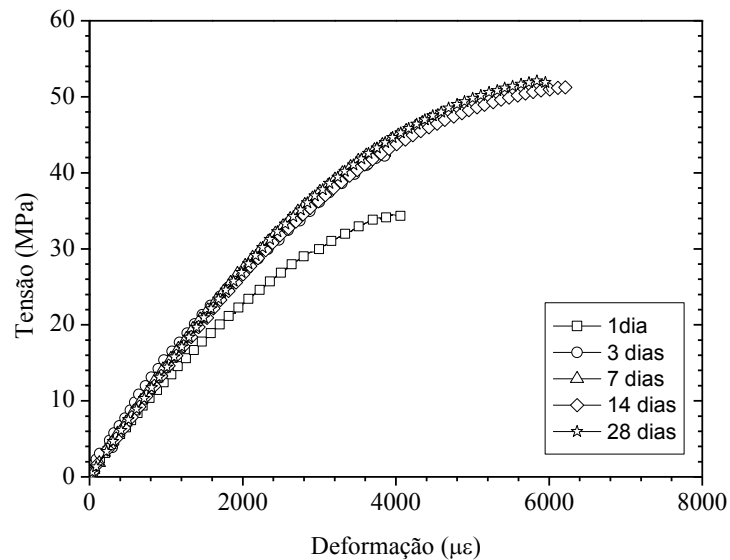
Figura 5.7: Diâmetro limite (*threshold*) do poro determinada por porosimetria para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C em diferentes idades (a) e em função do teor de CH (b).

5.1.4 Evolução das propriedades mecânicas no tempo

A Figura 5.8 apresenta as curvas tensão *versus* deformação da pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C, para os vários tempos de cura avaliados. A Tabela 5.3 apresenta os valores médios de resistência à compressão de pico (f_c), deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E), com seus respectivos coeficientes de variação (CV). Para auxiliar a análise dos resultados, os dados da Tabela 5.3 também estão sumarizados na Figura 5.9.



(b)



(a)

Figura 5.8: Curvas típicas tensão *versus* deformação da pasta P curada na temperatura de (a) 23 °C e (b) 60 °C.

A partir dos resultados obtidos, observou-se um incremento significativo na resistência à compressão axial da pasta curada na temperatura de 23 °C com o aumento do tempo de cura. Já para a pasta curada a 60°C, a resistência incrementou significativamente até 7 dias de cura, não havendo diferenças significativas após este período (ANOVA, $p < 0,05$). Observando a Figura 5.9a, notou-se que para as mesmas idades, a pasta curada na temperatura de 60 °C apresentou um aumento significativo da resistência em relação à pasta curada na temperatura de 23 °C. De fato, com 1 dia de cura,

a pasta curada na temperatura de 60 °C apresentou uma resistência bastante maior em relação à pasta curada na temperatura de 23 °C; essa diferença foi sendo reduzida continuamente com o tempo de cura. A mesma tendência foi verificada para a quantidade de CH, e inversamente proporcional, para a porosidade. Vale ressaltar que a pasta curada na temperatura de 23 °C apresentou uma tendência de aumento da resistência após 28 dias, diferente da pasta curada na temperatura de 60 °C, que não teve variação significativa na resistência a partir de 7 dias de cura (ANOVA, $p < 0,05$).

Tabela 5.3: Valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E) para as pastas curadas em diferentes idades nas temperaturas de 23 °C e 60 °C com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Temperatura de cura	Idade (dias)	f_c - CV (MPa) - (%)	ϵ - CV ($\mu\epsilon$) - (%)	E - CV (GPa) - (%)
23 °C	1	8,84 (6,98)	2735,39 (17,15)	5,38 (6,82)
	3	23,17 (8,62)	3430,18 (18,23)	11,28 (3,06)
	7	33,05 (6,04)	4492,95 (16,57)	14,15 (1,02)
	14	37,19 (3,54)	3780,37 (11,86)	15,49 (6,32)
	28	45,81 (4,89)	5370,18 (16,93)	14,84 (7,48)
60 °C	1	35,19 (3,98)	3999,88 (9,04)	11,56 (3,28)
	3	41,89 (4,21)	3630,88 (7,77)	14,42 (1,6)
	7	49,96 (3,34)	5049,13 (8,21)	14,37 (0,24)
	14	52,73 (2,49)	6674,19 (11,06)	13,82 (0,22)
	28	52,36 (1,92)	4881,75 (4,63)	14,53 (2,77)

Quanto à evolução do módulo de elasticidade com o tempo, a partir de 7 dias de cura os valores não foram significativamente diferentes para as pastas curadas na temperatura de 23 °C (ANOVA, $p < 0,05$). Já para as pastas curadas na temperatura de 60°C, este fenômeno ocorreu a partir de 3 dias de cura. Comparando as temperaturas de cura, não houve diferenças significativas nos valores de módulo de elasticidade entre a pasta curadas nas temperaturas de 23 °C e 60 °C a partir de 7 dias de cura (ANOVA, $p < 0,05$). Após o esqueleto sólido ser completamente formado, os valores de módulo de elasticidade não aumentam tão significativamente, mesmo que mais produtos hidratados sejam formados. Devido a isto, os valores de módulo de elasticidade estabilizaram mais cedo e, após a estabilização, não apresentaram diferenças significativas, independentemente da temperatura de cura.

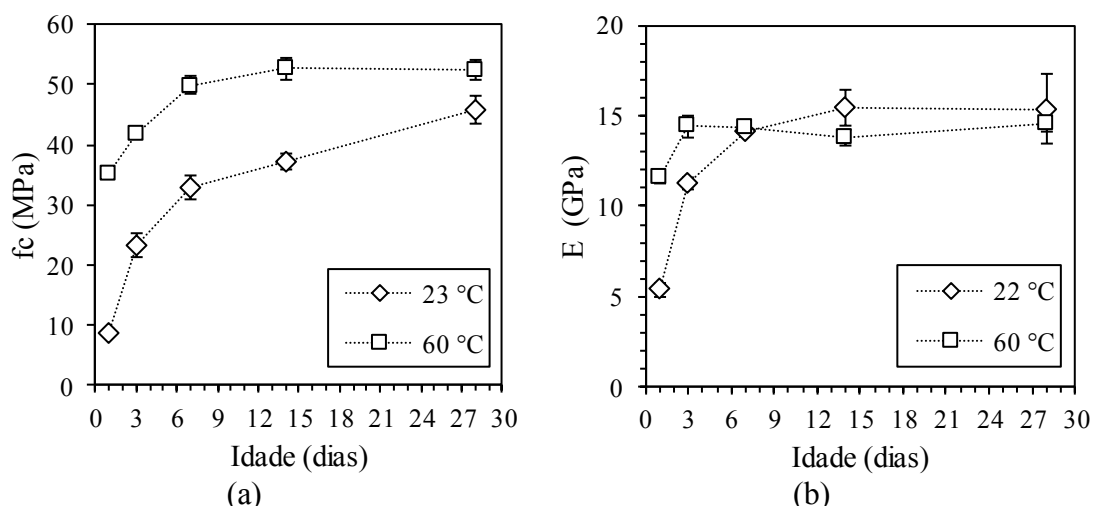


Figura 5.9: Evolução da resistência à compressão uniaxial (a) e do módulo de elasticidade (b) para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C.

A Tabela 5.4 apresenta os valores médios de resistência à tração por compressão diametral (f_t), com seus respectivos coeficientes de variação (CV), e a relação entre f_t e f_c para as temperaturas de cura de 23 °C e 60 °C nas diferentes idades avaliadas. A Figura 5.10 apresenta a evolução da resistência à tração por compressão diametral para as diferentes temperaturas de cura em função do tempo.

Tabela 5.4: Valores médios de resistência à tração por compressão diametral (f_t) e relação entre f_t e f_c para as pastas curadas em diferentes idades nas temperaturas de 23 °C e 60 °C com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Idade (dias)	ft (MPa) - CV (%)				Relação ft/fc	
	23 °C		60 °C		23 °C	60 °C
1	1,09	(10,39)	3,40	(11,71)	0,12	0,10
3	2,17	(10,69)	4,06	(9,51)	0,09	0,10
7	2,91	(9,7)	4,92	(9,82)	0,09	0,10
14	3,27	(8,87)	5,70	(8,99)	0,09	0,11
28	3,98	(7,83)	5,90	(9,01)	0,09	0,11

A pasta curada na temperatura de 23 °C apresentou um aumento significativo na resistência à tração com o aumento do tempo de cura, exceto entre as idades de 7 e 14 dias que não houve diferenças significativas (ANOVA, $p < 0,05$). A pasta curada na temperatura de 60 °C, por sua vez, não apresentou diferenças significativas nos valores de resistência apenas para 28 dias de cura (ANOVA, $p < 0,05$). Para as mesmas idades, a pasta curada na temperatura de 60 °C apresentou um aumento significativo da resistência em relação à pasta curada na temperatura de 23 °C (ANOVA, $p < 0,05$).

De um modo geral, verificou-se que a resistência à tração por compressão diametral seguiu a mesma tendência da resistência à compressão. Não houve uma variação significativa na variação da relação f_t e f_c para as idades e temperaturas de cura avaliadas, que variou entre 9 % e 12 % para a pasta curada a 23 °C e entre 10% e 11% para a pasta curada a 60 °C.

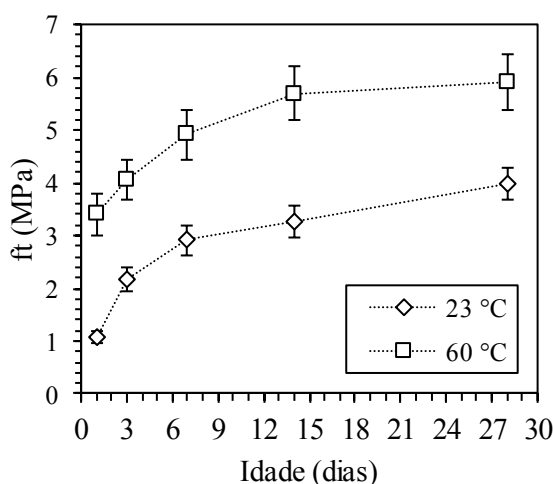


Figura 5.10: Evolução da resistência à tração por compressão diametral para a pasta P curada nas temperaturas de 23 °C e 60 °C.

Os maiores valores de resistência à compressão uniaxial e tração por compressão diametral para a pasta curada na temperatura de 60 °C em relação à pasta curada a 23 °C, nas idades avaliadas, foram esperados, pois estas pastas possuíam uma quantidade maior de produtos hidratados e uma estrutura de poros mais refinada. Até a idade avaliada, para a pasta curada na temperatura ambiente não foram observados valores de resistência maiores do que a pasta curada na temperatura de 60 °C. Nesta pasta, este fenômeno será alcançado, provavelmente, em idades de cura mais avançadas, pois a mesma apresenta uma tendência de incremento da resistência, diferente da pasta curada a 60 °C, cuja resistência parece ter estabilizado aos 14 dias de cura.

Comparando as curvas de velocidade de pulso ultrassônico (Figura 5.2) e as curvas de evolução do módulo de elasticidade (Figura 5.9b), observou-se que as curvas das pastas curadas à 23 °C cruzam curvas das pastas curadas à 60 °C, aproximadamente ao mesmo tempo, em ambas as propriedades. Como já foi discutido no item 4.9, a velocidade de propagação do pulso ultrassônico é proporcional ao módulo de elasticidade e inversamente proporcional à densidade do material. Como o módulo de elasticidade não apresentou diferenças significativas após 3 dias de cura, pode-se dizer que a maior

velocidade do pulso ultrassônico, neste caso, está relacionada a produtos de hidratação de densidade mais baixa formados na pasta curada a 23 °C. Este fenômeno está de em concordância com observações feitas por FAMY, SCRIVINER e CRUMBIE (2002) e GALLUCCI, ZHANG e SCRIVENER (2013), que verificaram a formação de produtos hidratados mais densos em temperaturas de cura mais altas.

5.2 Efeito pressão de cura no comportamento de pastas de cimento

5.2.1 Estudo da cinética de hidratação por ultrassom

As curvas de evolução da velocidade de propagação do pulso ultrassônico para a pasta P curada nas pressões ATM, 1kpsi, 2kpsi, 3kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13kpsi são apresentadas na Figura 5.11. Logo nos primeiros minutos do período I (período de dormência), observou-se que a velocidade do som sofreu leves acréscimos à medida que a pressão de cura foi aumentada. Isto ocorreu porque a velocidade de propagação do pulso ultrassônico em líquidos é função da pressão sob a qual ele está submetido. Ainda no período I, observou-se um leve incremento na velocidade do som durante o aquecimento das pastas curadas a 60 °C, independente da pressão de cura.

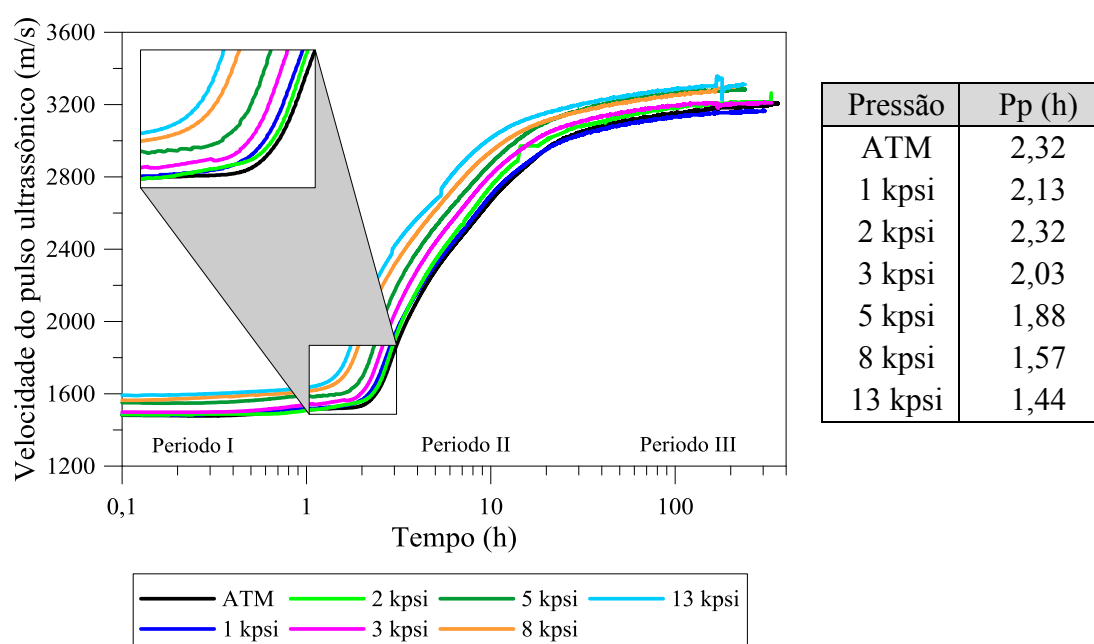


Figura 5.11: Curvas velocidade do pulso ultrassônico para a pasta P curada sob diferentes pressões na temperatura de 60 °C.

Com o aumento da pressão de cura, o período I foi reduzido e o patamar de percolação (Pp) foi alcançado mais rapidamente. O acréscimo da pressão de cura acelerou a dissolução das fases do cimento e a precipitação das fases hidratadas, fazendo com que o patamar de percolação fosse alcançado mais cedo. Estes resultados estão de acordo com

aqueles encontrados por MEDUCIN, ZANNI, *et al.* (2008), em ensaios de condutividade, e SCHERER, FUNKHOUSER e PEETHAMPARAM (2010), em ensaios de consistência.

A velocidade do som incrementou mais rapidamente no período II com o aumento da pressão de cura e, como consequência, o período III foi atingido mais rapidamente. Como discutido no item 5.1.1, o período II corresponde, aproximadamente, aos períodos de aceleração e desaceleração das reações de hidratação no ensaio de calorimetria isotérmica. Logo, se a velocidade do som incrementou mais rapidamente, pode-se dizer que a taxa de hidratação aumentou com o incremento da pressão de cura. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por PANG, JIMENEZ e IVERSON (2013), que verificaram uma maior taxa de reação no trecho de aceleração do ensaio de calorimetria isotérmica com o aumento da pressão de cura.

Para uma melhor análise do período III, os valores de velocidade do pulso ultrassônico de cada pasta foram subtraídos por seus respectivos valores de velocidade do pulso no início do ensaio. Estas curvas equivalentes são apresentadas na Figura 5.12. Com esta modificação, foi possível excluir o aumento da velocidade do pulso ultrassônico devido à pressão no fluido, no período I, e devido ao estado de tensões do material, nos períodos II e III. Assim sendo, no período III, as curvas de velocidade ficaram praticamente sobrepostas em cada temperatura de cura, independente da pressão. Neste período, a variação máxima na velocidade do pulso ultrassônico observada foi de 41 m/s, e o erro na leitura previsto pelo equipamento para esta faixa de velocidade é de cerca de 40 m/s. Logo, pode-se dizer que o aumento da velocidade do pulso ultrassônico com a pressão, observado no período III da Figura 5.11, foi devido ao estado de tensões da pasta durante o ensaio. Além disso, na Figura 5.12 ficou evidente que as curvas das pastas curadas nas diferentes pressões possuem a mesma forma, o que indica que não houve mudanças significativas nos produtos hidratados formados e na porosidade destes produtos.

Com os resultados obtidos no ensaio de velocidade do pulso ultrassônico, pode-se dizer que a pressão de cura acelerou as reações de hidratação. Este efeito está de acordo com o que verificado por RAHMAN e DOUBLE (1982); PANG, JIMENEZ e IVERSON (2013); e SCHERER, FUNKHOUSER e PEETHAMPARAM (2010), que estudaram o efeito da pressão de cura utilizando termogravimetria, calorimetria isotérmica e avaliação da mudança da viscosidade, respectivamente.

A velocidade do pulso ultrassônico também foi avaliada para pressão de 3 kpsi na temperatura ambiente. Os resultados deste estudo encontram-se no Apêndice II.

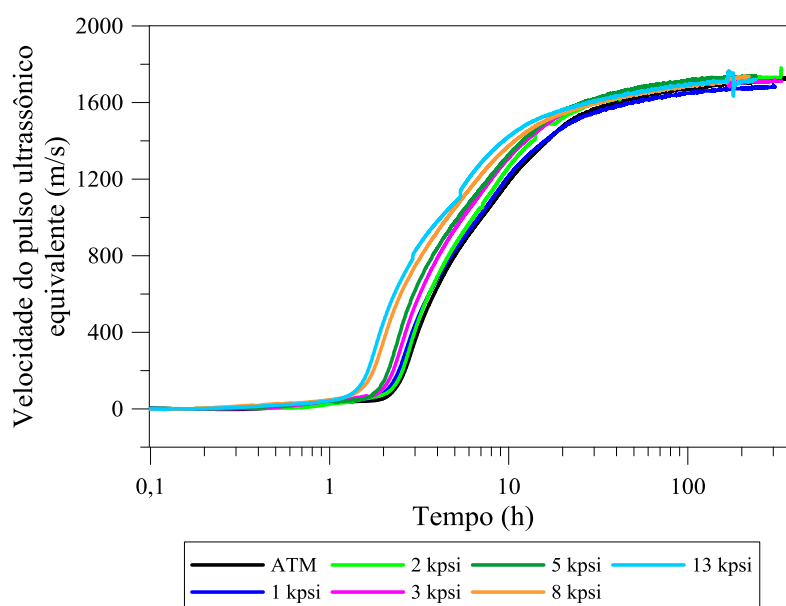
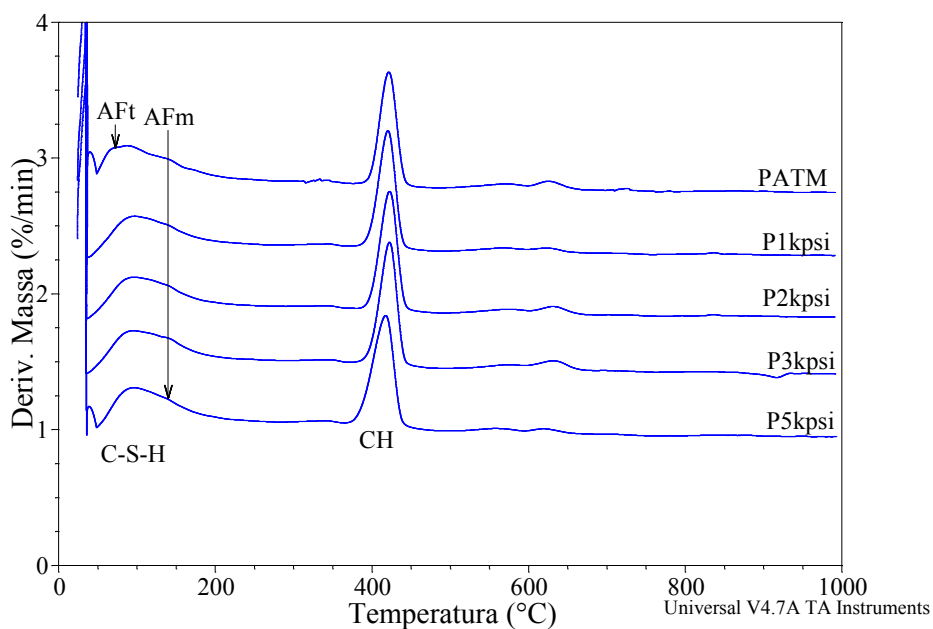


Figura 5.12: Valores de velocidade do pulso ultrassônico equivalente para a pasta P curada a 60 °C subtraídos da velocidade do pulso no início de cada ensaio.

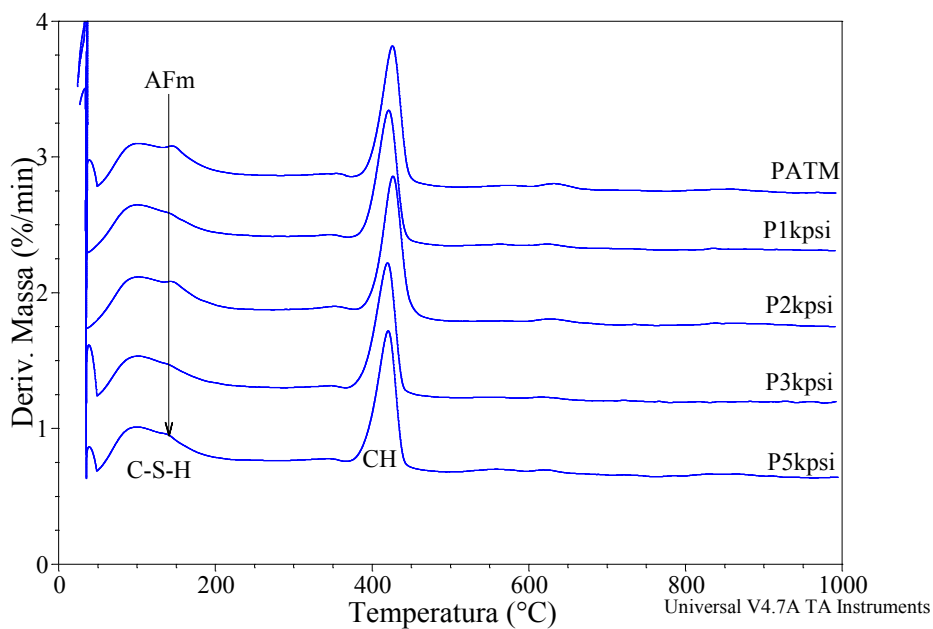
5.2.2 Identificação e quantificação dos produtos formados

As curvas de termogravimetria derivativa (DTG) obtidas para a pasta P curada na temperatura de 60 °C e pressões atmosférica, 1 kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13 kpsi para os tempos de cura de 0,25, 0,58, 1, 3, e 7 dias são apresentadas na Figura 5.13. Para as diversas idades avaliadas, as pastas curadas sob pressão apresentaram basicamente os mesmos picos que a pasta curada na pressão atmosférica, sendo eles: primeiro pico devido a desidratação do C-S-H; em seguida, um ombro referente a desidratação do monossulfato, fase AFm; segundo pico devido a desidroxilação do CH; e uma pequena instabilidade em aproximadamente 630 °C devido a descarbonatação do carbonato de cálcio, que surgiu durante a manipulação das pastas. O pico devido a desidratação da etringita foi visualizado com mais clareza apenas para 0,25 d (6 h) de idade na pasta curada na pressão atmosférica. É possível que a aceleração das reações de hidratação devido a pressão de cura fez com que a etringita fosse convertida mais rapidamente em monossulfato nas pastas curadas sob pressão.

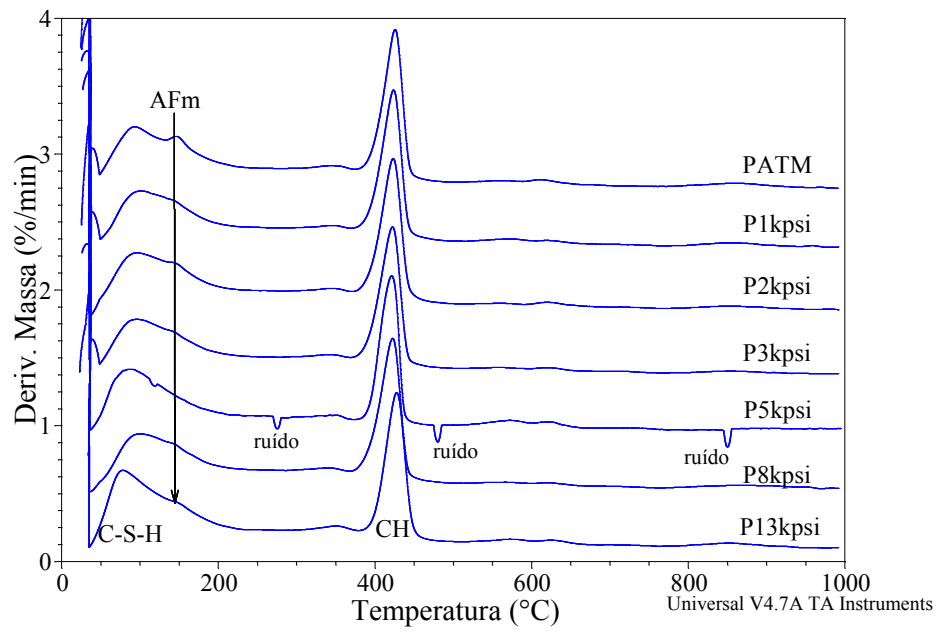
As pastas, que foram submetidas à cura sob pressão em óleo mineral, 8 kpsi e 13 kpsi, para alguns tempos de cura apresentaram alguma instabilidade no trecho de 35 °C até a temperatura de início da decomposição do CH, provavelmente devido à alguma contaminação da amostra pelo óleo, que se decompõe nesta faixa de temperatura.



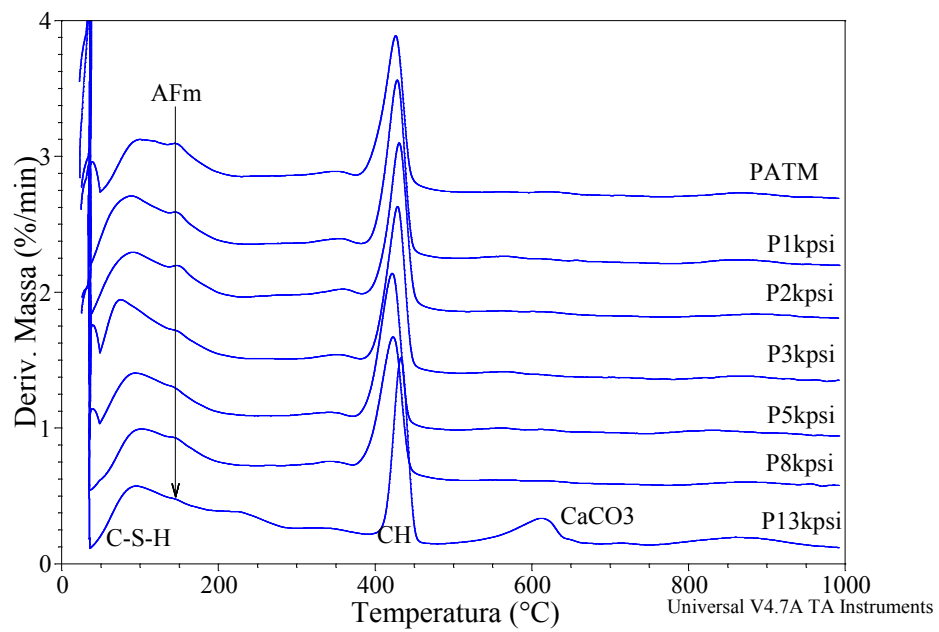
(a) 0,25 dia



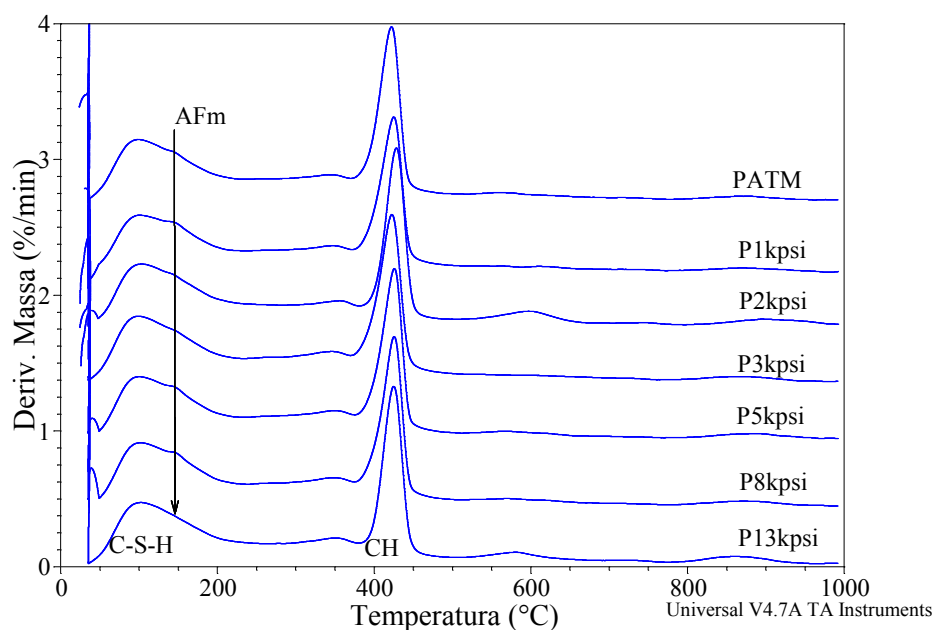
(b) 0,58 dia



(c) 1 dia



(d) 3 dias



(e) 7dias

Figura 5.13: Curvas DTG da pasta P curada sob diversas pressões e temperatura de 60 °C para as idades de (a) 0,25d, (b) 0,58d, (c) 1d, (d) 3d, (e) e 7d.

A Figura 5.14 apresenta os resultados das análises de difratometria de raios X da pasta P curada na temperatura de 60 °C e nas pressões ATM, 1 kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13 kpsi durante 7 dias. Para todas as pressões de cura, os difratogramas foram bastante semelhantes, onde foram identificados picos dos principais constituintes do cimento (C_3S , C_2S e C_4AF) além do CH. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por análise térmica, que também indicaram que, na temperatura de 60 °C, os produtos formados sob alta pressão foram os mesmos formados à pressão atmosférica.

A Figura 5.15 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura a partir de superfícies fraturadas de pastas curadas na pressão atmosférica, 5 kpsi e 13 kpsi por 7 dias. Na região observada, nenhuma alteração foi observada na morfologia dos produtos de hidratação. No entanto, foi observado o crescimento de produtos hidratados dentro dos poros de ar aprisionado com o aumento da pressão de cura, como pode ser observado na Figura 5.16.

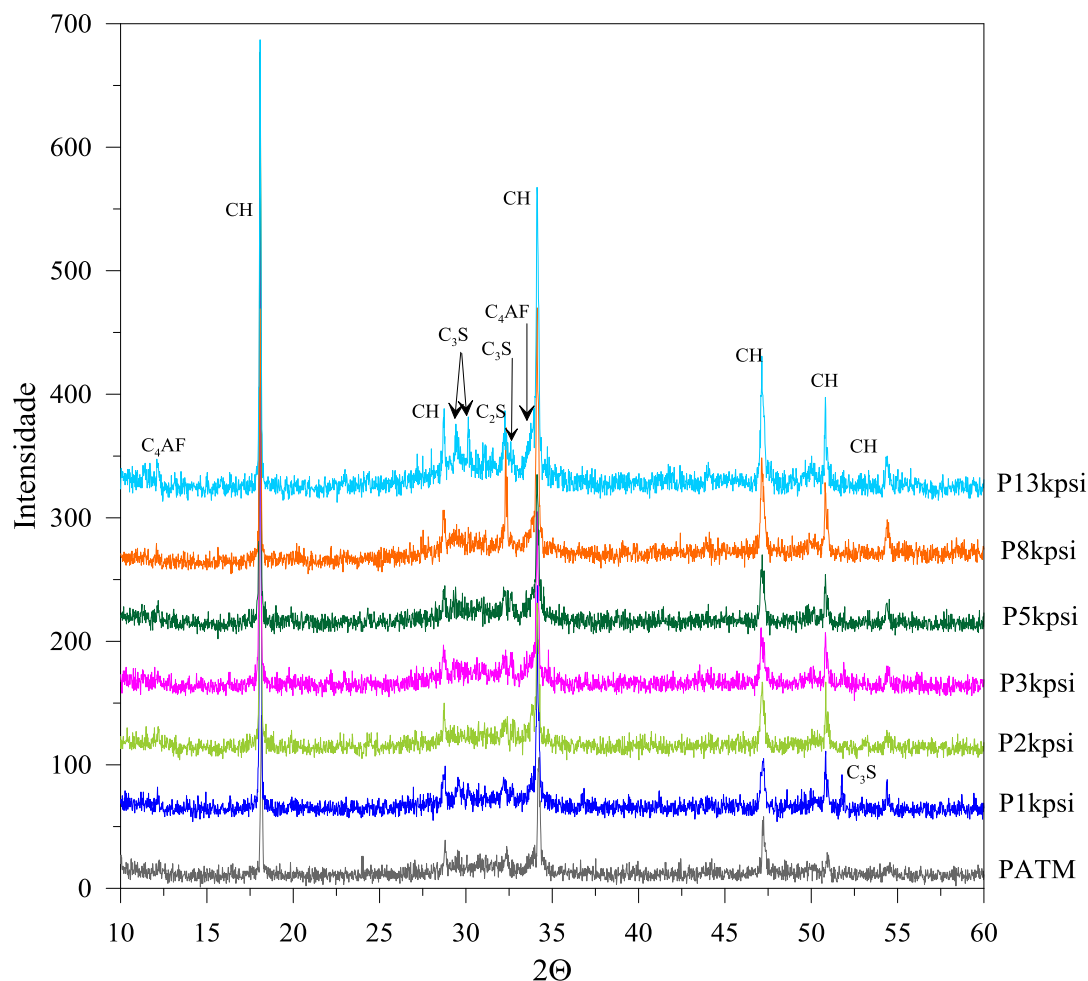


Figura 5.14: Difratoograma de raios X da pasta P curada por 7 dias a 60 °C sob diferentes pressões.

As micrografias dos poros das pastas curadas nas pressões atmosférica, 5 kpsi e 8 kpsi são apresentadas na Figura 5.16. Os poros de ar aprisionado observados da pasta curada na pressão atmosférica apresentaram contornos definidos e diminutos pontos de precipitação de produtos hidratados em sua superfície. Nos poros de ar aprisionado da pasta curada na pressão de 5 kpsi foi observado a precipitação de produtos hidratados e o crescimento de cristais. Na pasta curada na pressão de 13 kpsi, foi observado uma grande quantidade de cristais no formato de placas depositada nos poros de ar aprisionado.

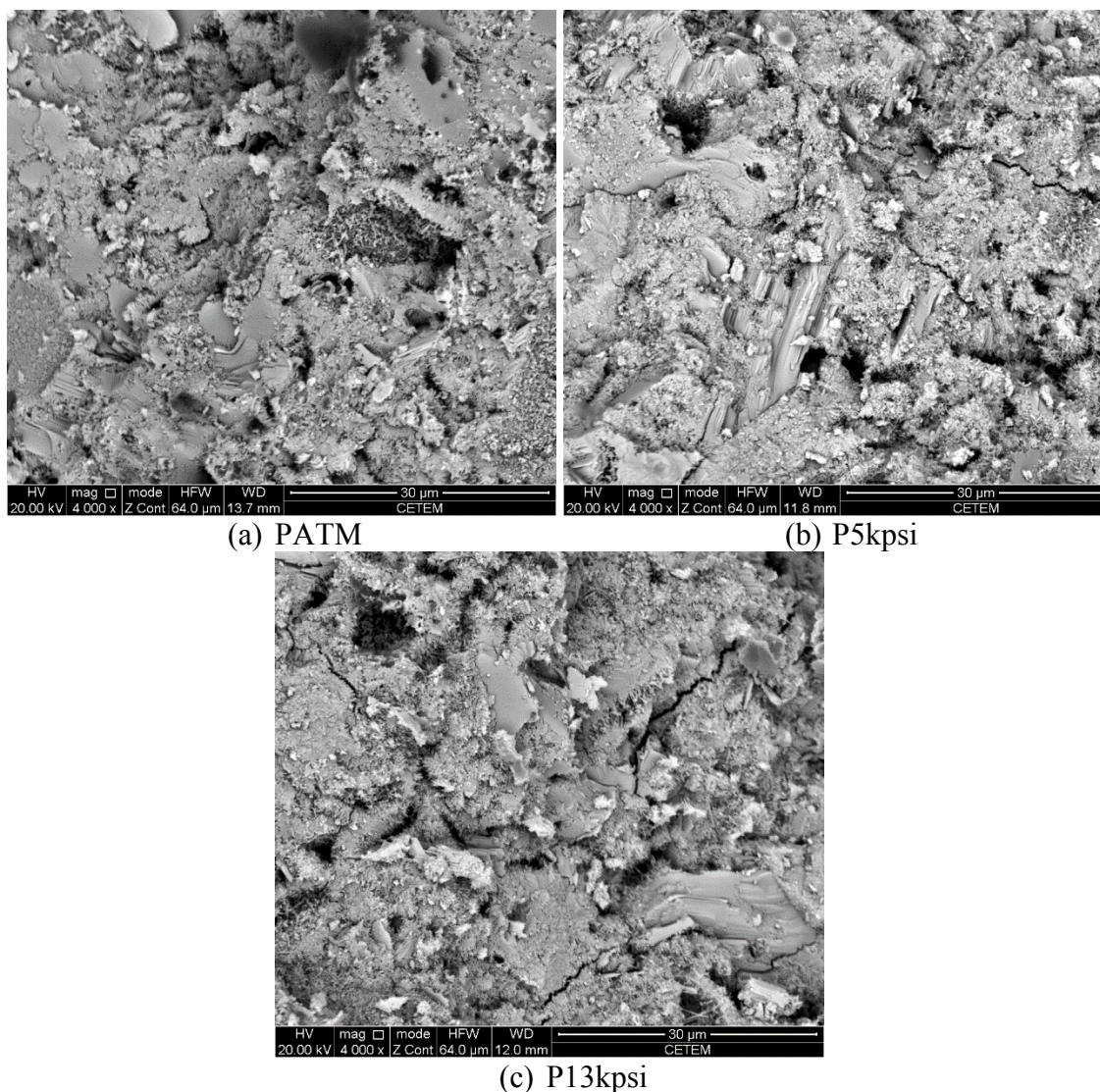


Figura 5.15: Micrografia da superfície fratura por elétrons restroespalhados (RE) das amostras curadas nas pressões ATM (a), 5 kpsi (b) e 13 kpsi (c).

Análise qualitativa por EDS obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.17) indicaram que os cristais maiores eram formados por CH e a estrutura flocular fibrosa era formada provavelmente por C-S-H. Visando confirmar esta indicação, após a ruptura de corpos de provas, curados por 3 dias na pressão de 8kpsi e submetidos aos ensaios de compressão uniaxial e tração por compressão diametral, retirou-se os cristais dos poros com ajuda de uma pinça e em seguida realizou-se uma análise térmica dos cristais de acordo com o procedimento descrito no item 4.10. A curva DTG, que pode ser vista na

Figura 5.18, mostrou a presença predominante de CH. A presença de alguma instabilidade na linha de base se deu devido à pequena quantidade de amostra utilizada (aproximadamente 0,5 mg). O resultado de DTG confirma a indicação do EDS,

considerando que para a realização da temogravimetria foram retirados apenas os cristais maiores dos poros de ar incorporado, ou seja, o CH.

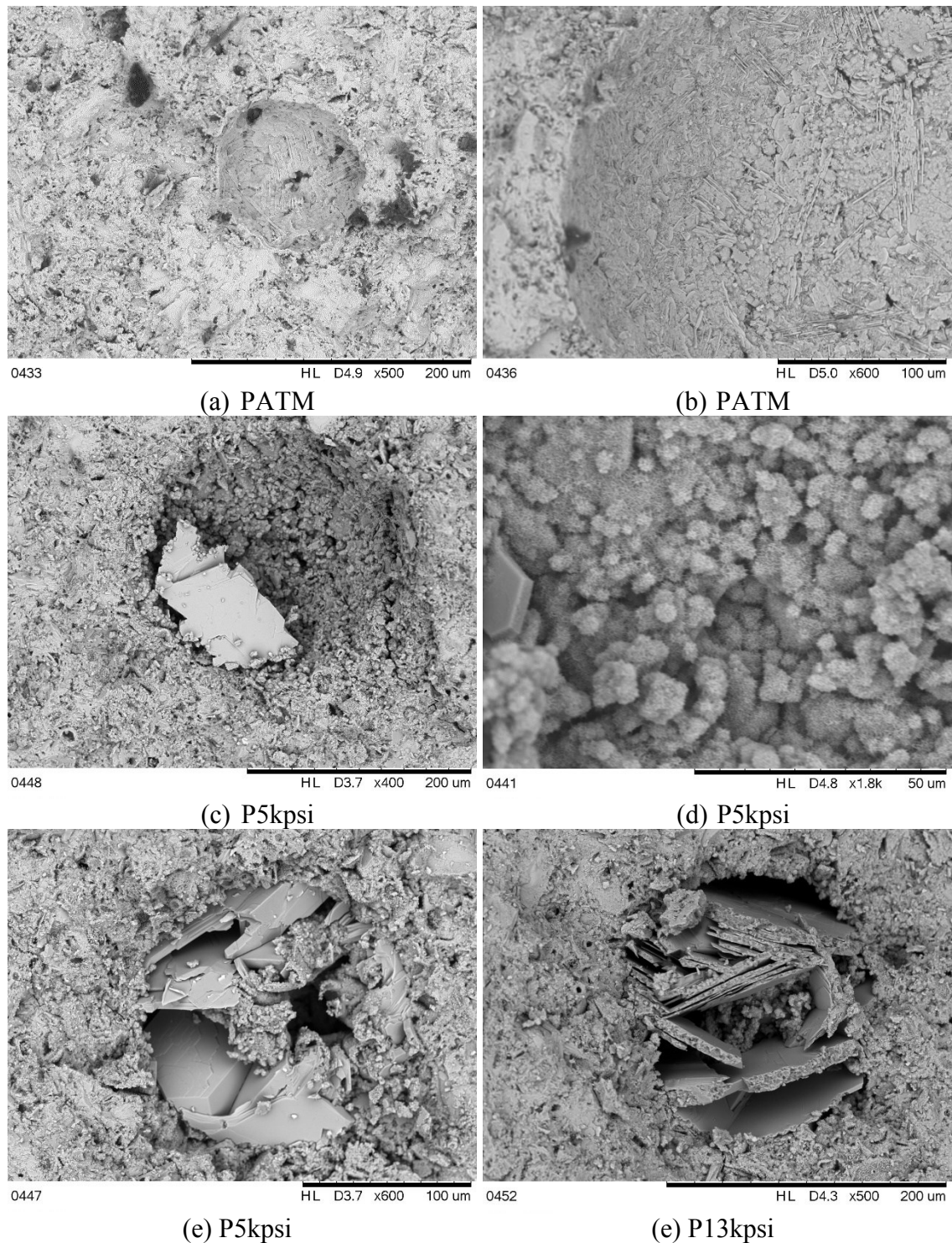
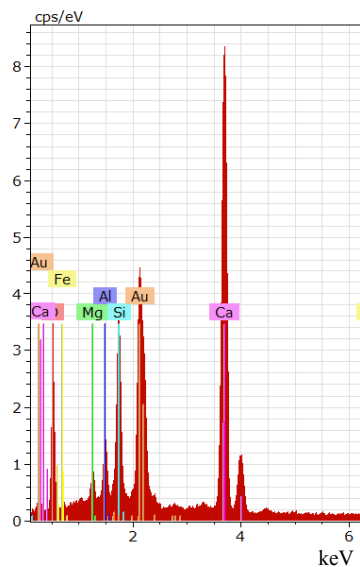
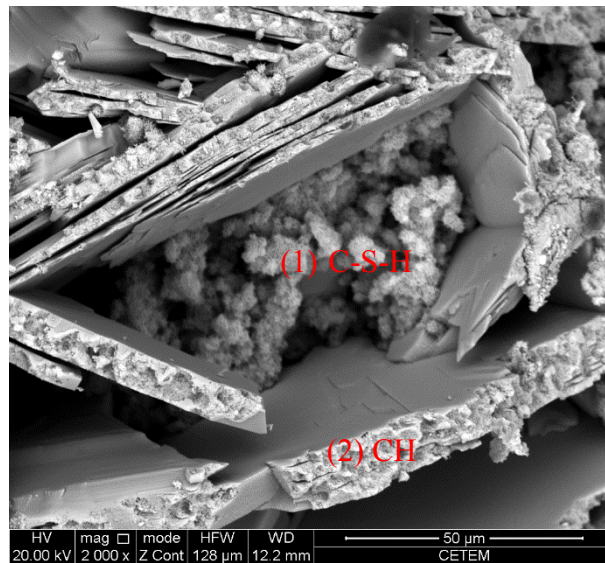
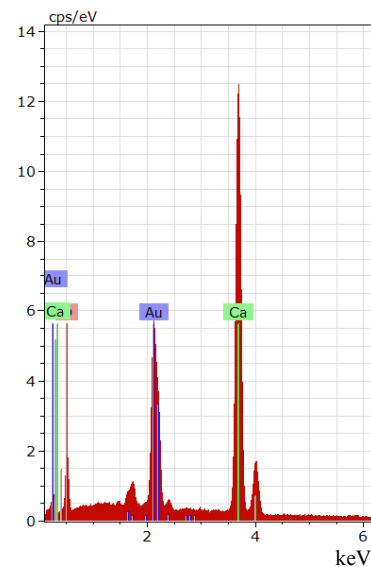


Figura 5.16: Observação por microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários (SE) dos vazios de ar aprisionado das pastas curadas sob diferentes pressões na idade de 7 dias a 60 °C.



(1)



(2)

Figura 5.17: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura por elétrons retoespalhados (RE) de um poro de ar aprisionado da pasta curada na pressão de 13 kpsi por 7 dias a 60 °C e espectros de EDS dos pontos indicados.

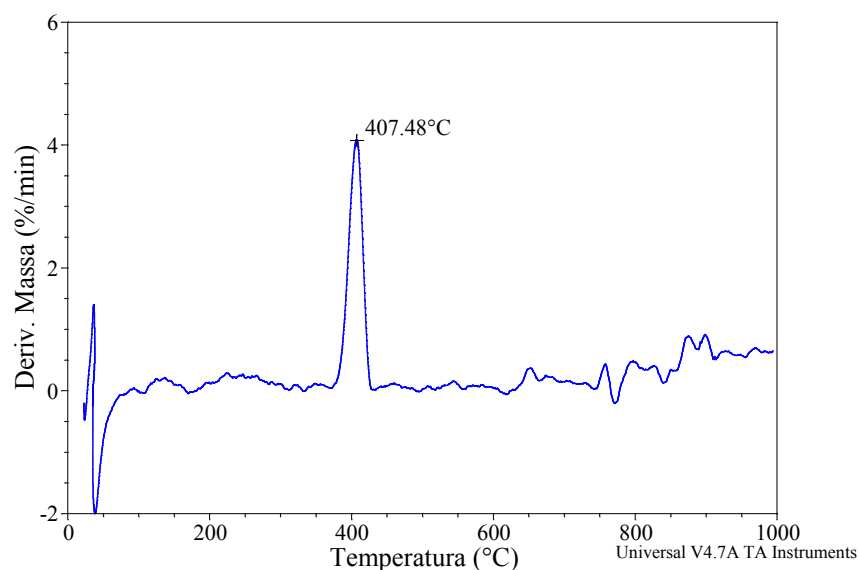


Figura 5.18: Curva DTG dos cristais retirados dos vazios de ar aprisionado da pasta curada na pressão de 8 kpsi por 3 dias a 60 °C.

A presença de material nos vazios de ar incorporado também foi observada no ensaio de microtomografia (Apêndice I). Segundo ATAHAN, CARLOS JR., *et al.* (2008), o crescimento de produtos hidratados nos vazios de ar incorporado indica a existência de uma camada de água na superfície do poro. Num sistema confinado e hermético a água de mistura está presente em abundância sendo determinante na hidratação. No caso das pastas curadas sob pressão, uma hipótese é que durante o processo de despressurização uma porção de água presente nos poros capilares migrou para os poros de ar incorporado carregando íons que permitiram a precipitação de produtos hidratados nestes espaços.

A evolução da quantidade de CH e da quantidade de água quimicamente combinada, ambas obtidas por meio das curvas de termogravimetria, para a pasta P curada sob as diferentes pressões são apresentadas na Figura 5.19 e a Figura 5.20, respectivamente. A quantidade de CH e de água quimicamente combinada aumentou com a evolução do tempo de cura para todas as pressões de cura. Com relação ao aumento da pressão de cura, para 0,25 d (6 h), houve leve incremento nos teores de CH e água total combinada com o aumento da pressão, chegando a 13% e 10 %, respectivamente, para a pasta curada a 5kpsi, comparando com a pasta curada à pressão atmosférica. A partir de 0,58 d (14 h) de cura não foi observada tendência de aumento ou redução nos teores de CH e água total combinada com o aumento da pressão de cura, sendo a variação máxima

em cada idade, considerando todas as pressões, de 3% para o CH e 8% para a água combinada total.

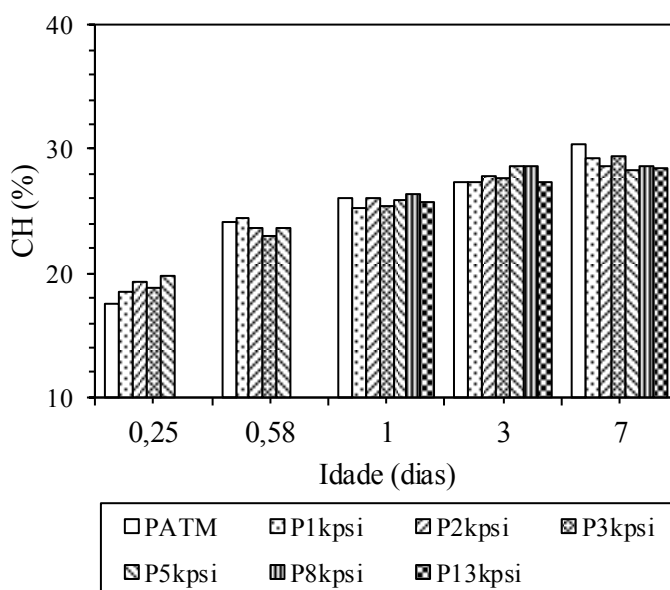


Figura 5.19: Evolução do teor de hidróxido de cálcio (CH) para a pasta P curada na temperatura de 60 °C sob diversas pressões.

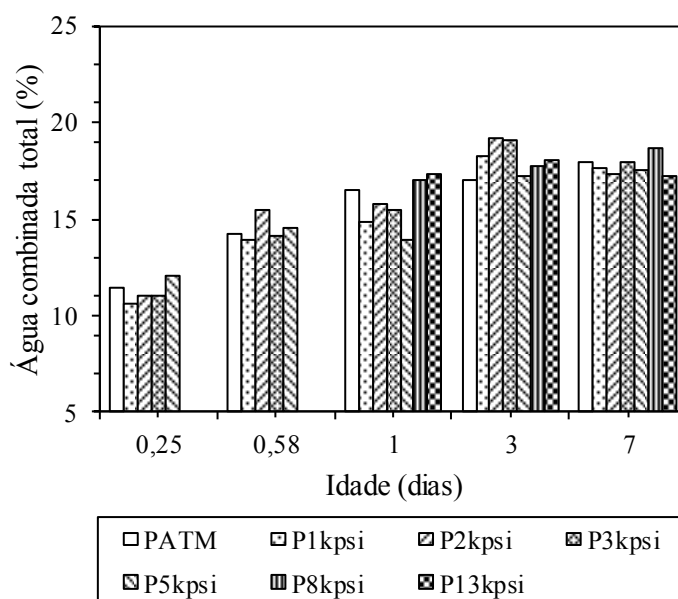


Figura 5.20: Evolução água quimicamente combinada para a pasta P curada na temperatura de 60 °C sob diversas pressões.

Os resultados de quantidade de CH e quantidade de água combinada total estão de acordo com os resultados mostrados nas curvas de velocidade do pulso ultrassônico, que não mostraram diferenças significativas da velocidade com o aumento da pressão de cura

tanto para 0,58 d (14 h) quanto para idades maiores (Figura 4.12). A quantidade de água combinada total apresentou uma variação maior nos dados do que a quantidade de CH quando foram considerados os resultados de amostras curadas em óleo – a partir de 1 d de cura. Provavelmente, como citado anteriormente, isto ocorreu devido à contaminação das amostras pelo óleo.

A partir dos resultados obtidos por difratometria de raios X e termogravimetria pode-se dizer que os mesmos produtos hidratados foram formados independentemente da pressão de cura, sendo o único efeito verificado pelo aumento da pressão de cura a aceleração das reações de hidratação, maior quantidade de produtos hidratados, nas primeiras horas de cura.

5.2.3 Massa específica, sedimentação estática e porosidade

A Figura 5.21 mostra o rebaixamento das amostras do ensaio de sedimentação estática curadas sob diversas pressões na temperatura de 60 °C após 7 dias de cura. A Figura 5.22 apresenta a porcentagem do rebaixamento do topo dos corpos de prova (a) e a massa específica em função da pressão de cura. Até a pressão de 3 kpsi não houve diferenças significativas no rebaixamento do topo dos corpos de prova (ANOVA, $p < 0,05$). Para as pressões de cura de 8kpsi e 13 kpsi houve um aumento significativo do rebaixamento do topo em relação às amostras curadas nas demais condições (ANOVA, $p < 0,05$).

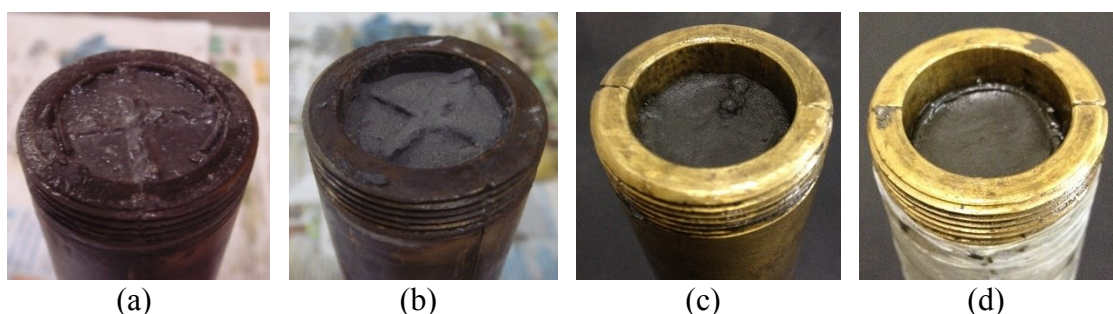


Figura 5.21: Rebaixamento do topo da amostra curada em pressão (a) atmosférica, (b) 3 kpsi, (c) 8 kpsi e (d) 13 kpsi.

No caso da massa específica, o valor observado para a pasta de referência foi sensivelmente superior ao teórico. Isso se deu porque o volume de produtos hidratados é menor que o volume inicial de sólidos e água, porque os produtos hidratados se arranjam

em uma configuração mais compacta, ou seja, contração de Le Chatelier (ZHANG, WEISSINGER, *et al.*, 2010).

Com aumento da pressão de cura, houve um incremento da massa específica. Apesar deste incremento ter sido pequeno, máximo 2,7%, para a pasta curada na pressão de 13 kpsi, os valores de massa específica foram significativamente maiores em relação à pasta curada na pressão atmosférica (ANOVA, $p < 0,05$). Além disso, as pastas curadas nas pressões de 8 kpsi e 13 kpsi, apresentaram massa específica significativamente maiores as pastas curadas nas pressões de 1 kpsi, 2 kpsi e 3 kpsi. Logo, a cura sob pressão reduziu o volume da amostra, o que consequentemente acarretou aumento nos valores de rebaixamento do topo da amostra e de massa específica.

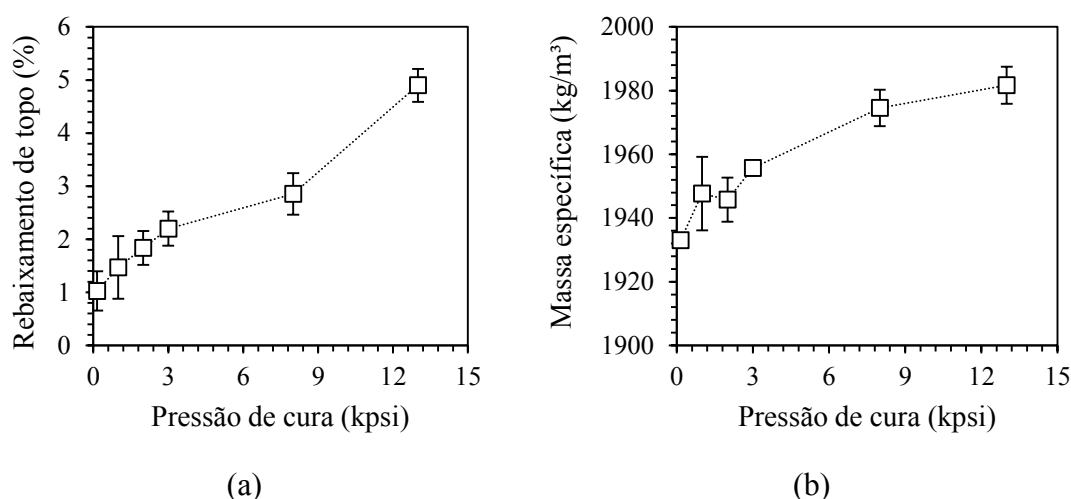


Figura 5.22: Rebaixamento do topo (a) e massa específica (b) das amostras curadas por 7 dias sob diversas pressões na temperatura de 60 °C.

Quanto à sedimentação estática, observada na Figura 5.23, a variação na massa entre a base e o topo das amostras apresentou uma redução significativa para as pressões de cura de 1 kpsi, 2 kpsi e 3 kpsi em relação à pasta curada na pressão atmosférica (ANOVA, $p < 0,05$). Para a mesma pasta, com a aceleração das reações de hidratação a sedimentação estática foi aumentada, pois o esqueleto rígido é formado mais rapidamente e o tempo onde poderia haver alguma segregação da amostra é reduzido. No entanto, as pastas curadas nas pressões de 8 kpsi e 13 kpsi não apresentaram diferenças significativas na variação de massa entre o topo e a base em relação à pasta curada na pressão atmosférica, e apresentaram diferenças significativamente maiores em comparação com as pastas curadas nas pressões de 1 kpsi, 2, kpsi e 3 kpsi. Logo, acredita-se que houve a

contaminação do topo da amostra com o óleo utilizado na cura, o que comprometeu os resultados para estas pressões de cura.

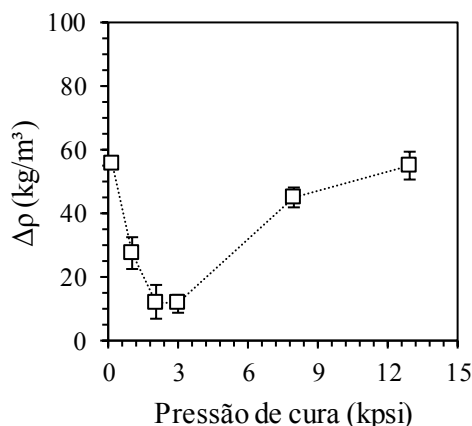


Figura 5.23: Variação de massa específica entre o topo e a base das amostras curadas na temperatura de 60 °C, por 7 dias e sob diferentes pressões.

A distribuição do tamanho de poros é apresentada na Figura 5.24 e a Tabela 5.5 apresenta a classificação da porosidade para a pasta P curada em diferentes pressões na temperatura de 60 °C por 7 dias. Observou-se um pequeno refinamento na estrutura de poros com o aumento da pressão de cura, com redução na quantidade de poros capilares grandes e aumento na quantidade de poros capilares médios e capilares pequenos. Esses resultados estão em concordância com os resultados de massa específica (Figura 5.21b). Para as condições experimentais adotadas houve predominância dos poros capilares médios para todas as pressões de cura.

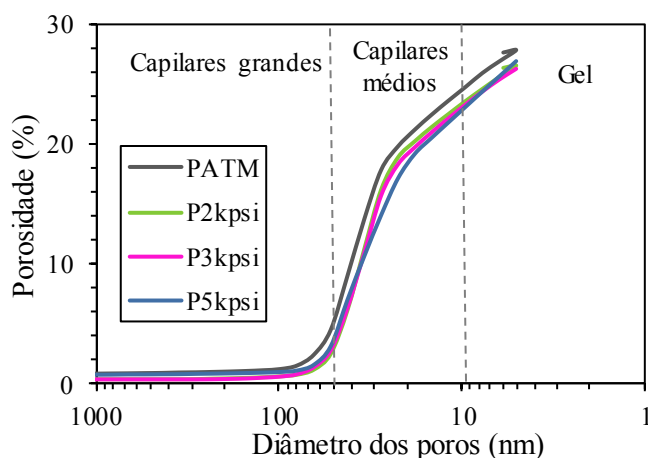


Figura 5.24: Distribuição de tamanho de poros cumulativa para a pasta P curada em diferentes pressões, nas temperaturas 60 °C por 7 dias.

Tabela 5.5: Classificação da porosidade das pastas curadas em diferentes pressões nas temperaturas de 60 °C por 7 dias.

Poros (%)			
PATM	P2kpsi	P3kpsi	P5kpsi
Capilares grandes e ar incorporado			
0,56	0,36	0,35	0,74
Capilares grandes			
3,92	2,12	2,42	2,37
Capilares médios			
20,27	21,10	20,51	19,98
Capilares pequenos e fases hidratadas			
2,87	2,77	2,98	3,82
Total			
27,6	26,3	26,3	26,9

Além disso, como pode ser observado na Figura 5.25, não houve uma variação significativa no diâmetro limite (*threshold*) de poro com o aumento da pressão de cura. Isto se deu porque as pastas, aos 7 dias de cura, possuíam aproximadamente a mesma quantidade de CH obtidos por termogravimetria, ou seja, aproximadamente o mesmo grau de hidratação.

Logo, considerando que para 7 dias de cura a quantidade a quantidade de CH foi aproximadamente a mesma, independente da pressão de cura, pode-se dizer que o suave refinamento de poros ocorrido com o aumento da pressão se deu devido ao endurecimento ter ocorrido em condição confinada, ou seja, em um volume menor.

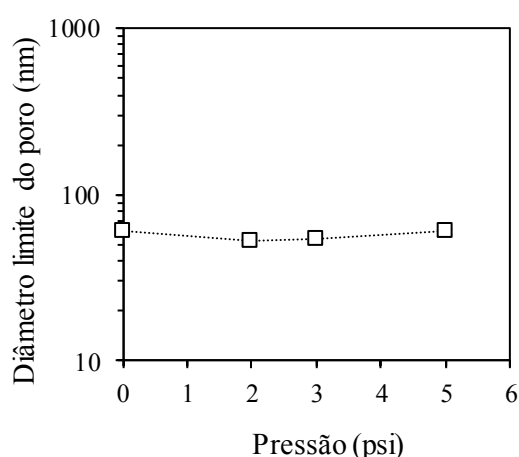


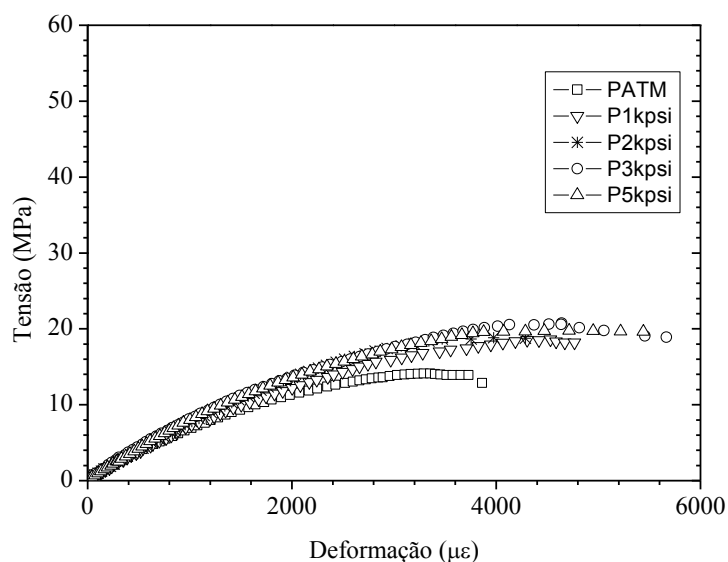
Figura 5.25: Diâmetro limite (*threshold*) do poro determinada por porosimetria para a pasta P curada sob diferentes pressões temperaturas 60 °C por 7 dias.

5.2.4 Evolução das propriedades mecânicas no tempo

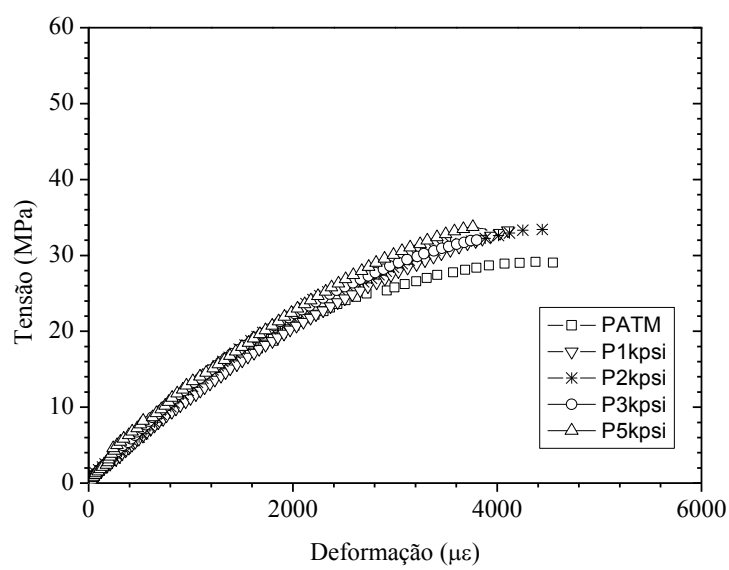
As curvas típicas tensão *versus* deformações obtidas para as pastas curadas por 0,25 d, 0,58 d, 1 d, 3 d e 7 dias nas pressões de atmosférica, 1 kpsi, 2 kpsi, 3 kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13 kpsi e temperatura de 60 °C são apresentadas Figura 5.26. A Tabela 5.6 apresenta os valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E), obtidos a partir das curvas tensão *versus* deformações, com seus respectivos coeficientes de variação (CV).

A

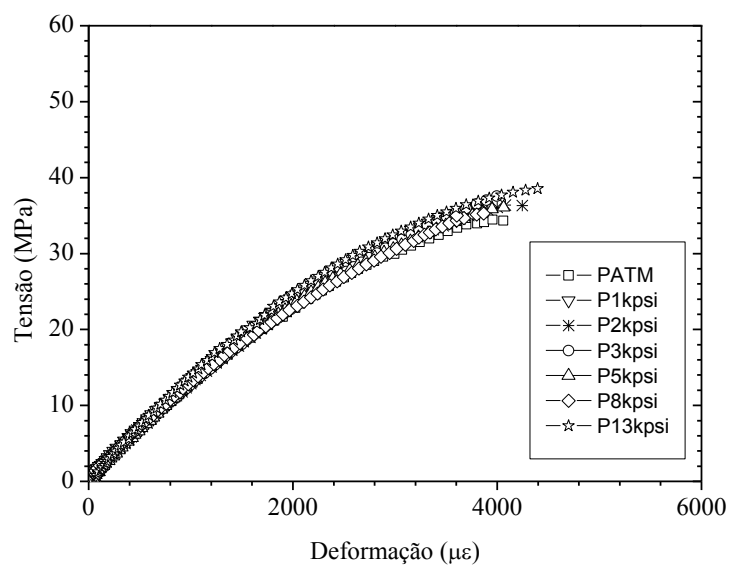
Figura 5.27, apresenta a evolução da resistência à compressão para as diferentes pressões de cura em função do tempo de cura. Observou-se que com 0,25 d (6 h) de idade, as pastas curadas nas pressões entre 1 kpsi a 5 kpsi apresentaram valores de resistência significativamente maiores que a pasta curada na pressão atmosférica e não apresentaram diferenças significativas entre si (ANOVA, $p < 0,05$). Para esta idade, o pequeno aumento na resistência observado se deu devido à aceleração das reações de hidratação verificado pelo maior teor de CH (Figura 5.19) e também pelas pastas terem endurecido em um volume mais compacto, ou seja, mais adensado como atestaram os resultados de massa específica (Figura 5.22).



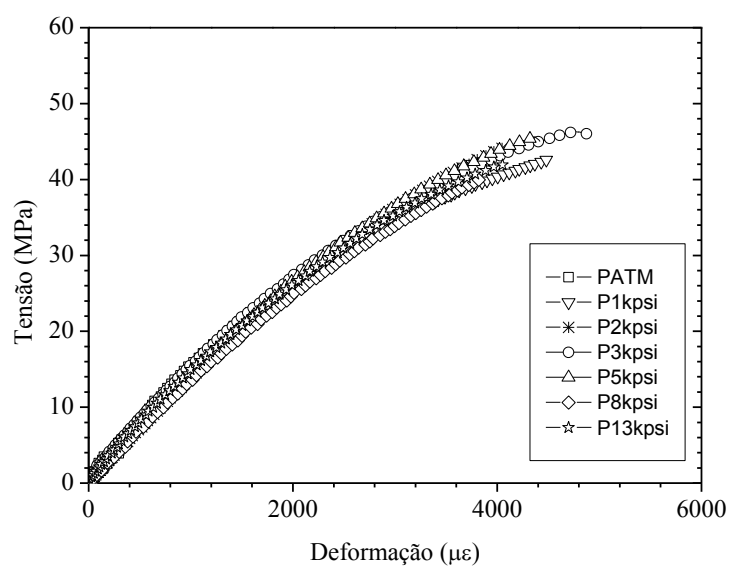
(a) 0,25 d



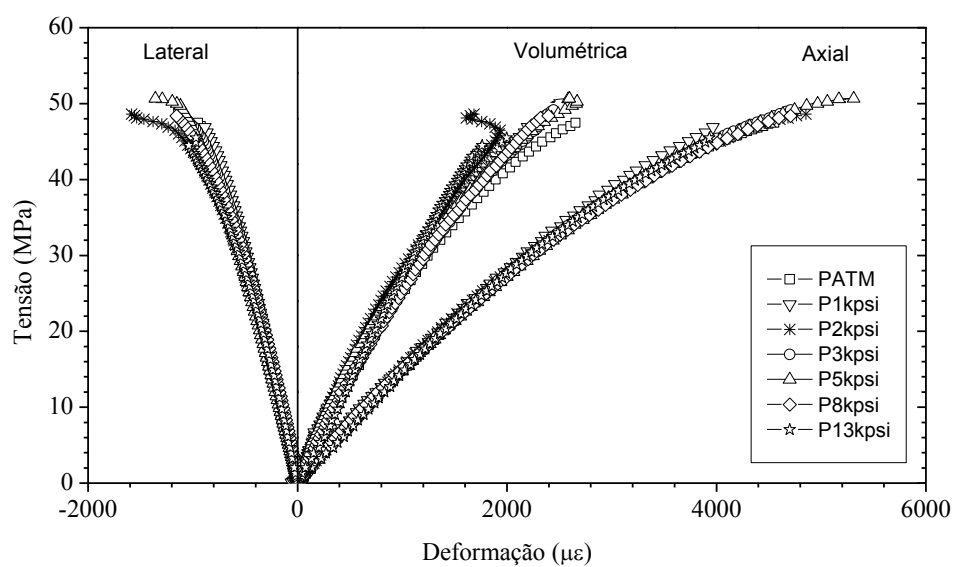
(b) 0,58 d



(c) 1 d



(d) 3d



(e) 7d

Figura 5.26: Curvas típicas tensão *versus* deformação da pasta P curada sob diversas pressões por 0,25 d (a), 0,58 d (b), 1 d (c), 3 d (d) e 7 d (e) na temperatura de 60 °C.

Tabela 5.6: Valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E) para as pastas curadas sob diferentes pressões na temperatura de 60 °C com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Pressão de cura	Idade (dias)	f_c - CV (MPa) - (%)	ϵ - CV ($\mu\epsilon$) - (%)	E - CV (GPa) - (%)
ATM	0,25	15,09 (4,96)	3302,85 (4,01)	7,17 (3,56)
	0,58	29,16 (2,81)	4039,18 (8,35)	10,69 (5,4)
	1	35,19 (3,98)	3999,88 (9,04)	11,56 (3,28)
	3	41,89 (4,21)	3630,88 (8,94)	14,42 (3,18)
	7	49,96 (3,34)	5049,13 (8,21)	14,37 (2,9)
1 kpsi	0,25	18,27 (7,99)	4269,41 (5,21)	6,89 (8,07)
	0,58	32,99 (3,93)	3829,45 (8,89)	11,33 (5,8)
	1	37,45 (6,18)	3841,36 (8,88)	12,50 (1,6)
	3	43,50 (6,24)	4134,02 (6,51)	14,29 (2,42)
	7	47,42 (3,74)	4307,49 (14,06)	14,72 (1,06)
2 kpsi	0,25	19,10 (2,89)	3723,02 (11,87)	7,71 (4,21)
	0,58	34,04 (3,64)	4937,29 (3,78)	12,10 (,63)
	1	36,88 (4,29)	4385,37 (7,06)	11,93 (3,31)
	3	44,86 (2,05)	4287,87 (3,88)	13,80 (2,34)
	7	48,36 (1,56)	4506,57 (6,61)	14,28 (1,89)
3 kpsi	0,25	20,44 (9,34)	4847,23 (7,6)	7,41 (5,9)
	0,58	33,09 (3,25)	3841,26 (6,13)	12,03 (3,65)
	1	38,07 (1,86)	4036,41 (3,61)	12,22 (2,5)
	3	45,70 (2,51)	5071,64 (7,45)	14,08 (5,85)
	7	48,72 (,26)	4597,56 (3,66)	14,95 (2,16)
5 kpsi	0,25	19,87 (5,73)	4300,70 (13,13)	7,75 (8,64)
	0,58	33,54 (3,51)	4471,35 (18,52)	11,86 (6,92)
	1	35,88 (1,13)	3994,12 (2,99)	12,44 (3,73)
	3	45,14 (1,93)	4488,09 (3,95)	13,94 (1,77)
	7	49,56 (5,05)	4772,96 (10,94)	14,41 (3,49)
8 kpsi	0,25	-	-	-
	0,58	-	-	-
	1	35,36 (9,19)	3763,61 (6,12)	11,82 (6,62)
	3	39,02 (4,68)	3769,75 (1,99)	13,10 (,44)
	7	48,38 (5,04)	5078,34 (16,39)	14,32 (7,52)
13 kpsi	0,25	-	-	-
	0,58	-	-	-
	1	39,05 (3,36)	4478,61 (1,41)	12,60 (4,64)
	3	41,94 (2,27)	3948,99 (4,56)	14,13 (1,7)
	7	45,54 (,03)	4356,38 (13,42)	13,87 (6,67)

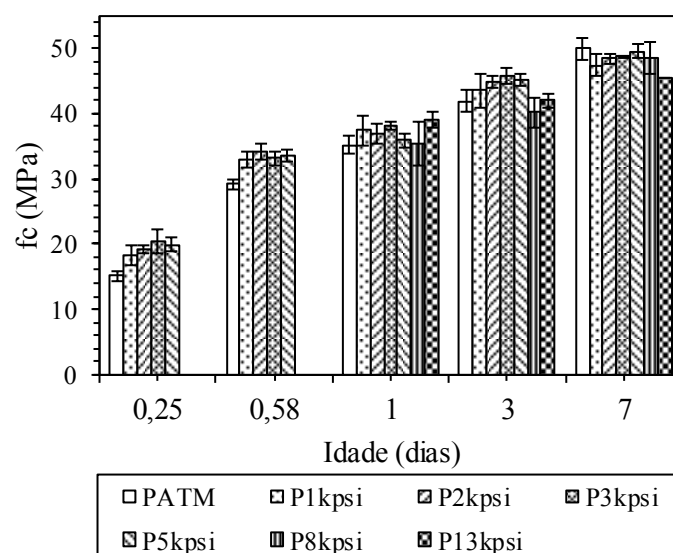


Figura 5.27: Evolução da resistência à compressão (f_c) com o tempo para a pasta P curada sob diversas pressões e temperatura de 60 °C.

Para a cura por 0,58 d, as pastas curadas nas pressões de 2 kpsi, 3 kpsi e 5 kpsi apresentaram um aumento significativo na resistência à compressão em relação à pasta curada na pressão atmosférica (ANOVA, $p < 0,05$). Nessa pasta não foi observado um aumento significativo na quantidade de CH, no entanto, acredita-se que o aumento na resistência tenha ocorrido devido à hidratação ter ocorrido em um volume mais adensado, verificado no ensaio de massa específica.

Para 3 dias de cura, a pasta curada na pressão de 8 kpsi foi a única que apresentou uma resistência menor que as pastas curadas nas pressões 2, 3 e 5 kpsi. Para 1 e 7 dias de cura, não foram observadas diferenças significativas nos valores de resistência à compressão entre as várias pressões estudadas (ANOVA, $p < 0,05$). Nestas pastas, também não foram observadas quantidades diferentes de CH nas várias pressões de cura avaliadas. Para 0,58 dia de cura, quando as pastas não tinham uma quantidade significativa de produtos hidratados, uma provável pequena redução na porosidade devido ao aumento da pressão de cura pode ter ocasionado um ligeiro aumento na resistência. No entanto, para idades maiores, onde a quantidade de produtos hidratados já era significativa, essa pequena redução na porosidade não influenciou significativamente nos valores de resistência. Não foi observado um aumento na resistência devido ao aumento da pressão de cura, entre as idades de 1 e 7 dias. Considerando que não houve redução no teor de CH, como pode ser visto na (Figura 5.19), uma pequena redução na

resistência para a pasta curada na pressão de 8 kpsi por 3 dias, ocorreu provavelmente, devido à fissuração da amostra durante o processo de despressurização.

A evolução da deformação de pico com o tempo é apresentada na Figura 5.28. Para 0,25 d de cura as pastas curadas nas pressões de 3 kpsi e 5 kpsi apresentaram deformações de pico superiores à pasta curada na pressão atmosférica. Para 0,58, 1 e 7 d de cura os valores de deformação de picos não foram significativamente diferentes para as diversas condições de cura. Para 3 d de cura as pastas curadas na pressão de 2 kpsi, 3 kpsi e 5 kpsi apresentaram valores de deformação de pico superiores à pasta curada na pressão atmosférica. Nenhuma tendência foi observada por meio dos resultados.

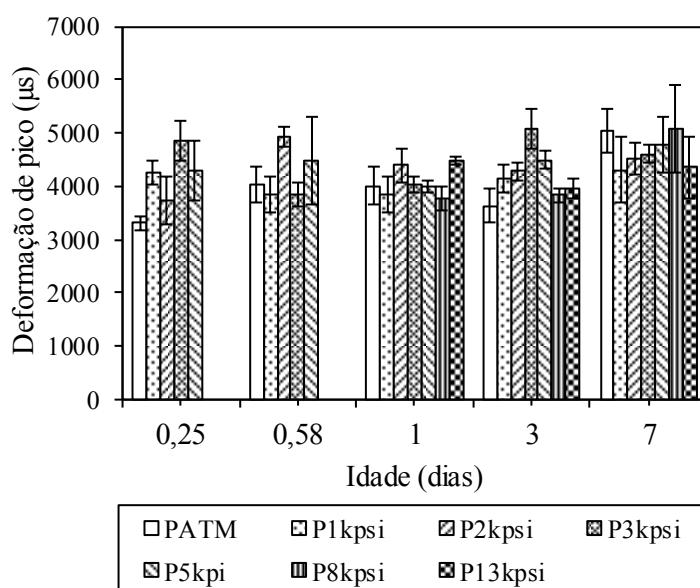


Figura 5.28: Evolução da deformação de pico (ϵ) com o tempo para a pasta P curada sob diversas pressões e temperatura de 60 °C.

Quanto ao módulo de elasticidade, sua evolução é apresentada na (Figura 5.29). Não foram observadas diferenças significativas nos valores de módulo de elasticidade entre as pastas curadas nas diferentes pressões nas idades avaliadas (ANOVA, $p < 0,05$). Nas curvas de pulso ultrassônico (Figura 5.11), as pastas curadas sob pressão em 0,25 d de cura apresentam valores de velocidade de pulso ultrassônico um pouco superior à obtida na pasta de referência. Para idades maiores que 1 d, não houve diferenças significativas tanto na velocidade do pulso ultrassônico, quanto no módulo de elasticidade. Vale lembrar que as pastas ensaiadas à compressão uniaxial, após o período de cura foram sujeitas ao de resfriamento, desmoldagem, faceamento. Logo o ensaio foi realizado com um tempo total de cura um pouco maior. Este fenômeno, pode ter

promovido as pequenas diferenças na evolução do módulo de elasticidade e na velocidade do pulso ultrassônico.

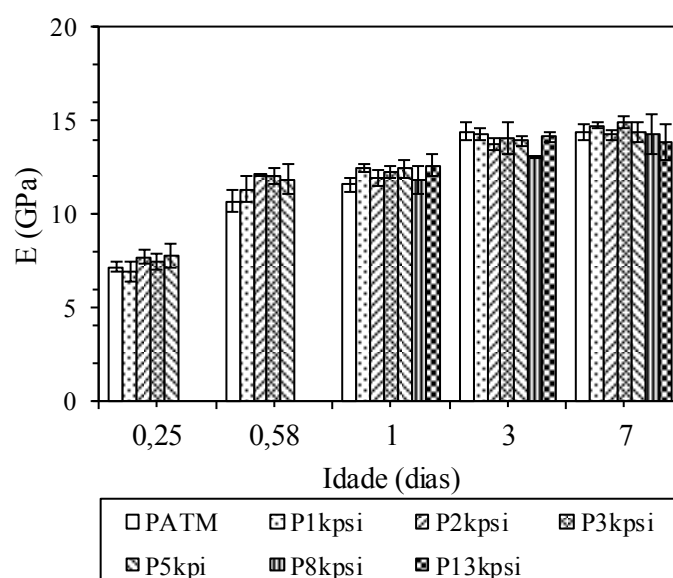


Figura 5.29: Evolução do módulo de elasticidade (E) com o tempo para a pasta P curada sob diversas pressões e temperatura de 60 °C.

A Tabela 5.7 apresenta os valores médios de coeficiente de Poisson com seus respectivos coeficientes de variação (CV) para 7 dias de cura. Assim como o módulo de elasticidade, na idade avaliada, o coeficiente de Poisson não apresentou diferenças significativas entre as várias pressões de cura (ANOVA, $p < 0,05$).

Tabela 5.7: Valores médios do coeficiente de Poisson (ν) com seus respectivos coeficientes de variação (CV) para a pasta P curada sob diferentes pressões por 7 dias e temperatura de 60 °C.

Pressão de cura	ATM	1kpsi	2kpsi	3kpsi	5kpsi	8kpsi	13kpsi
ν	0,24	0,23	0,25	0,24	0,25	0,23	0,24
CV (%)	(7,68)	(3,78)	(2,83)	(8,4)	(1,9)	(9,71)	(1,32)

Apesar de não ter havido diferenças significativas com o aumento da pressão de cura nos valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade, a partir de 1 dia de cura, e do coeficiente de Poisson, com 7 dias de cura, o modo de fratura dos corpos de prova foi alterado como pode ser visualizado na Figura 5.30. As superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados à compressão uniaxial foram se tornando mais rugosas e irregulares com o aumento da pressão de cura. Notou-se uma diferença visualmente mais

significativa a partir da pressão de cura de 3 kpsi. Esta mudança na superfície de fratura será discutida mais adiante.



(a) ATM



(b) 1 kpsi



(c) 2 kpsi



(c) 3 kpsi



(d) 5 kpsi



(e) 8 kpsi



(f) 13 kpsi

Figura 5.30: Modo de fratura típico dos corpos de prova curados sob diversas pressões, na temperatura de 60 °C por 7 dias submetidos ao ensaio de compressão uniaxial.

Os valores médios de resistência à tração por compressão diametral das pastas curadas sob diversas pressões nas idades de 0,25, 0,58, 1, 3, 7 dias e temperatura de 60 °C, com seus respectivos coeficientes de variação (CV), são apresentados na Tabela 5.8. A Figura 5.31 apresenta a evolução da resistência à tração por compressão diametral no tempo para as diversas pressões de cura. A primeira observação sobre os resultados é que o coeficiente de variação foi, de em média 20%, quando a cura foi realizada sob pressão. Em geral, há uma dispersão maior nos resultados dos ensaios de tração por compressão diametral, em comparação com o ensaio de compressão uniaxial, como pode ser observado no estudo do efeito da temperatura de cura (item 5.1.4), mas não tão alta quanto a que foi observado nas pastas curadas sob pressão.

Tabela 5.8: Valores médios de resistência à tração por compressão diametral (ft) para as pastas curadas sob diferentes pressões na temperatura de 60 °C com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Pressão de cura	ft (MPa) - CV (%)				
	0,25 d	0,58 d	1 d	3 d	7 d
ATM	1,66 (10,3)	3,04 (7,45)	3,40 (11,71)	4,06 (9,51)	4,92 (9,82)
1 kpsi	1,52 (23,58)	2,34 (13,81)	2,72 (22,07)	4,19 (17,3)	4,22 (12,83)
2 kpsi	1,62 (31,28)	2,19 (24,9)	2,04 (21,36)	3,61 (18,86)	4,22 (19,38)
3 kpsi	2,23 (21,09)	3,26 (6,84)	2,95 (22,94)	3,82 (22,58)	3,42 (21,22)
5 kpsi	2,50 (9,39)	3,03 (17,69)	2,50 (7,43)	3,78 (12,78)	2,82 (22,43)
8 kpsi	-	-	2,55 (14,44)	3,15 (11,84)	2,74 (20,57)
13 kpsi	-	-	2,33 (18,09)	2,51 (20,32)	2,78 (12,43)

Apesar do coeficiente de variação alto para 0,25 d de cura (6 h), a pasta curada na pressão de 5 kpsi apresentou o maior valor de resistência à tração indireta, sendo significativamente superior às pastas curadas nas pressões atmosférica, 1 kpsi e 2 kpsi (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 d as pastas curadas nas pressões de 1 e 2 kpsi apresentaram resistência significativamente inferiores à pasta curada na pressão atmosférica, já as pastas curadas nas pressões de 3 e 5 kpsi não apresentaram diferenças significativas em relação à pasta curada na pressão atmosférica (ANOVA, $p < 0,05$). Para a 1 dia de cura, as pastas curadas sob pressão de 2 kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13 kpsi apresentaram resistências significativamente inferiores a pasta curada na pressão atmosférica (ANOVA, $p < 0,05$).

Para 3 dias de cura, observou-se uma tendência na redução da resistência à tração indireta com o aumento da pressão de cura, sendo a resistência à tração da pasta curada na pressão de 8 kpsi significativamente menor que as pastas curadas nas pressões atmosférica e de 1 kpsi; e a pasta curada na pressão de 13 kpsi, apresentou resistência

significativamente menor que as pastas curadas entre as pressões atmosférica e 5 kpsi. Para 7 dias de cura, as pastas curadas nas pressões de 3 kpsi, 5 kpsi, 8 kpsi e 13 kpsi apresentaram resistências significativamente inferiores à pasta curada na pressão atmosférica.

PANG, MEYER, *et al.* (2015) também realizaram ensaios de tração por compressão diametral em pastas de cimento curadas nas pressões atmosférica, 17,2 MPa (2,5 kpsi), 34,5 MPa (5 kpsi) e 51,7 MPa (7,5 kpsi) por 3 dia em temperatura ambiente. Os pesquisadores não observaram diferenças significativas nos valores de tração por compressão diametral com o aumento da pressão de cura. No estudo realizado por PANG, MEYER, *et al.* (2015) as amostras foram despressurizadas em uma taxa de 0,345 MPa/min, ou seja para a pressão de cura de 51,7 MPa a amostra foi despressurizada em aproximadamente 150 min. Logo, para pressões de cura de acima de 3 kpsi, a taxa de despressurização utilizada por PANG, MEYER, *et al.* (2015) foi menor que a utilizada neste trabalho. Assim a tendência de redução da tração por compressão diametral com o aumento da pressão de cura pode ser um indício que as amostras possuíam microfissuras devido à rápida despressurização

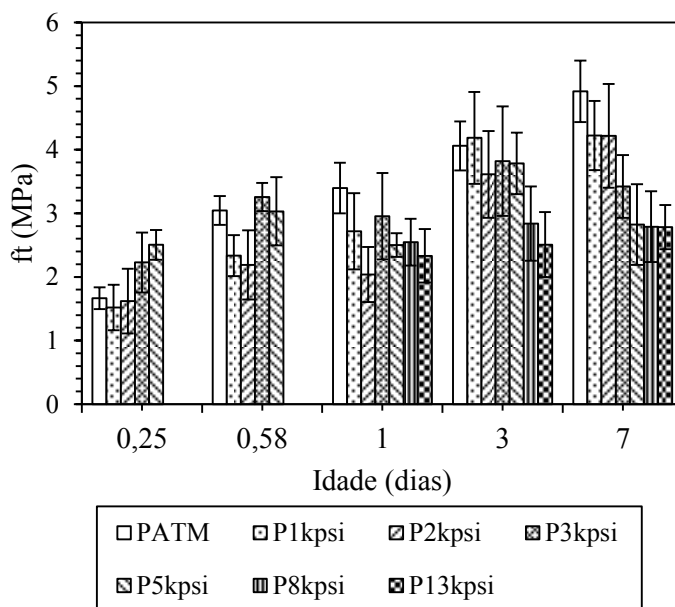


Figura 5.31: Evolução da resistência à tração por compressão diametral (f_t) com o tempo para a pasta P curada sob diversas pressões na temperatura de 60 °C.

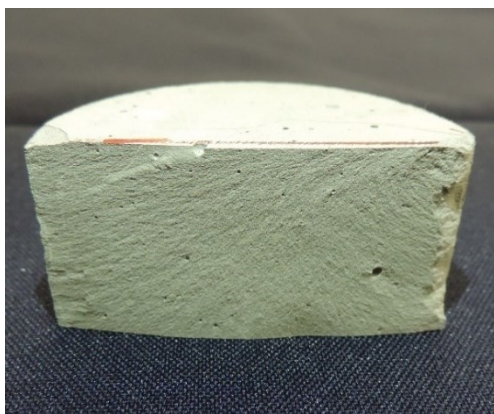
A Tabela 5.9 apresenta a relação f_t e f_c para as pastas curadas sob pressão nas diversas idades avaliadas. A partir dos resultados foi possível observar uma tendência de

redução da relação entre f_t e f_c com o aumento da pressão de cura para as idades maiores que 1 dia de cura. Isso sugere que algum fenômeno está afetando mais significativamente à resistência à tração por compressão diametral do que a resistência à compressão.

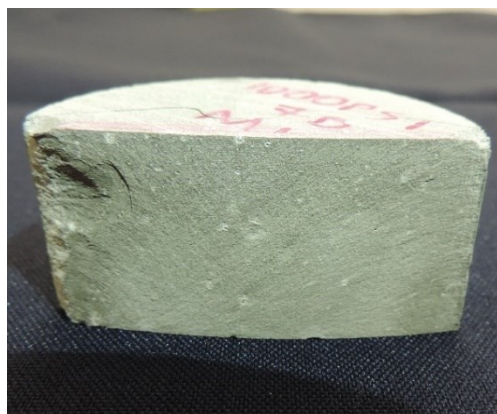
Tabela 5.9: Relação entre f_t e f_c para as pastas curadas sob diferentes pressões e idades na temperatura de 60 °C

Pressão de cura	fc/ft				
	0,25 d	0,58 d	1 d	3 d	7 d
ATM	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10
1 kpsi	0,08	0,07	0,07	0,10	0,09
2 kpsi	0,08	0,06	0,06	0,08	0,09
3 kpsi	0,11	0,10	0,08	0,08	0,07
5 kpsi	0,13	0,09	0,07	0,08	0,06
8 kpsi	-	-	0,07	0,07	0,06
13 kpsi	-	-	0,06	0,06	0,06

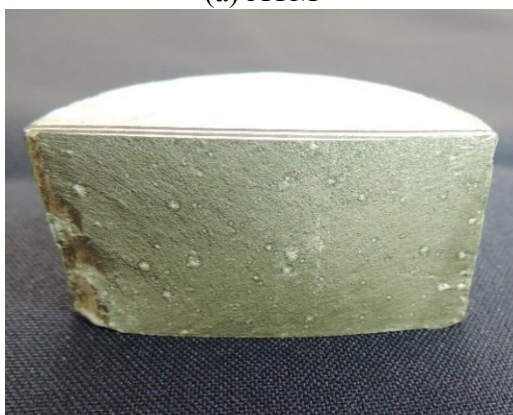
A Figura 5.32 apresenta imagens do modo de fratura típico dos corpos de prova ensaiados à tração por compressão diametral. Assim como no ensaio de resistência à compressão uniaxial, a superfície de fratura foi modificada na medida que a pressão de cura foi aumentada. Assim como no modo de fratura observado nos ensaios de compressão uniaxial, observou-se que a superfície de fratura foi significativamente alterada a partir da pressão de cura de 3 kpsi. Curiosamente, como observado no item 5.2.3, na pressão de 3 kpsi iniciou-se uma mudança significativa na massa específica e no rebaixamento do topo. Com o aumento da pressão de cura foram visualizados cristais de CH nos poros de ar aprisionado, conforme discutido no item 5.2.2, onde estes poros foram observados por microscopia eletrônica de varredura.



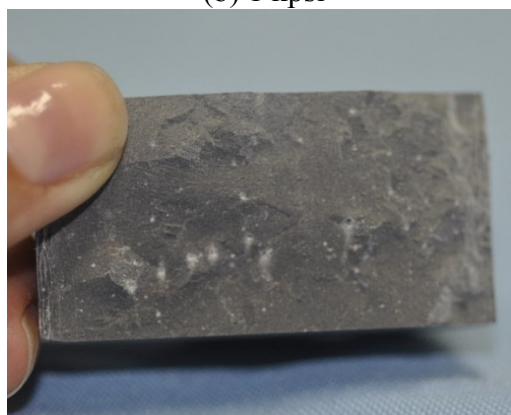
(a) ATM



(b) 1 kpsi



(c) 2 kpsi



(c) 3 kpsi



(c) 5 kpsi



(d) 8 kpsi



(e) 13 kpsi

Figura 5.32: Modo de fratura típico dos corpos de prova curados sob diversas ensaiados à tração por compressão diametral.

As superfícies de fratura digitalizadas das amostras submetidas ao ensaio de tração por compressão diametral são apresentadas na Figura 5.33. A Tabela 5.10 apresenta os valores de rugosidade das superfícies de fratura calculados a partir das imagens digitalizadas. Como previsto pela observação visual dos corpos de prova fraturados (Figura 5.30 e a Figura 5.32), houve um aumento da rugosidade da superfície de fratura com o aumento da pressão de cura.

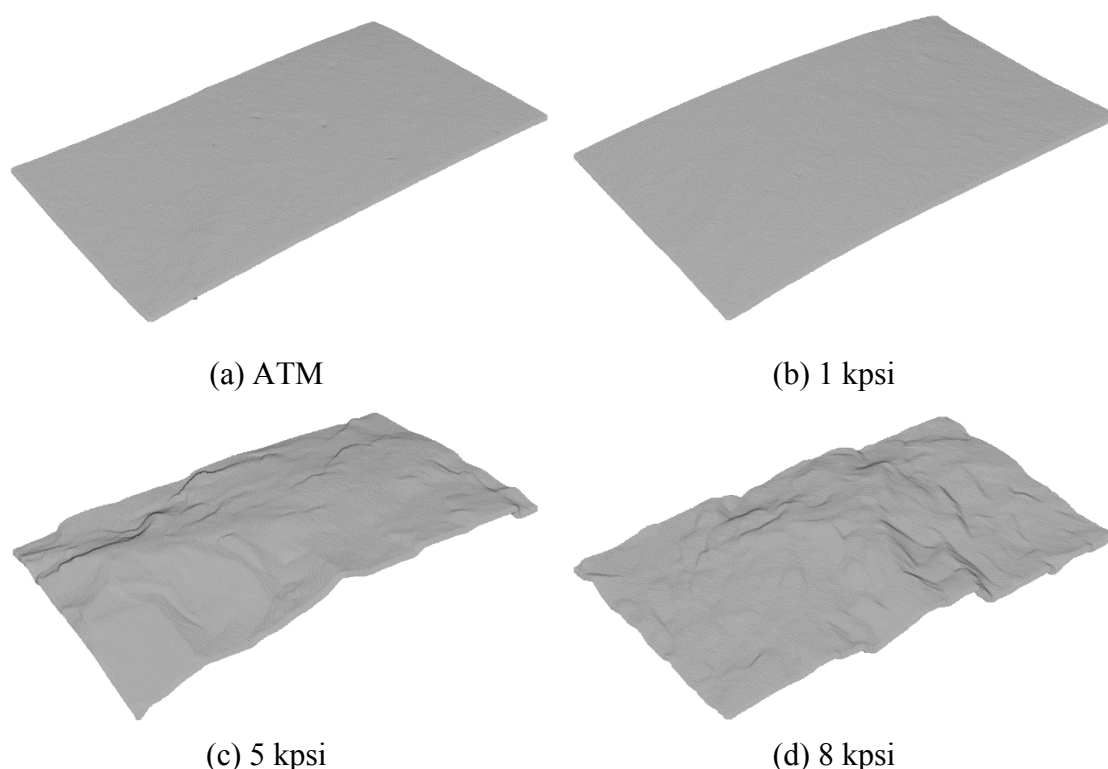


Figura 5.33: Superfície de fratura do ensaio de tração por compressão diametral digitalizada.

Tabela 5.10: Rugosidade da superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de tração por compressão diametral.

Rugosidade (mm)			
ATM	1 kpsi	5 kpsi	8 kpsi
1,02	1,05	3,16	4,31

Uma mudança na superfície de fratura, quando as pastas foram curadas em pressões superiores a 34,5 MPa (5 kpsi), também foi observada por PANG, MEYER, *et al.* (2015) em ensaios de tração por compressão diametral. Segundo os autores, a fratura mais rugosa e irregular foi causada, possivelmente, por um dano devido à despressurização da amostra. O gradiente de pressão entre os poros de água dentro do corpo de prova e a pressão externa provocou microfissuras, que mudaram a superfície de

fratura. Logo, ao invés da fratura ser lisa, atravessando todo o material, a fratura caminha pelas microfissuras, deixando a superfície de fratura mais irregular e rugosa. Além disso, em pressões mais baixas, a quantidade de fissuras é menor, logo a superfície de fratura tem trechos planos longos. Quando se aumenta a pressão de cura, microfissuração é aumentada, reduzindo assim os trechos planos.

Apesar da possibilidade de existir microfissuras nas pastas curadas sob pressão, não foi verificada uma redução significativa nos valores de resistência à compressão com o aumento da pressão de cura pois, no ensaio de compressão o corpo de prova está submetido às forças de compressão que provocam o fechamento das microfissuras. Além disso, as fissuras são tão pequenas que não influenciaram o módulo de elasticidade das pastas (possivelmente, com espessura menor que 20 μm – Apêndice I).

Por outro lado, no ensaio de tração por compressão diametral, o efeito da microfissuração foi evidenciado, pois neste ensaio a tendência predominante é de abertura da fissura. Logo com aumento da pressão de cura, o gradiente de pressão durante a despressurização foi maior, o que aumentou a probabilidade de formação de microfissuras e consequentemente houve uma redução da resistência à tração, quando a pressão de cura foi aumentada. Como essas fissuras, provavelmente, não estavam distribuídas regularmente no corpo de prova (Apêndice I), o coeficiente de variação foi aumentado.

Nas primeiras idades, no ensaio de tração por compressão diametral, assim como para os valores de resistência à compressão, o aumento da resistência com a pressão de cura se deu devido ao maior grau de hidratação e a estrutura mais compacta desta pasta. Nesta idade, o dano causado pela despressurização foi inferior ao aumento da quantidade de produtos hidratados. Diferente do ensaio de compressão uniaxial, no qual observou-se para 0,58 d de cura um aumento na resistência com o incremento da pressão de cura, nesta idade, para tração indireta não houve diferenças significativas para as diferentes pressões de cura. Neste caso, é provável que o pequeno aumento na quantidade de produtos formados apenas compensou o dano causado pela despressurização. A partir de 1 dia de cura, quando não houve variação significativa na quantidade de produtos formados, para as diversas pressões de cura, o efeito do dano causado pela despressurização ficou mais evidente, reduzindo a resistência à tração por compressão diametral.

5.3 *Efeito da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas de cimento*

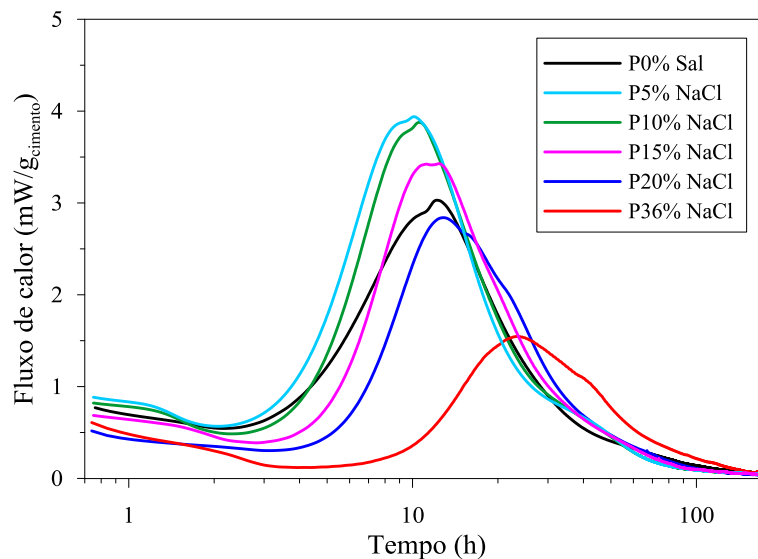
5.3.1 **Estudo da cinética de hidratação por calorimetria isotérmica e por ultrassom**

As curvas de fluxo de calor e as curvas de calor acumulado obtidas a partir dos ensaios de calorimetria isotérmica para as pastas com adição de NaCl e KCl curadas na temperatura de 23 °C são apresentadas na Figura 5.34 e Figura 5.35, respectivamente. O formato das curvas obtidas neste trabalho foi semelhante aos encontradas por ALEIXO (2011), que realizou ensaios de calorimetria isotérmica em pastas com adição de vários teores de NaCl e KCl (BWOW), cimento Portland Classe G e relação água - cimento 0,5. A Tabela 5.11 apresenta os parâmetros do período de indução, do período de aceleração e o calor total liberado.

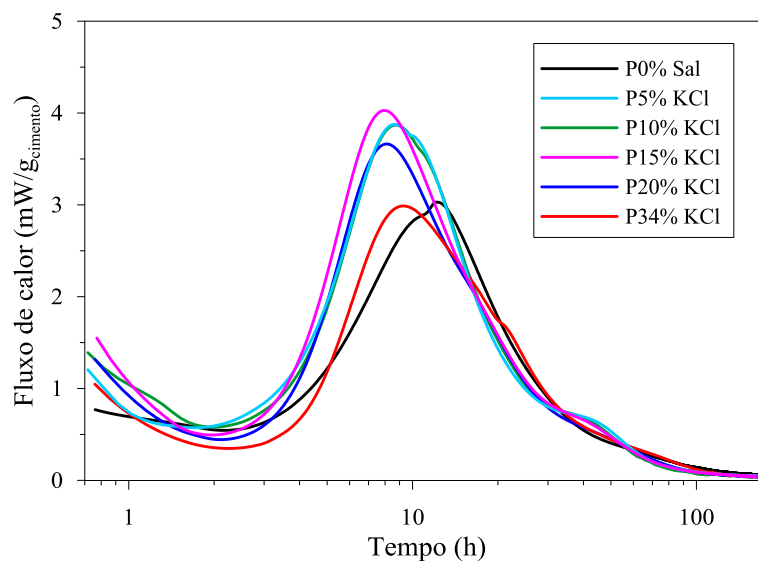
Para as pastas com adição de NaCl, comparando curvas de fluxo de calor para os vários teores de adição, houve um incremento no período de indução à medida que o teor de NaCl foi aumentado. Segundo CHEUNG, JEKNAVORIAN, *et al.* (2011), uma das possibilidades para o aumento no período de indução é o efeito de dispersão promovido por alguns aditivos. Segundo NELSON e GUILLOT (2006), durante a hidratação, as superfícies das partículas de cimento são compostas de grupos silanol ($-\text{Si}-\text{OH}^-$). Logo as partículas possuem cargas negativas em suas extremidades o que provoca uma repulsão eletrostática entre as partículas e dispersão. A presença de íons Na^+ na solução adiciona forças atrativas. Os íons de sódio são adsorvidos nos grupos carregados negativamente ($-\text{Si}-\text{OH}-\text{Na}^+$). Isso torna positiva a carga na partícula do grão cimento. A dupla camada repulsiva entre dois grãos de cimento faz com que a dispersão das partículas seja aumentada. SUMAN JR. e ELLIS (1977) relataram que a adição de sais aumentou a dispersão de pastas de cimento. O mesmo efeito pode ser estendido para os íons K^+ . Um ligeiro efeito de dispersão também foi relatado por NELSON e GUILLOT (2006) em pastas salinas confeccionadas com água do mar, onde o sal predominante é o NaCl.

O fluxo de calor mínimo no período de indução não apresentou uma variação significativa para as adições entre 0% e 5% de NaCl. Já para teores maiores de sal, foi observado uma redução no fluxo de calor mínimo com o aumento no teor de sal. Neste

período, a redução na atividade química provocada pelo aumento da dispersão entre as partículas teve como consequência um aumento no tempo até início do período de aceleração.



(a)



(b)

Figura 5.34: Curvas de fluxo de para as pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b) curadas a 23 °C.

No período de aceleração, a máxima taxa de reação do C_3S foi obtida para a pasta com adição de 5% de NaCl. Para os teores de adição entre 10 a 20 % de NaCl, a taxa de reação foi reduzida em relação à pasta com adição de 5% de NaCl, no entanto ainda permaneceu maior do que a pasta sem adição de sal. A pasta com adição de 36% de NaCl

apresentou a menor taxa de reação. A duração do período de aceleração foi reduzida à medida que a taxa de reação aumentou.

Tabela 5.11: Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado total das pastas com adição de NaCl e KCl curadas na temperatura de 23 °C.

Sal		Período de indução		Período de aceleração				Calor total acumulado (J/g)
		Duração (h)	Fluxo de calor mínimo (mW/g)	Início (h)	Fim (h)	Taxa de reação - k	Fluxo de calor máximo (mW/g)	
0%		2,79	0,54	3,25	12,19	0,39	3,03	294
NaCl	5%	2,84	0,57	3,29	10,11	<u>0,72</u>	3,94	299
	10%	3,33	0,49	3,80	10,56	0,71	3,88	295
	15%	4,22	0,39	4,64	12,38	0,60	3,43	294
	20%	4,91	0,30	5,45	12,87	0,45	2,84	292
	36%	8,08	0,12	8,59	23,43	0,13	1,55	160
KCl	5%	2,52	0,57	3,10	8,65	0,74	3,88	305
	10%	2,62	0,58	3,29	8,75	0,77	3,87	300
	15%	2,37	0,49	3,16	7,97	<u>0,96</u>	4,03	305
	20%	2,62	0,47	3,34	8,20	0,86	3,66	294
	34%	3,13	0,35	3,77	9,26	0,68	2,99	290

No fim do período de aceleração, as pastas apresentaram o pico referente à hidratação do C_3S e em seguida o pico referente à exaustão do sulfato. Notou-se que a intensidade do pico referente à exaustão do sulfato foi reduzida à proporção que o teor de NaCl foi aumentado. Na pasta com adição de 36% de NaCl não foi possível identificar o momento de ocorrência deste pico. Segundo CHEUNG, JEKNAVORIAN *et al.* (2011), este fenômeno ocorre quando a depleção do sulfato ocorre mais cedo que o pico devido a hidratação do silicato; além disso, segundo CHEUNG, JEKNAVORIAN *et al.* (2011), a antecipação do pico referente à exaustão do sulfato pode diminuir o fluxo de calor máximo.

A pasta com 5% de NaCl apresentou o maior valor de fluxo de calor no fim do período de aceleração, seguida pelas pastas com 10% e 15% de NaCl. As pastas com 20 e 36% de NaCl apresentaram valores de fluxo de calor no fim do período de aceleração menores que a pasta sem adição de sal. Após este pico, a taxa de hidratação diminuiu mais rapidamente para as pastas que apresentaram maior taxa de reação no período de aceleração. No fim do período de desaceleração, observou-se que à medida que o teor de sal aumentou, o pico relativo à formação de fases AFm foi antecipado. Segundo

TAYLOR (1997), além de acelerar a hidratação do C_3S , os cloretos também aceleram a hidratação das fases aluminato.

Para as pastas com adição de KCl, houve uma pequena redução na duração do período de indução para teores de adição entre 5% e 20% de KCl, em relação à pasta sem adição de sal. Para este sal, somente a adição de 34% de KCl promoveu um aumento na duração do período de indução. O fluxo de calor mínimo neste período não apresentou variação significativa para adições entre 0 e 20% de KCl, indicando que a atividade química foi mantida, em relação à pasta sem adição de sal. Assim como para o período de indução, houve uma redução no fluxo de calor, em relação à pasta sem adição de sal, apenas para a adição de 34% de KCl. No período de aceleração, a taxa de hidratação do C_3S foi significativamente aumentada para as pastas com adição de KCl, sendo o maior valor observado para a pasta com 15% de sal. Para 5% de adição de KCl, a taxa de aceleração foi quase idêntica à taxa alcançada pela pasta com adição de 5% de NaCl, o mesmo foi observado por PANG, MEYER, *et al.* (2015).

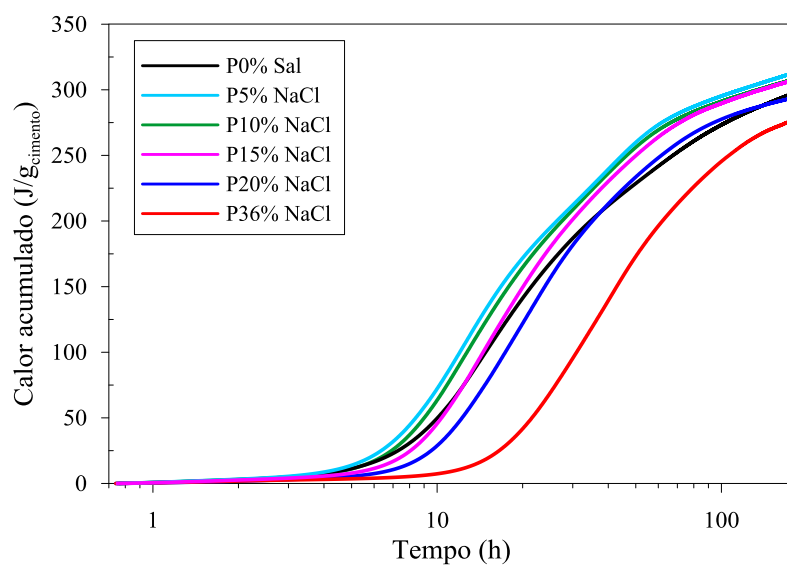
No fim do período de aceleração, as pastas com adição entre 5% e 20% de KCl apresentaram fluxo de calor máximo superior à pasta sem adição de sal; por outro lado, a pasta com 34% de KCl não apresentou uma variação significativa em relação à pasta sem adição de sal. O pico seguinte, referente à exaustão do sulfato foi observado apenas para as pastas com 5 % e 10 % de KCl. Isso sugere uma antecipação da exaustão do sulfato, pode ter ocasionado a redução do fluxo de calor máximo para as pastas com 20 e 34% de KCl, mesmo tendo aumento da taxa de reação.

A antecipação do pico devido à exaustão do sulfato é uma indicação da formação de singenita, que contribuiu para o consumo do sulfato. Com a provável formação da singenita, os íons K^+ não contribuíram para o efeito de dispersão, exceto para adição de 34% de KCl, devido à grande quantidade de íons potássio na solução. A singenita é um pouco mais estável que a etringita, no entanto para idades avançadas, será dissolvida e os íons sulfato serão consumidos na hidratação dos aluminatos e os íons potássio serão adsorvidos no C-S-H (LOTHENBACH e WINNEFELD, 2006).

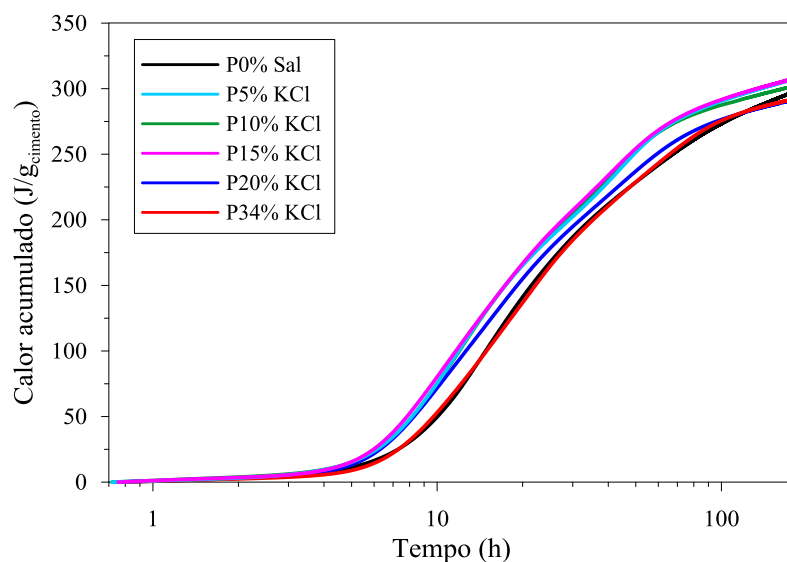
Após o pico máximo, as pastas com adição de KCl apresentaram uma taxa de desaceleração mais lenta que a pasta sem adição de sal. No fim do período de aceleração, foi observado o pico devido à formação de fases AFm, que assim como verificado para a adição de NaCl, foi antecipado à medida que o teor de sal foi incrementado.

A partir das curvas de calor acumulado (Figura 5.35), notou-se que a adição de até 15% de NaCl promoveu uma velocidade de hidratação superior à pasta sem adição de

sal por um período de tempo maior, e como resultado, o calor total liberado para 163 h de cura foi incrementado. A pasta com 20% de NaCl, apesar de ter apresentado um aumento do período de indução, apresentou uma taxa de hidratação do C_3S mais alta que a pasta sem adição de sal, o que fez que com 163 h de cura o calor acumulado não fosse muito diferente da pasta sem adição de sal. Por fim, a pasta com adição de 36% de NaCl, apresentou a menor velocidade de reação, seja, desaceleração das reações de hidratação e, conseqüentemente, o calor acumulado durante todo o período avaliado foi inferior aos observados para os outros teores de adição.



(a)



(b)

Figura 5.35: Curvas de calor acumulado para as pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b) curadas a 23 °C.

Para as pastas com KCl, para até 15% de adição, as pastas apresentaram valores superiores em relação as pastas sem adição de sal ao longo do período avaliado. A pasta com adição de 20% de KCl apresentou um calor acumulado superior à pasta sem adição de sal até aproximadamente 100 h de cura e após este período não houve uma variação significativa. Já para a pasta com 36% de KCl, não foi observada uma variação significativa no calor liberado em relação à pasta sem adição de sal durante o período avaliado.

Vale ressaltar que, devido a redução da quantidade de água na solução com a hidratação do cimento, a concentração dos íons Cl^- e Na^+ ou K^+ na solução aumenta. Quando a concentração excede o nível de saturação, o sal precipita. A precipitação de sal é um fenômeno exotérmico, com uma liberação de calor de 67,07 J/g para o NaCl e 228 J/g para o KCl). Porém a liberação de calor devido à precipitação do sal foi relativamente pequena em comparação com o calor total liberado nas pastas. Por exemplo, considerando que todo o sal presente nas pastas saturadas precipitasse, a quantidade de calor liberado seria de 10,53 J/g_{cimento} para o NaCl e 34,45 J/g_{cimento} para o KCl. Logo, o calor liberado pela possível precipitação de sal foi desconsiderado da análise.

Para a temperatura de cura de 23 °C, comparando o efeito de ambos os sais, o KCl apresentou basicamente características de aceleração até 20% de adição, com o redução do período de indução, aumento na taxa de reação do C_3S e maior quantidade de calor total acumulado; a adição de 34% de KCl teve uma efeito neutro pela combinação do aumento na dispersão – duração maior do período de indução - e aceleração – taxa de hidratação do C_3S superior à pasta sem adição de sal. Para o KCl, a máxima aceleração foi obtida para a pasta com 15% de adição.

A adição de NaCl, por sua vez, apresentou efeito de aceleração - como aumento na taxa de reação para até 20% de adição -, dispersão - como aumento no período de indução com o incremento no teor de sal -, e retardo nas reações para a pasta saturada – redução na taxa de hidratação do C_3S e menor quantidade de calor total acumulado. Assim como observado na literatura (SUMAN JUNIOR e ELLIS, 1977; NELSON e GUILLOT 2006; ZHOU, LIN, *et al.*, 1996), em baixa concentração (até 10%), o efeito de aceleração foi dominante, entre 10% e 20%, o efeito pode ser considerado neutro e para adição maior que 20% o efeito foi predominantemente de retardador. Assim como obtido pela literatura, o teor adição para a máxima aceleração foi de 5% de NaCl.

PANG, MEYER, *et al.*, (2015) também observaram um efeito de aceleração mais pronunciado causado pelo KCl do que pelo NaCl. Considerando os teores utilizados neste

estudo, a escala teórica proposta por SKALNY e MAYCOCK (1975), apresentada no item 2.4, não se adequou para ação de NaCl e KCl na hidratação de cimento. Isto ocorreu, provavelmente, porque a sinergia dos efeitos de aceleração das reações, dispersão do cimento e fenômenos que causam a desaceleração das reações não foram considerados.

A Figura 5.36 apresenta as curvas de fluxo de calor e calor acumulado obtidas pelo ensaio de calorimetria isotérmica para pastas curadas na temperatura de 60 °C com diferentes teores de NaCl e KCl. A Tabela 5.12 apresenta os parâmetros do período de indução, do período de aceleração e o calor total liberado. Assim como na temperatura de 23 °C, com o aumento do teor de NaCl foi observado um aumento na duração do período de indução e uma redução no fluxo de calor mínimo neste período. No período de aceleração a taxa de reação do C₃S foi significativamente aumentada para a adição de 10% de NaCl. Já para 20% e 36% de NaCl, a taxa de reação foi menor do que as das pastas sem adição de sal. No fim do período de aceleração foi observado o pico devido à hidratação do C₃S e em seguida, o pico devido à exaustão do sulfato de cálcio, que foi reduzido com o aumento do teor de sal. Este último pico foi reduzido com o incremento do teor de sal. O pico devido à formação de fases AFm foi significativamente antecipado com o aumento do teor de NaCl. Nesta temperatura, o calor acumulado total foi reduzido à medida que o teor de sal foi aumentado.

Tabela 5.12: Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas com adição de NaCl e KCl curadas nas temperaturas de 60 °C.

Sal		Período de indução		Período de aceleração				Calor total acumulado (J/g)
		Duração (h)	Fluxo de calor mínimo (mW/g)	Início (h)	Fim (h)	Taxa de reação - k	Fluxo de calor máximo (mW/g)	
0%		0,77	0,77	1,26	3,29	8,67	16,14	336
NaCl	10%	0,90	0,78	1,62	3,33	12,35	17,25	332
	20%	0,81	0,70	1,54	3,96	8,07	14,72	322
	36%	1,76	0,51	2,06	5,69	4,06	8,85	292
KCl	10%	0,54	0,78	1,26	2,84	14,39	17,72	335
	20%	0,48	1,20	1,20	2,67	13,94	15,82	341
	34%	0,19	1,40	0,91	2,71	9,27	12,96	306

Nas pastas com adição de KCl hidratadas na temperatura de 60 °C, observou-se uma redução na duração do período de dormência e um aumento no fluxo de calor mínimo à proporção que a quantidade de sal foi aumentada. A taxa de reação do C₃S, também foi

aumentada, à medida que o teor de sal foi incrementado e consequentemente a duração do período de aceleração foi reduzido. O fluxo de calor máximo foi aumentado apenas para 10% de adição de KCl, para 20 e 34% o pico foi reduzido. Assim como na temperatura de 23 °C, não foi possível distinguir o pico devido à exaustão do sulfato – provavelmente devido à formação da singenita-, e da hidratação da fase AFm para a adição 20% e 36% de KCl.

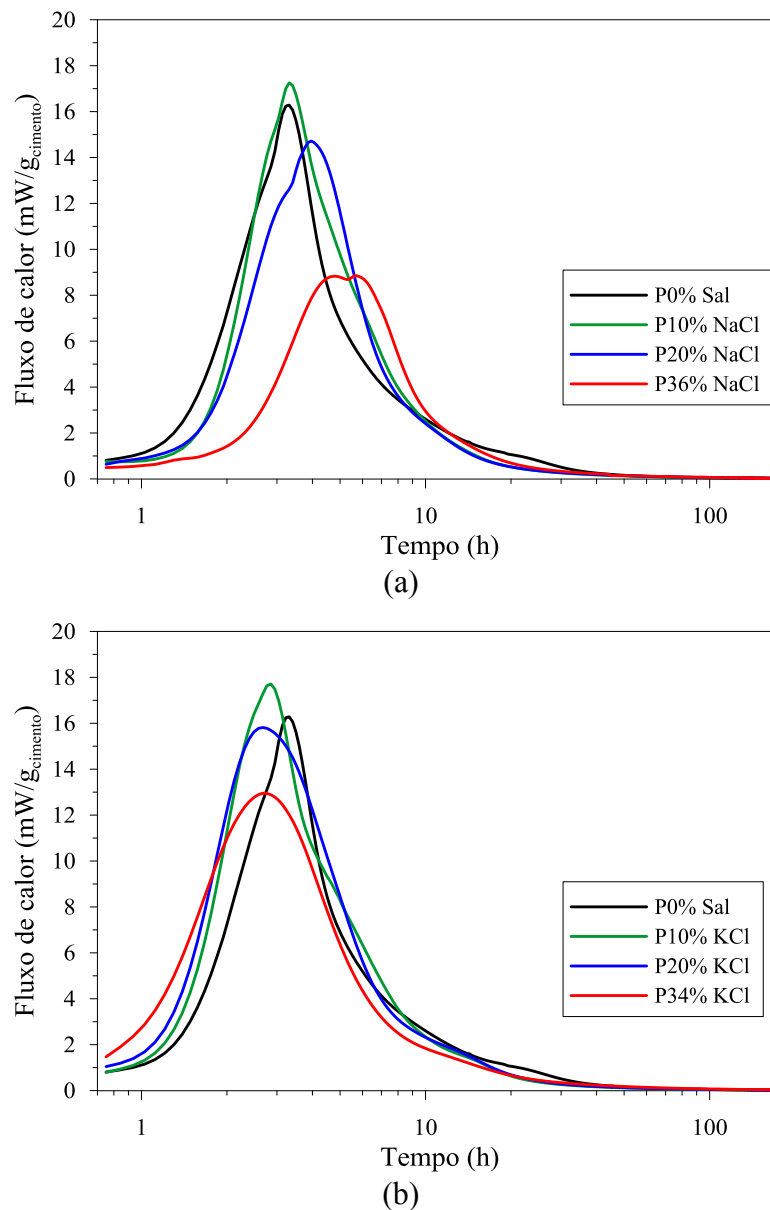


Figura 5.36: Curvas de fluxo de calor para as pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b) curadas a 60 °C.

O calor total liberado para as pastas com adição de NaCl e KCl curadas na temperatura de 60 °C é apresentada na (Figura 5.37). As pastas com adição de até 20%

de NaCl apresentaram uma maior quantidade de calor acumulado em um intervalo inicial (entre aproximadamente 6 h e 18 h de cura). Para a pasta com adição de KCl, desde o início do período de aceleração até aproximadamente 30 h de cura as pastas com adição de 10% e 20% de KCl apresentaram uma quantidade maior de calor liberado em comparação com a pasta sem adição de sal. A partir de 30 h até o fim do ensaio (163 h de cura), não foram observadas diferenças significativas para 10% e 20% de KCl no calor total liberado em relação à pasta sem adição de sal. Já para a adição de 34% de KCl o calor liberado acumulado foi superior à pasta sem adição de sal até 5 h de cura, após este ponto o calor liberado foi menor que a pasta sem adição de sal.

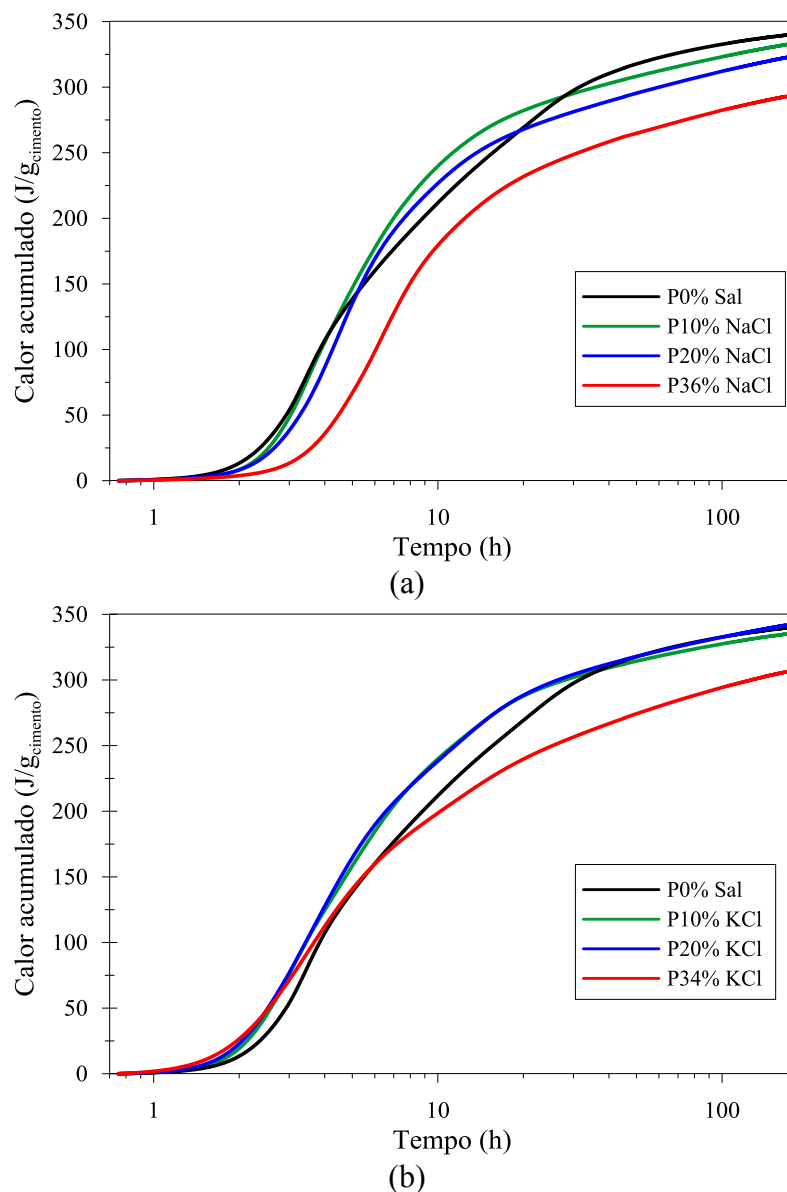


Figura 5.37: Curvas de calor acumulado para as pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b) curadas a 60 °C.

No geral, as pastas salinas hidratadas na temperatura de 60 °C apresentaram o mesmo comportamento observado para as pastas hidratadas na temperatura de 23 °C. No entanto, o efeito de aceleração foi reduzido com o aumento da temperatura de cura, principalmente para a pasta com adição de KCl. Mesmo assim, a adição de KCl ainda apresentou uma maior capacidade de aceleração. PANG, BOUL e JIMENEZ (2015) também observaram uma redução no efeito de aceleração para uma temperatura de cura mais alta em pastas com adição de NaCl.

A Figura 5.38 apresenta as curvas de velocidade do pulso ultrassônico para as pastas com adição de NaCl e KCl curadas na temperatura de 60 °C, assim como o tempo em que o patamar de percolação foi alcançado. No período I, onde o material se comporta como um fluido, a velocidade do pulso ultrassônico foi incrementada com o aumento da salinidade da pasta. Este aumento foi mais pronunciado nas pastas com NaCl, que possuem concentração molar maior (considerando os mesmos teores de adição), do que nas pastas com KCl. Verificou-se também, principalmente nas pastas com menores teores de sal, um leve aumento na velocidade do pulso ultrassônico devido ao aquecimento da amostra que ocorreu em aproximadamente 90 min.

Para as pastas com adição de NaCl, o patamar de percolação foi antecipado para até 12,5% de adição, sendo que a pasta com 5% de NaCl apresentou a maior aceleração, assim como verificado por calorimetria isotérmica na temperatura de 23 °C. A adição de 15% de NaCl não promoveu uma alteração significativa no tempo do patamar de percolação, ou seja, efeito neutro. Já para as pastas com adições superiores a 17,5% de NaCl o tempo para o patamar de percolação ser atingido foi maior, ou seja, desaceleração das reações de hidratação. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por calorimetria isotérmica e os sugeridos pela literatura.

Para as pastas com adição de KCl, o patamar de percolação foi antecipado entre 1% e 15% e 34% de adição de sal em relação à pasta sem adição de sal. Para a adição de 20% de KCl, houve um pequeno aumento no tempo, em relação à pasta sem adição de sal. Já a pasta com 34% de KCl, assim como as pastas com adição entre 1% e 15% de KCl, também houve redução no tempo para o patamar de percolação se atingido, em relação à pasta sem adição de sal. No ensaio de calorimetria isotérmica à 60 °C, esta pasta também apresentou uma redução significativa no período de indução.

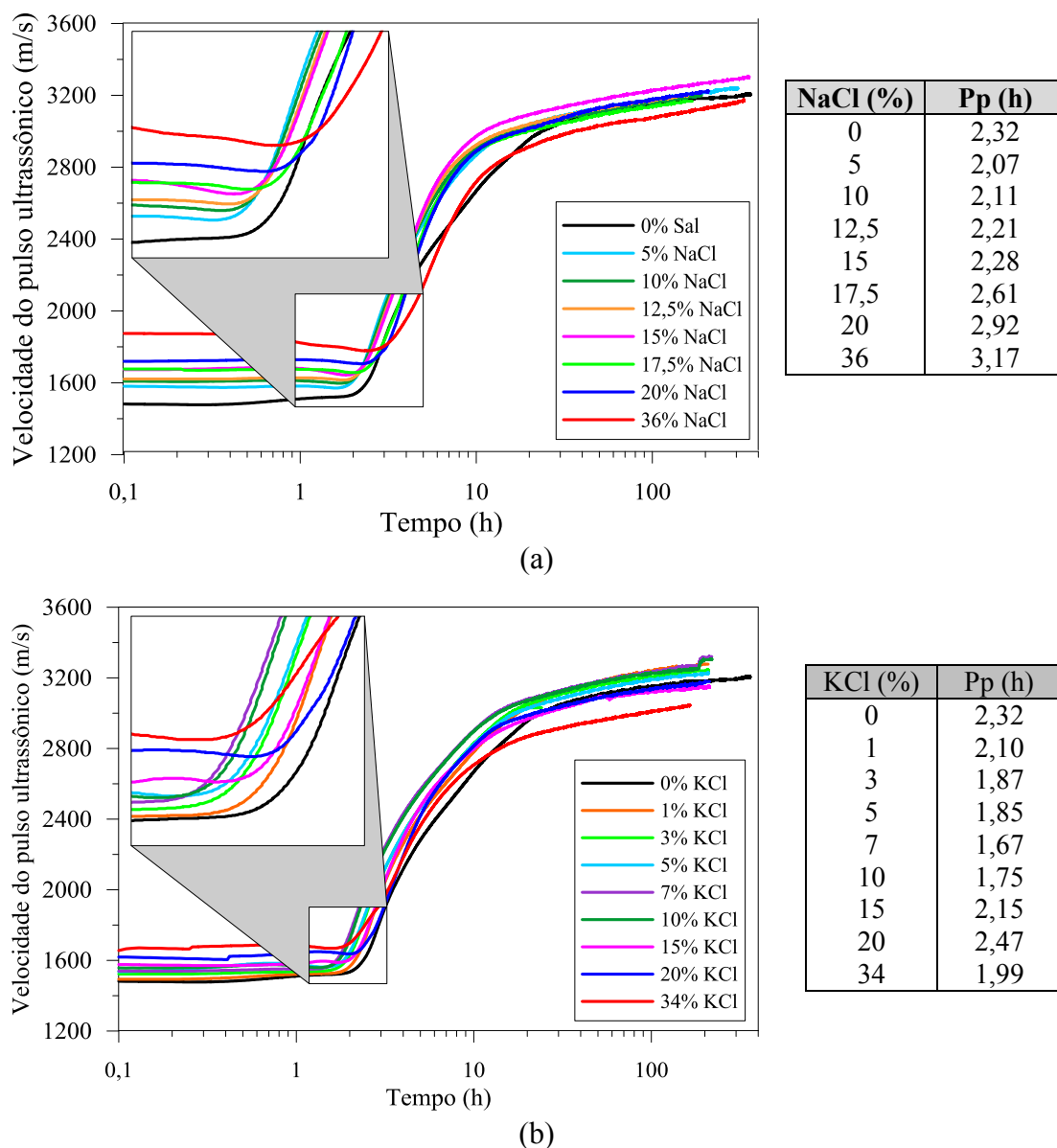


Figura 5.38: Curvas de velocidade do pulso ultrassônico para pastas com diferentes teores de NaCl (a) e KCl (b) curadas na temperatura de 60 °C.

Diferente do NaCl que tanto para a temperatura de 23 °C, quanto para a temperatura de 60 °C, o teor de adição que promoveu a máxima aceleração não foi alterado, para a adição de KCl, a aceleração máxima foi obtida para 7% de adição. A 23 °C a aceleração máxima para o KCl foi obtida para a pasta com 15% de adição. Logo, além do aumento da temperatura de cura ter reduzido a capacidade de aceleração do KCl, o teor de aceleração máxima também foi reduzido.

No período II, as curvas de evolução da velocidade do pulso ultrassônico seguiram a mesma tendência observada para as curvas de evolução de calor acumulado, com um trecho aparentemente mais linear para as pastas salinas, principalmente para a pasta com

adição de NaCl. O período III, região onde a velocidade do pulso ultrassônico alcança um platô, foi atingido mais rapidamente pelas pastas com adição de sal.

Assim como no estudo do efeito da pressão de cura, para a análise do período III, os valores de velocidade do pulso ultrassônico foram subtraídos por seus respectivos valores de velocidade do pulso no início do ensaio, eliminando assim, o incremento na velocidade do som proporcionado pela salinidade da pasta. As curvas equivalentes são apresentadas na Figura 5.39. Neste caso, notou-se que a velocidade equivalente no período III foi reduzida com o aumento do teor de sal para ambas as pastas. Este fenômeno indica que altos teores de adição podem provocar uma redução no módulo de elasticidade e/ou aumento na densidade dos produtos hidratados.

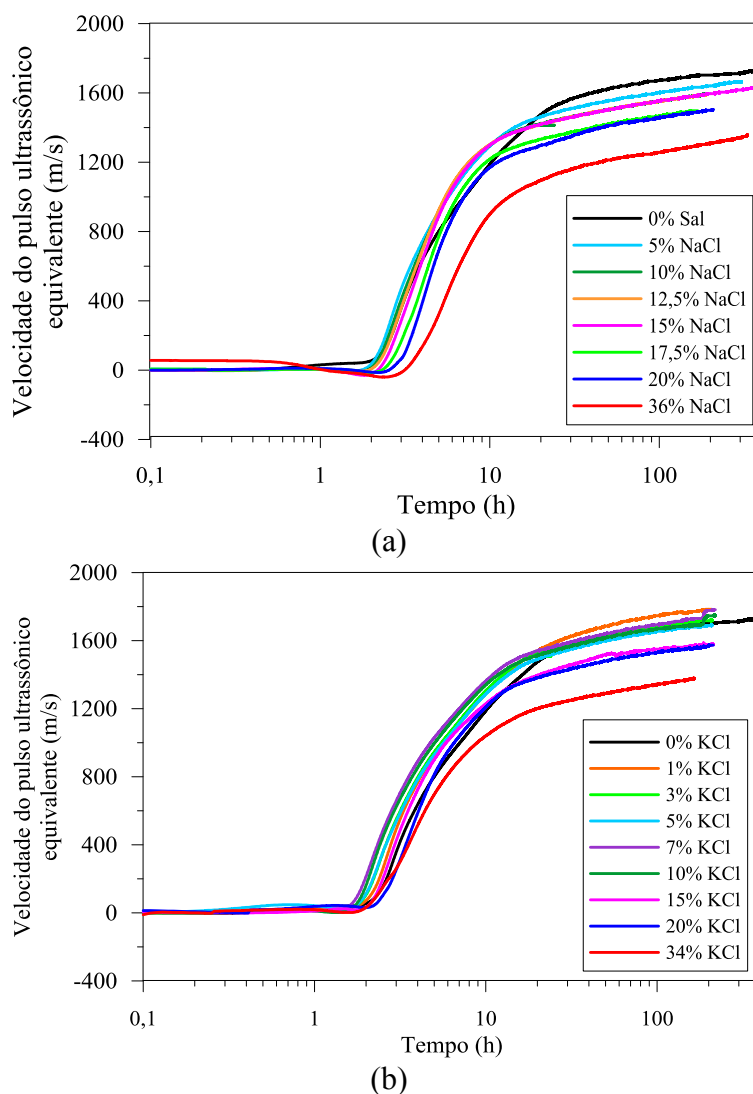


Figura 5.39: Valores de velocidade do pulso ultrassônico equivalente para as pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b) curadas na temperatura de 60 °C, subtraídos pela velocidade do pulso no início do ensaio.

5.3.2 Propriedades reológicas e físicas

A Figura 5.40 apresenta os valores (a) de limite de escoamento e (b) viscosidade plástica obtidos para as pastas com adição de NaCl e KCl na temperatura de 27 °C. Os valores médios e os coeficientes de variação do limite de escoamento, viscosidade plástica, força gel inicial e força gel final para as pastas com adição de NaCl e KCl são apresentados na Tabela 5.13.

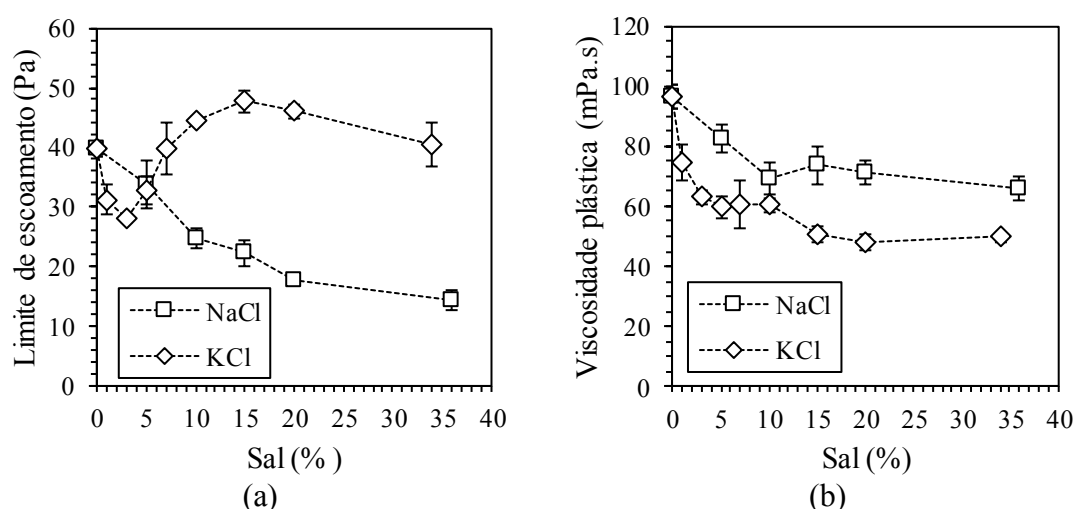


Figura 5.40: Limite de escoamento (a) e viscosidade plástica (b) em função do teor de NaCl e KCl adicionado às pastas.

Para a adição de NaCl, verificou-se uma redução significativa no limite de escoamento a partir de 5% de adição de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). Segundo DE LARRARD (1999), o aumento do limite de escoamento está relacionado à redução da fricção entre os grãos, que pode ocorrer devido ao aumento da dispersão das partículas. Este comportamento corrobora com a hipótese levantada no ensaio de calorimetria isotérmica, no qual houve aumento no período de indução com o incremento de adição de NaCl. Quanto à viscosidade plástica, observou-se que diferentemente do comportamento observado para o limite de escoamento, que diminuiu sistematicamente com o aumento do teor de NaCl, houve uma redução significativa para um incremento de 5% de sal e 10% de NaCl, já entre 10 e 36% de adição não foi verificada uma variação significativa (ANOVA, $p < 0,05$). SUMAN JR. e ELLIS (1977) relataram que a adição de sal reduziu a viscosidade de pastas de cimento. NELSON e GUILLOT (2006), expuseram que a adição de baixas concentrações de CaCl_2 também provocou uma

pequena redução na viscosidade plástica de pastas de cimento e este efeito foi considerado secundário, comparado ao efeito de aceleração das reações de hidratação.

Tabela 5.13: Propriedades reológicas das pastas contendo vários teores de NaCl e KCl.

Sal		LE (Pa) - CV (%)	VP (mPa.s) - CV (%)	Gi (Pa) - CV (%)	Gf (Pa) - CV (%)
0%		39,69 (2,87)	96,56 (3,91)	11,24 (7,87)	16,18 (3,65)
NaCl	5%	33,64 (11,94)	82,82 (5,59)	9,96 (7,83)	13,46 (5,8)
	10%	24,76 (6,49)	69,17 (7,52)	8,18 (12,23)	12,15 (8,23)
	15%	22,19 (9,37)	73,67 (8,73)	8,52 (6,93)	11,75 (8,7)
	20%	17,77 (4,72)	71,17 (5,27)	7,67 (13,05)	10,22 (9,78)
	36%	14,31 (11,78)	66,00 (6,43)	7,67 (9,43)	10,22 (13,11)
KCl	1%	31,15 (8,08)	74,65 (7,94)	9,96 (12,21)	14,95 (7,05)
	3%	27,94 (2,58)	63,00 (3,37)	8,86 (6,66)	16,61 (2,18)
	5%	32,78 (7,07)	59,67 (6,53)	9,88 (10,77)	19,56 (7,72)
	7%	39,69 (10,8)	60,75 (12,99)	11,24 (9,09)	22,65 (4,77)
	10%	44,53 (1,29)	60,33 (3,83)	10,73 (6,73)	21,83 (8,29)
	15%	47,67 (4,18)	50,65 (4,65)	12,09 (7,32)	23,00 (5,88)
	20%	45,99 (2,57)	48,00 (5,41)	13,63 (4,33)	20,61 (5,73)
	34%	40,38 (8,99)	49,75 (3,14)	11,24 (12,03)	17,54 (2,06)

Para a pasta com adição de KCl, o limite de escoamento foi significativamente reduzido para 3% a 5% de adição, em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Já adições de 7%, 10% e 36% de KCl tiveram um efeito neutro (sem diferenças significativas em relação às pastas sem adição de sal), e adições de 10%, 15% e 20% apresentaram um aumento significativo no limite de escoamento (ANOVA, $p < 0,05$). Vale ressaltar que no ensaio de calorimetria isotérmica a 23 °C os teores de adição de KCl que apresentaram as maiores acelerações das reações de hidratação foram 10%, 15% e 20%.

Segundo DE LARRARD (1999) a viscosidade plástica é moderadamente afetada pelo uso de aditivos, já o limite de escoamento pode sofrer mudanças significativas. Em geral, quando o aditivo tem função dispersante, há uma redução do limite de escoamento. No entanto, um aumento do limite de escoamento e manutenção ou redução da viscosidade plástica sugerem que houve a precipitação de uma camada hidratos sobre os grãos de cimento. Esse fenômeno afeta principalmente o atrito entre as partículas, fazendo com que a tensão de escoamento seja aumentada. Logo, o aumento no limite de escoamento para alguns teores de adição de KCl foi mais uma indicação da presença de singenita nestas pastas.

A adição de KCl promoveu uma redução significativa da viscosidade plástica (ANOVA, $p < 0,05$), ou seja, não houve diferenças significativas entre 3%, 5% e 7% de adição e entre 10%, 15% e 34% de adição. No caso da viscosidade plástica, para as pastas com adição de KCl foi observada uma tendência parecida à das pastas com adição de NaCl, no entanto em uma escala maior.

ROBLER, EBERHARDT, *et al.* (2008) verificaram um ganho na viscosidade com a presença de singenita. A formação de uma orientação preferencial dos cristais prismáticos no cisalhamento resulta em ganho de fluidez. A Figura 5.41 ilustra o processo de alinhamento dos cristais prismáticos em condições de cisalhamento da pasta de cimento. Se a taxa de cristalização é elevada e a orientação dos cristais novos formados é aleatória na direção do cisalhamento (fluxo) a fluidez da pasta é mínima. No entanto o cisalhamento contínuo leva a rotação dos cristais e deste modo, uma orientação preferencial do cristal é desenvolvida. Este processo resulta em decrescimento da viscosidade do fluido.

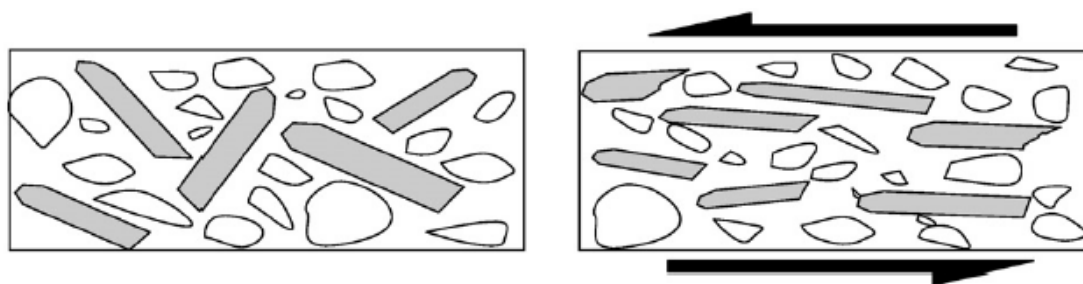


Figura 5.41: Alinhamento dos cristais prismáticos da singenita na direção do cisalhamento (indicado pelas setas) no ensaio de reologia (ROBLER, EBERHARDT, *et al.*, 2008).

A Figura 5.42 apresenta os valores médios de gel inicial (a) e gel final (b) em função do teor de NaCl e KCl obtidos na temperatura de 27 °C. Para a pasta com adição de NaCl foi observado uma redução significativa nos valores de gel inicial com o aumento do teor de adição (ANOVA, $p < 0,05$). Para as pastas com adição de KCl, apenas os teores de 20% e 34% de adição apresentaram um aumento significativo na força gel inicial em relação à pasta sem adição (ANOVA, $p < 0,05$).

Segundo NELSON e GUILLOT (2006), a diferença entre a força gel inicial e o limite de escoamento pode dar uma ideia da tixotropia do fluido. Um fluido é considerado tixotrópico, quando, após um longo período de repouso, a viscosidade aparente reduz em função do tempo quando um cisalhamento é aplicado. A tixotropia também ocorre quando o fluido recupera o seu estado inicial e o conserva por um longo tempo após a interrupção do fluxo (ROUSSEL, 2005). Em pastas de cimento, o comportamento tixotrópico pode

ocorrer devido a dois motivos, segregação e gelificação. Cabe ressaltar que quando a força gel inicial é maior que o limite de escoamento há indicação do fenômeno de segregação, se a força gel inicial é menor que o limite de escoamento há indicação de gelificação (NELSON e GUILLOT, 2006).

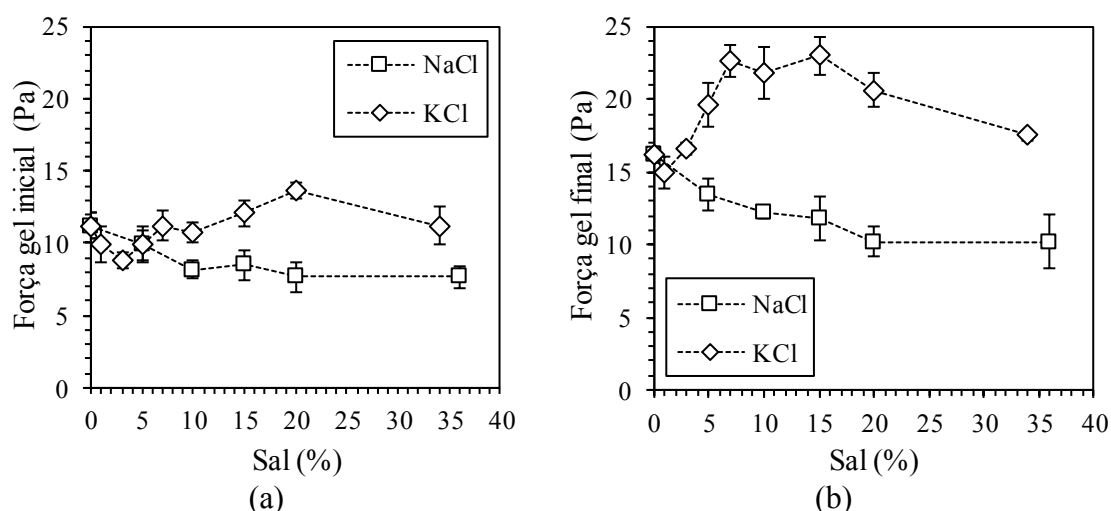


Figura 5.42: Gel inicial (Pa) e gel final (b) em função da porcentagem de NaCl e KCl.

Para as pastas com adição de NaCl, entre 0% e 20% de adição, a força gel inicial foi menor que o limite de escoamento, indicando um comportamento toxitrópico de gelificação das pastas. As pastas com adição de KCl, também apresentaram uma força gel inicial menor que o limite de escoamento, principalmente para os teores de adição de 10% a 36% de adição de KCl. A gelificação também foi verificada visualmente para a pasta sem adição de sal e para as pastas com adição de teores maiores que 10% de KCl.

Segundo NELSON e GUILLOT (2006), quando a gelificação ocorre durante o período de indução, não há hidratação significativa do grão de cimento mas, essencialmente, um acúmulo de forças intergranulares devido às forças eletrostáticas interpartículas e a precipitação de hidratos. Este fenômeno reforça a ideia que para pasta com adição de mais de 10% de KCl, houve a formação de singenita.

Além disso, a força gel final pode ser usada para quantificar a sensibilidade do gel ao cisalhamento. Verificou-se uma redução significativa na força gel final a partir de 15% de adição de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). Adições de 7% a 20% de KCl provocaram um aumento significativo na força gel final em relação às com 0%, 3% e 5% de adição. A força gel final também é função da dispersão da pasta e gelificação.

A variação do teor de fluido livre, ou água livre, em função do teor de sal pode ser observada nos gráficos da Figura 5.43. Os valores médios do teor de fluido livre assim como os coeficientes de variação correspondentes, são apresentados na Tabela 5.14.

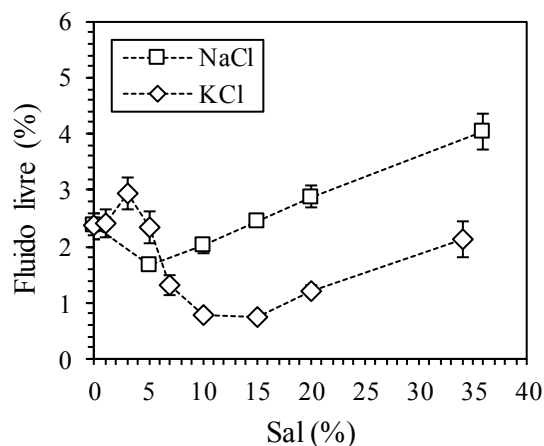


Figura 5.43: Teor de fluido livre (%) função do teor de NaCl e KCl.

Tabela 5.14: Valores de fluido livre em função do teor de adição de NaCl e KCl.

Teor de sal (%)		Teor de fluido livre (%) - CV (%)
0		2,36 (9,42)
NaCl	5	1,66 (2,56)
	10	2,02 (6,27)
	15	2,45 (3,01)
	20	2,88 (6,71)
	36	4,04 (7,95)
KCl	1	2,42 (,26)
	3	2,94 (,28)
	5	2,33 (,29)
	7	1,31 (,16)
	10	0,78 (,06)
	15	0,76 (,)
	20	1,21 (,09)
	34	2,13 (,33)

Considerando as pastas com adição de NaCl, observou-se uma redução significativa no teor de fluido livre para a pasta contendo 5% de sal (ANOVA, $p < 0,05$). As pastas contendo 10 e 15 % de NaCl não apresentaram uma variação significativa no

teor de fluido livre em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Por outro lado, as pastas com adição de 20 e 36% de NaCl apresentaram um aumento significativo no teor de fluido livre em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Os resultados seguiram a mesma tendência dos observados na literatura com redução no teor de água livre para teores baixos de NaCl, um efeito neutro para teores de adição intermediários e um aumento para teores de adição altos (SUMAN Jr. e ELLIS, 1977; ZHOU, LIN, *et al.*, 1996).

Nas pastas com adição de KCl, para 1%, 5% e 34 %, não houve uma variação significativa no teor de fluido livre (ANOVA, $p < 0,05$). A adição de 3% de KCl provocou um aumento significativo no teor de fluido livre em relação à pasta sem adição de sal. As pastas com adição de 10%, 15% e 20 %, apresentaram uma redução significativa no teor de fluido livre em relação à pasta sem adição de sal.

Segundo NELSON e GUILLOT (2006), o fluido livre é um dos efeitos colaterais da ação dispersante de aditivos que reduzem a tensão de escoamento e da viscosidade plástica. Com a dispersão maior das partículas, a estrutura floculada não suporta o peso das partículas e o teor de fluido livre cresce. Por outro lado, quando a força gel é aumentada a água livre é geralmente reduzida pois com o aumento das forças intergranulares o peso das partículas é suportado mais facilmente.

Os resultados de fluido livre estão em consonância com os resultados de calorimetria isotérmica e das propriedades reológicas, mostrando um aumento da água livre quando o efeito de dispersão foi predominante e uma redução da água livre o aumento da força gel foi predominante. Além disso, segundo ZHOU, LIN, *et al.* (1996), a aceleração das reações de hidratação também faz com que o teor de fluido livre seja reduzido. Esta afirmação corrobora com os resultados obtidos, pois as pastas com 5% de NaCl e 15% de KCl, onde foram verificadas as maiores acelerações, apresentaram os menores teores de fluido livre.

A Figura 5.44 apresenta os valores de massa específica média das pastas salinas obtidas no ensaio de sedimentação estática. Os valores médios de massa específica média, variação de massa e rebaixamento do topo, com seus respectivos coeficientes de variação (CV) em função do teor de adição de NaCl e KCl estão apresentados na Tabela 5.15. Para a adição de NaCl foi verificado um aumento significativo na massa específica para 20 e 36 % de adição, em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para a adição de KCl não houve diferença significativa entre os valores de massa específica com o aumento da adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Vale ressaltar que o maior aumento de

massa específica, verificado para a pasta com 36% de NaCl, foi de cerca de 1%. Interessante relatar que o valores de massa específica obtidos no estado endurecido, seguiram a mesma tendência da massa específica teórica. Observou-se também que, os valores de massa específica das pastas são superiores às suas respectivas massas específicas teóricas devido à contração de Le Chatelier durante o processo de hidratação.

Tabela 5.15: Valores médios de massa específica média (ρ_m), variação de massa ($\Delta\rho$) e rebaixamento do topo (Δt), com seus respectivos coeficientes de variação (CV) em função do teor de adição de NaCl e KCl.

Sal		ρ_m (kg/m ³) - CV (%)	$\Delta\rho$ (kg/m ³) - CV (%)	Δt (%) - CV (%)
0%		1951,87 (2,48)	23,25 (1,28)	1,29 (,09)
NaCl	5%	1959,25 (1,03)	22,46 (2,99)	1,43 (,21)
	10%	1959,15 (11,58)	17,32 (1,90)	0,50 (,12)
	15%	1968,96 (12,90)	35,63 (3,59)	0,39 (,11)
	20%	1978,28 (4,09)	35,16 (2,36)	0,65 (,32)
	36%	1979,54 (3,27)	61,32 (4,81)	1,72 (,14)
KCl	5%	1951,87 (2,48)	23,25 (1,28)	23,25 (1,28)
	10%	1954,52 (3,04)	22,46 (2,99)	26,58 (2,71)
	15%	1951,45 (6,23)	17,32 (1,90)	17,67 (1,65)
	20%	1951,85 (6,01)	35,63 (3,59)	23,16 (5,14)
	34%	1957,40 (8,10)	35,16 (2,36)	27,30 (6,02)

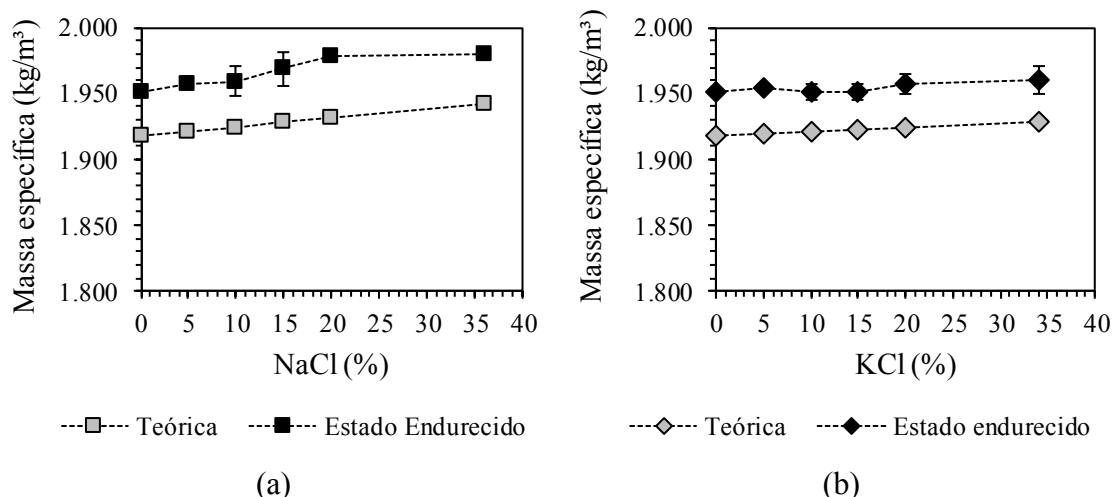


Figura 5.44: Massa específica das pastas em função do teor de (a) NaCl e (b) KCl

A Figura 5.45 apresenta o rebaixamento de topo e a variação na massa específica entre o topo das amostras e a base, ou seja a segregação, para diferentes teores de adição de NaCl e KCl. As pastas com 20% e 36% de NaCl apresentaram um rebaixamento de

topo significativamente superior às pastas sem adição de sal e com 5% e 10 % de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). As pastas com 10%, 15% e 20% de KCl tiveram o rebaixamento de topo reduzido em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). E as pastas com 5% e 34% de NaCl não apresentaram uma variação significativa no rebaixamento do topo em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Os resultados de porcentagem de rebaixamento de topo apresentaram, aproximadamente, uma mesma tendência dos resultados de teor de fluido livre, pois são propriedades governadas pelos mesmos fenômenos de dispersão da pasta, gelificação e aceleração das reações de hidratação.

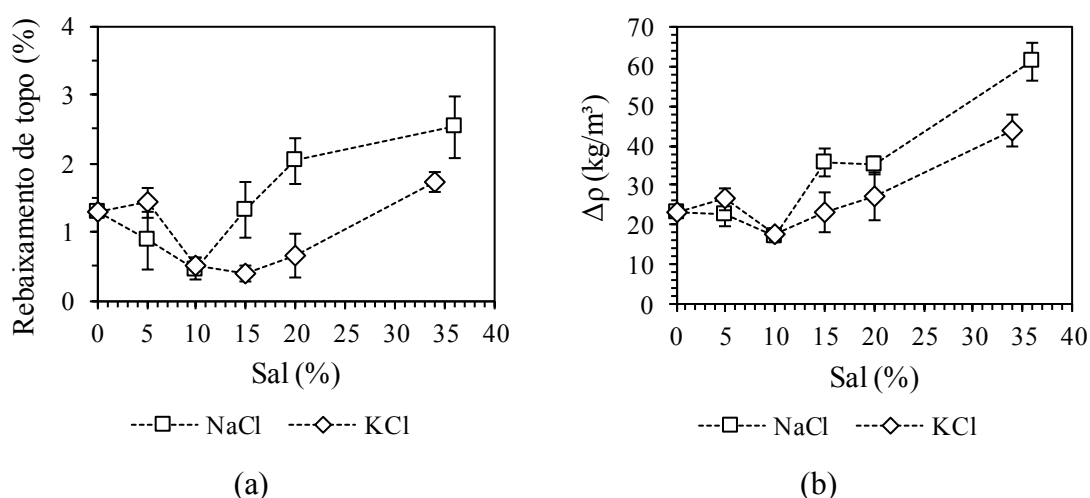


Figura 5.45: Rebaixamento de topo (a) e variação de massa específica ($\Delta\rho$) entre o topo e a base no ensaio de sedimentação estática para as pastas com diferentes teores de NaCl e KCl.

Quando à segregação, as pastas com 5% e 10% de NaCl não apresentaram diferenças significativas na variação de massa entre o topo e a base do corpo de prova ($\Delta\rho$) em relação à pasta sem adição de sal. Por outro lado, as pastas com 15%, 20% e 36% de NaCl apresentaram uma variação significativa em $\Delta\rho$. A pasta com 34% de KCl apresentou um aumento significativo na variação em $\Delta\rho$ para todos os teores de adição. As pastas com outros teores de KCl, não apresentaram variação significativa na variação da massa específica entre o topo e a base do corpo de prova.

Segundo NELSON e GUILLOT, (2006), aditivos dispersantes suprimem a interação entre as partículas de cimento, neutralizando as partículas carregadas. Assim as partículas repelem-se mutuamente e a ação destas forças proporciona uma distância muito curta, devido ao elevado teor iônico da fase aquosa. Assim as forças repulsivas aumentam o empacotamento das partículas, no entanto uma situação ideal, de empacotamento homogêneo de toda a pasta, nunca ocorre, em vez disso, forma-se um gradiente de

densidade. Além disso, o retardo das reações de hidratação ofereceu um tempo maior para as partículas segregarem.

Diferente do ensaio de massa específica no estado endurecido, apresentado na Figura 5.45 (b), onde a pasta foi homogeneizada no consistômetro por 20 min para a eliminação do ar incorporado; o ensaio de massa específica aparente e teor de ar incorporado foi realizado sem nenhuma homogeneização da pasta. Logo, uma maior quantidade de ar aprisionado é esperada.

A Figura 5.46 apresenta os valores de massa específica aparente das pastas das com diferentes teores de NaCl (a) e KCl (b), além da massa específica teórica. A diferença entre os valores de massa específica teórica e massa específica aparente se dá, aproximadamente, pelo ar incorporado. Com o incremento da adição de sal, a massa específica teórica foi aumentada, no entanto os valores de massa específica aparente das pastas com adição de NaCl não apresentou uma variação significativa, em relação à pasta sem adição de sal. Para as pastas com adição de KCl foi observado uma leve redução na massa específica aparente com o aumento da adição.

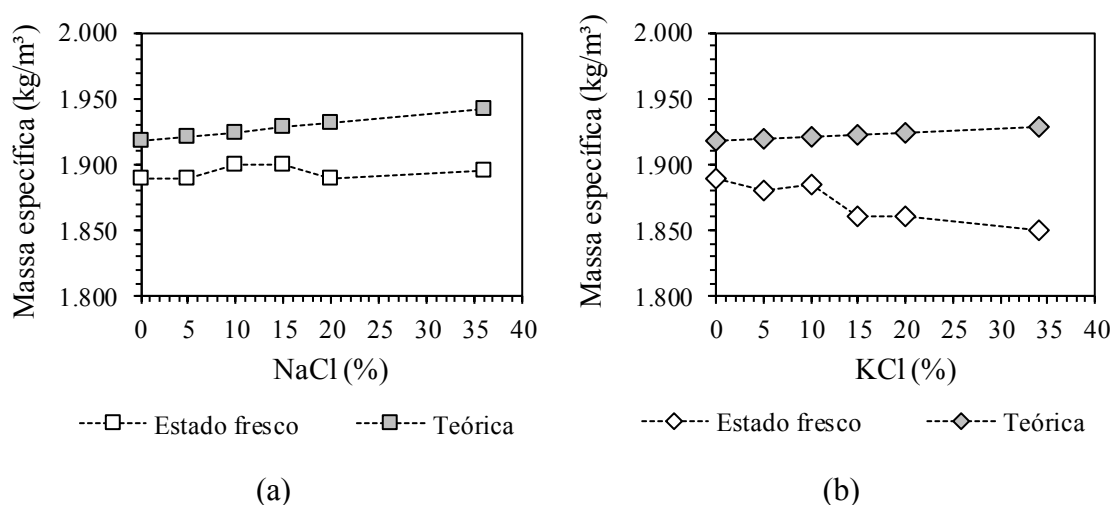


Figura 5.46: Massa específica aparente e teórica das pastas com diferentes teores de (a) NaCl e (b) KCl.

A Figura 5.47 apresenta o teor de ar incorporado obtido para as pastas com NaCl e KCl além da pasta sem adição de sal. A pasta sem adição de sal apresentou 1,5% de ar incorporado, e uma massa específica aparente 1.890 kg/m³. Desconsiderando o ar incorporado da pasta, obteve-se um valor de massa específica de 1.918 kg/m³, que foi aproximadamente igual à massa específica teórica (1.917 kg/m³).

Observou-se que a adição de 15% de NaCl não afetou significativamente o teor de ar incorporado em relação à pasta sem adição de sal. Por outro lado, a adição de 36% de NaCl e 15% e 34% de KCl aumentou o teor de ar incorporado das pastas. Estes resultados corroboram com os resultados de massa específica aparente, indicando um aumento no teor de ar incorporado para as pastas onde foi verificada uma redução na massa específica aparente e vice-versa.

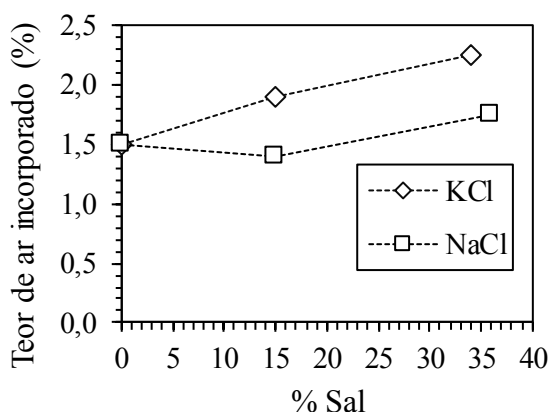
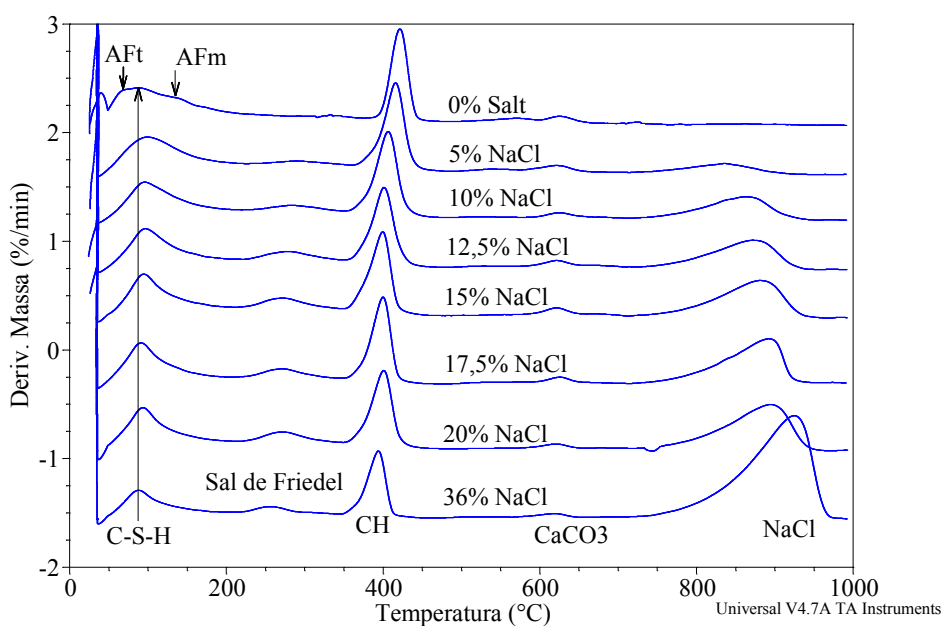


Figura 5.47: Teor de ar incorporado em função do teor de NaCl e KCl adicionado à pasta.

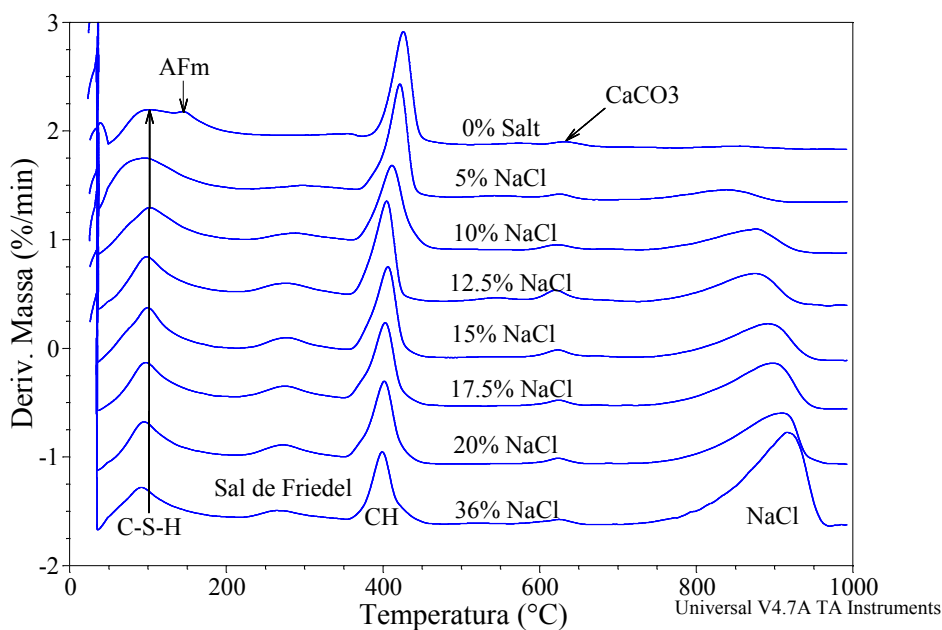
Com o incremento da densidade das soluções salinas, as forças que são aplicadas em cada molécula se tornam mais fortes. Isso faz com que a tensão superficial do fluido seja aumentada. Logo, o incremento na tensão superficial da fase líquida da pasta fez com que mais ar fosse incorporado durante a mistura e, consequentemente, a massa específica aparente da pasta fosse reduzida. No caso da adição de NaCl, o aumento do ar incorporado foi menor que o promovido pela adição de KCl, apesar do aumento da densidade das pastas com adição de NaCl ter sido maior. Isso se deu devido ao fato da adição de NaCl ter promovido um aumento da dispersão das partículas, o que consequentemente fez com que uma quantidade menor de ar fosse incorporado à pasta durante a mistura. Além disso, a possível precipitação da singenita também pode ter colaborado para o aumento no teor de ar incorporado nas pastas com adição de KCl.

5.3.3 Identificação e quantificação dos produtos formados

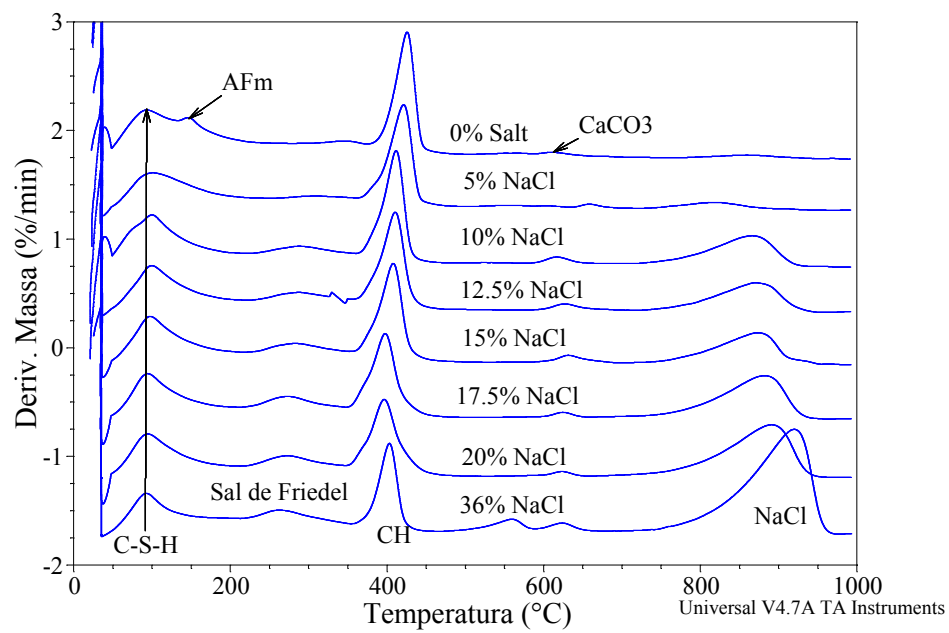
As curvas DTG obtidas para as pastas com adição de 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 20% e 36% de NaCl curadas por 0,25, 0,58, 1, 3 e 7 dias de cura na temperatura de 60 °C são apresentadas na Figura 5.48. Analogamente, as curvas DTG para as pastas com adição de 0%, 1%, 3%, 5%, 10%, 15%, 20% e 34% de KCl curadas por 0,25, 0,58, 1, 3 e 7 dias de cura na temperatura de 60 °C são apresentadas na Figura 5.49.



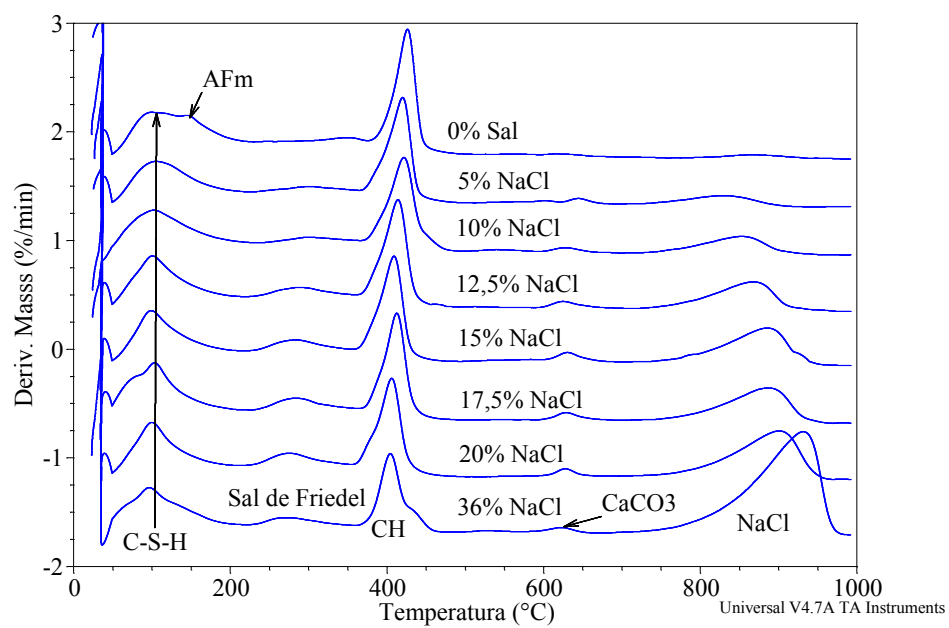
(a) 0,25 d



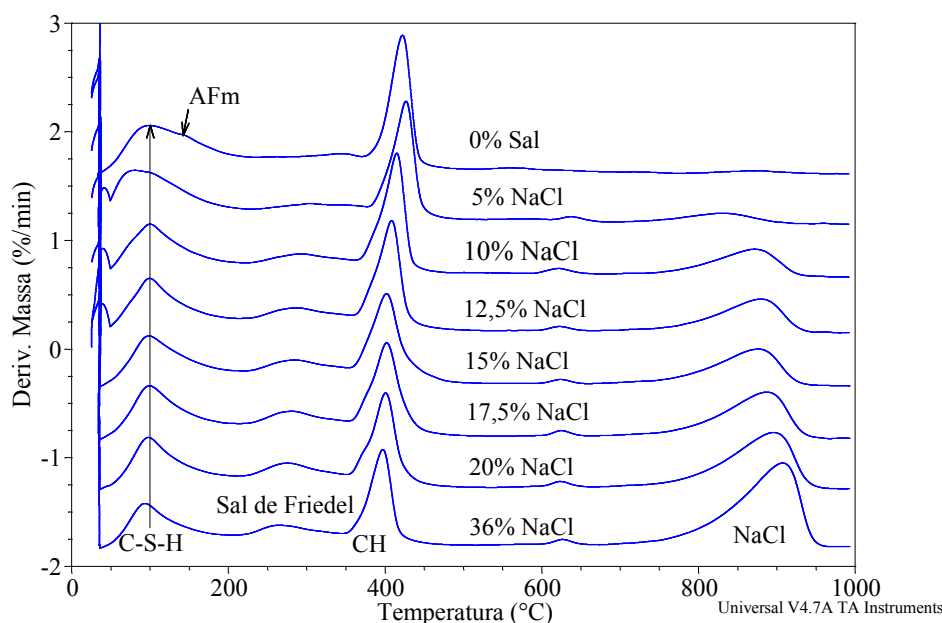
(b) 0,58 d



(c) 1 d



(d) 3 d



(e)

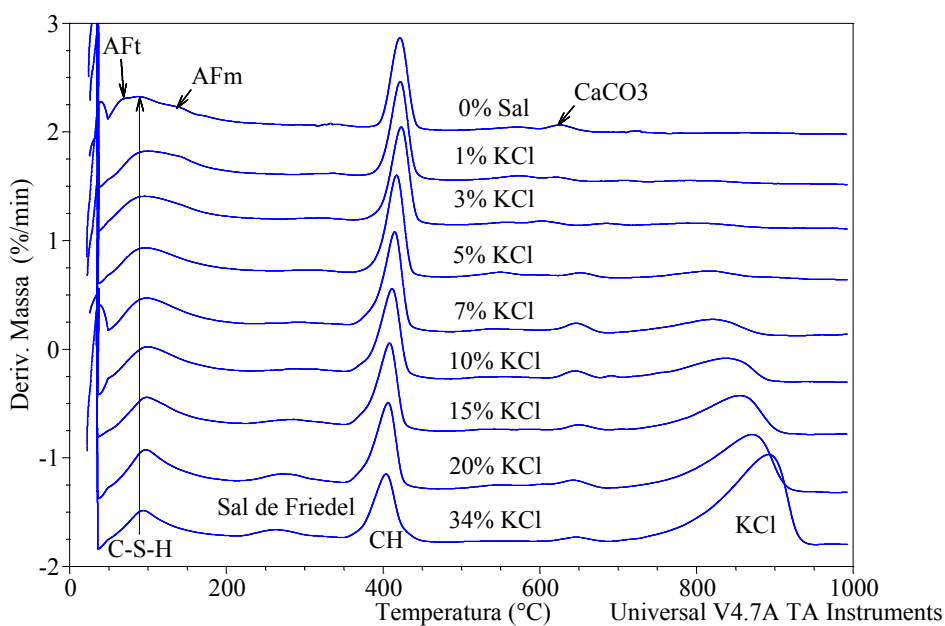
Figura 5.48: Curvas DTG para as pastas com adição de 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 20% e 36% de NaCl curadas por (a) 0,25d, (b) 0,58d, (c) 1d, (d) 3d, (e) e 7d.

Para 0,25 dias de cura (6 h), o pico referente a fase AFf não apareceu tanto nas pastas com NaCl quanto nas pastas com KCl. Após este pico, todas as pastas apresentaram um pico referente à desidratação do C-S-H. Com o incremento do conteúdo de sal o ombro após o pico do C-S-H referente ao monossulfato (fase AFm) foi reduzido e um novo pico, à aproximadamente 280 °C, devido à desidratação do $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot H_{10}$ (sal de Friedel) foi visualizado em todas as idades avaliadas.

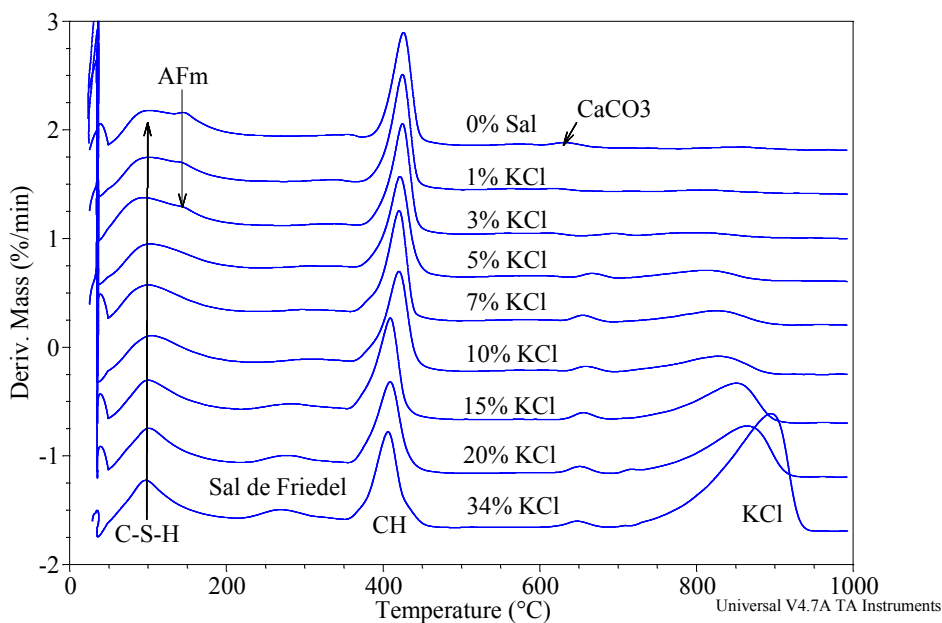
A formação de sal de Friedel, que ocorre quando os íons cloro reagem com as fases aluminato, também foi verificado por RAMACHANDRAN, (1969); ZHOU, LIN, *et al.*, (1996); BALONIS, LOTHENBACH, *et al.*, (2010) quando adicionaram cloretos em pastas de cimento. Foi observado que o pico referente ao sal de Friedel incrementou seu tamanho quando a quantidade de sal na pasta foi aumentada. Além disso, à medida que o pico referente ao sal de Friedel aumentou, o ombro referente ao monossulfato foi reduzido e o pico devido à desidratação do CH se tornou mais estreito. Logo, a quantidade de monossulfato foi reduzida à proporção que a quantidade de sal de Friedel foi formada. Várias teorias têm sido propostas para a sequência de formação dos produtos hidratados na presença de íons cloro, tais como: o monossulfato é convertido em sal de Friedel (MESBAH, CAU-DIT-COUMES, *et al.*; 2012), a etringita é convertida diretamente em sal de Friedel ao invés de ser convertida em monossulfato (JUPE, WILKINSON, *et al.*,

2007) e, após a depleção do sulfato, C_3A e C_4AF reagem com os íons cloro formando sal de Friedel.

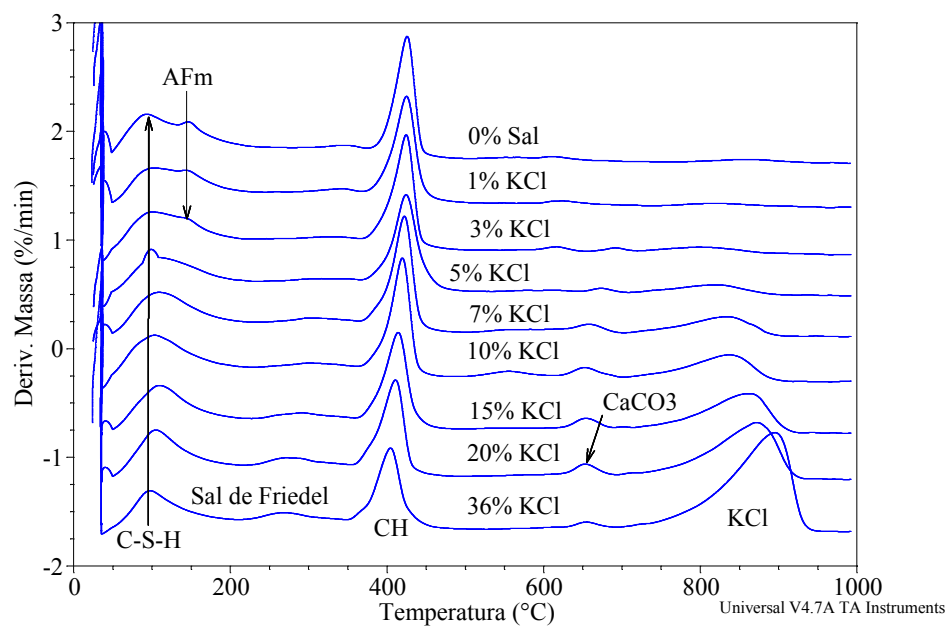
Nas pastas com adição de KCl, devido as alterações nas propriedades reológicas existe indicações da presença de singenita. No entanto, devido à desidratação deste material ocorrer, aproximadamente, na mesma temperatura da desidratação do sal de Friedel (KLOPROGGE, DING, *et al.*, 2004), não foi possível afirmar que este material está presente nas pastas.



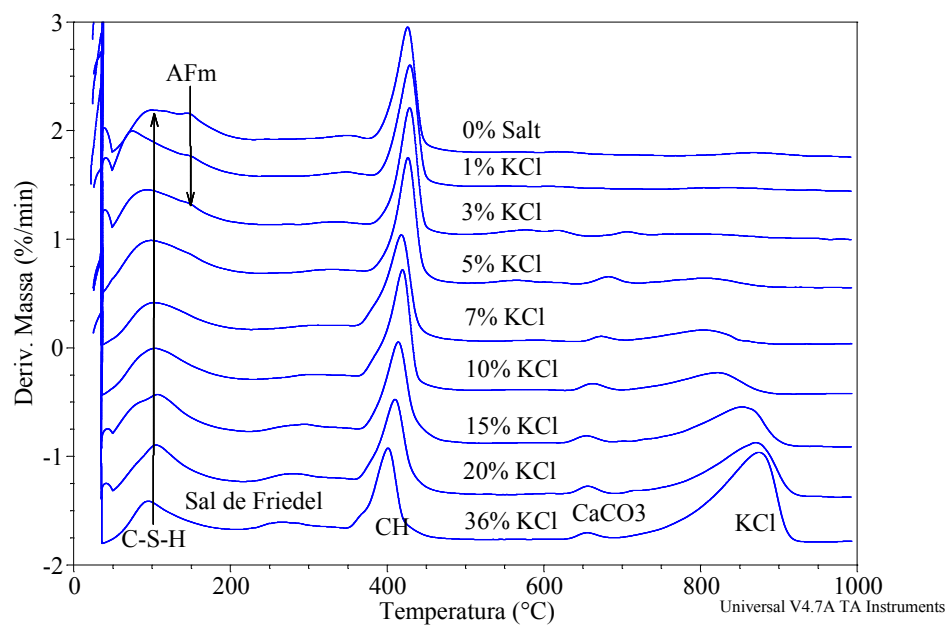
(a) 0,25 d



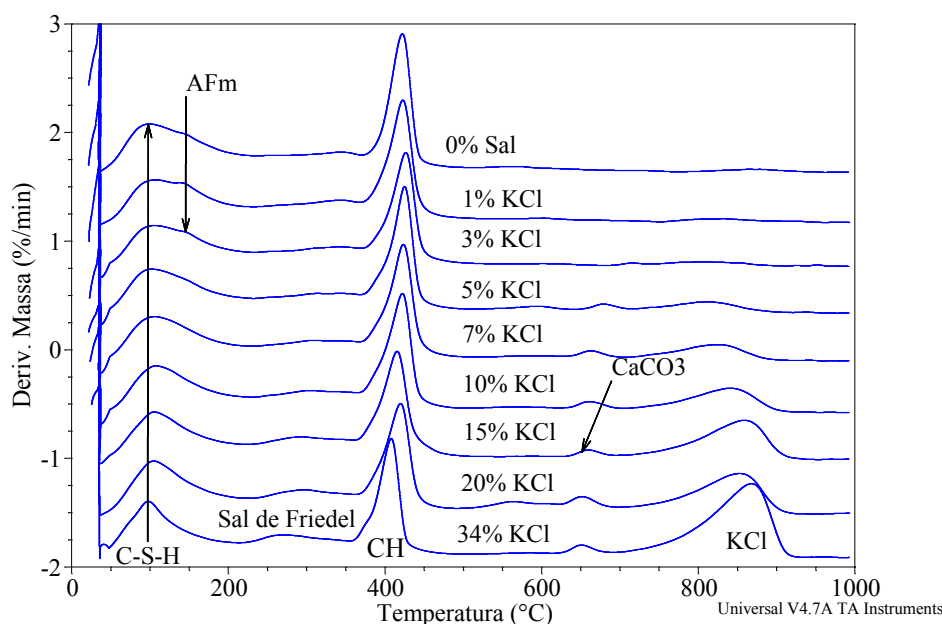
(b) 0,58 d



(c) 1 d



(d) 3 d



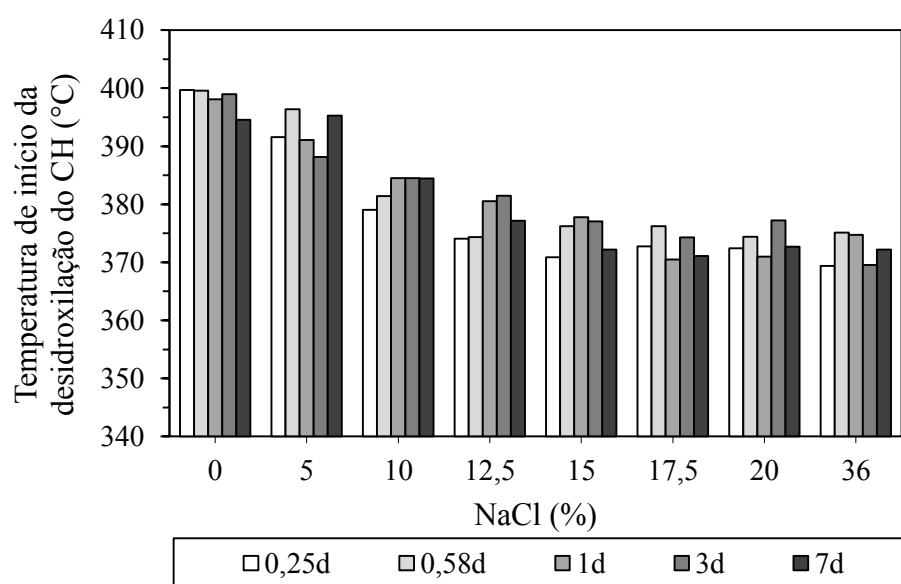
(e) 7d

Figura 5.49: Curvas DTG para as pastas com adição de 0%, 1%, 2%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 36% de KCl curadas por (a) 0,25d, (b) 0,58d, (c) 1d, (d) 3d, (e) e 7d.

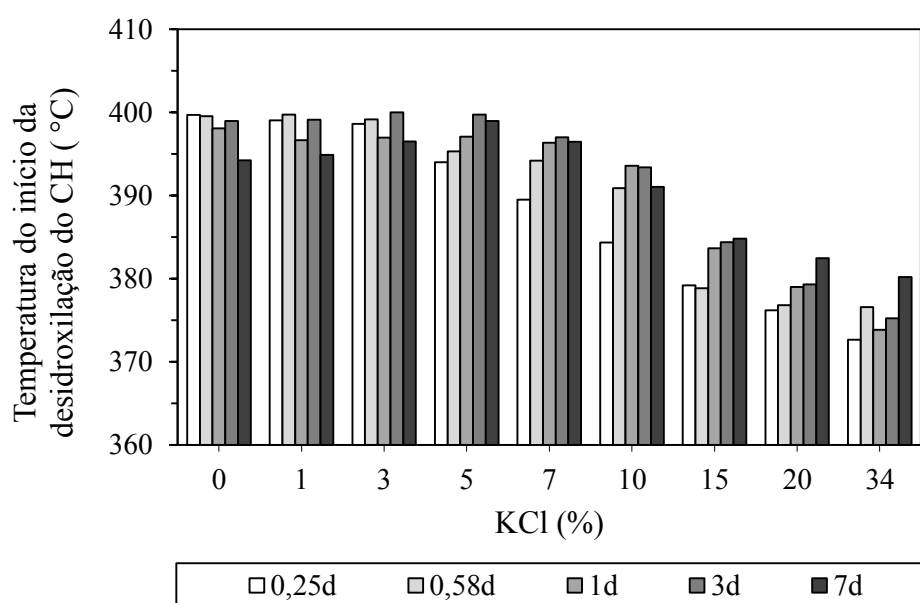
Após o pico devido à desidratação do sal de Friedel, todas as pastas apresentaram o pico devido a desidroxilação do CH. Além disso, foi observado que a adição de sal baixou a temperatura de início da desidroxilação do CH (Figura 5.50), o mesmo também foi observado por ZHOU, LIN, *et al.* (1996) em pastas com adição de NaCl.

A temperatura de início de desidroxilação decresceu na medida que se aumentou o teor de sal, tendo uma redução média de 25 °C para a adição de até 15% de NaCl. Para teores de adição maiores que 15%, a temperatura de início da decomposição do CH permaneceu aproximadamente constante. Para a adição de KCl, a temperatura de início da desidroxilação do CH decresceu sistematicamente até a pasta para saturada, redução de 22° C. A redução no início da temperatura de decomposição do CH sugere que houve uma redução na entalpia necessária para produzir o CH na presença de sal, o que consequentemente fez com que energia necessária para a ativação química do processo de desidroxilação fosse reduzida (ZHOU, LIN, *et al.*, 1996; ESTEVES, 2011). As pequenas variações encontradas nas diversas idades avaliadas foram atribuídas à dispersão do ensaio.

Em todas as pastas, uma pequena instabilidade após o pico referente ao CH foi notada e se deu devido a descarbonatação de uma pequena quantidade de CaCO₃ presente em algumas amostras.



(a)



(b)

Figura 5.50: Temperatura de início da reação de desidroxilação em função do teor de (a) NaCl e (b) KCl.

Diferente da pasta sem adição de sal, que após a instabilidade devido à decarbonatação do CaCO_3 não apresentou nenhum outro evento, nas pastas com NaCl, em aproximadamente 790 °C, iniciou um novo pico referente a volatilização do NaCl. Do mesmo modo, nas pastas com KCl, em aproximadamente 760 °C, iniciou um pico devido

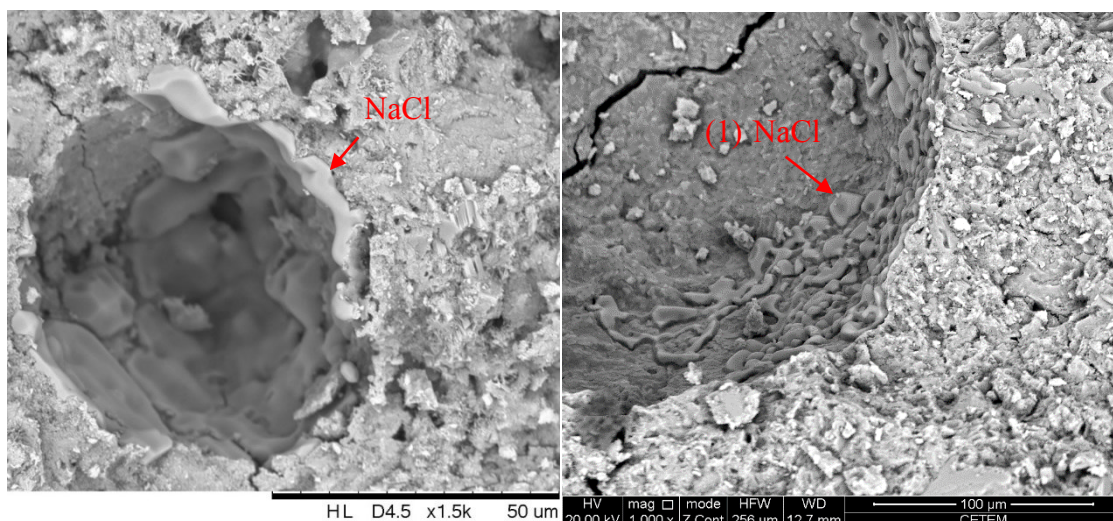
a volatilização do KCl. Temperaturas similares de início da volatilização dos sais foram determinadas nas curvas TGA/DT/DSC do NaCl e KCl (Figura 3.4).

Quando a água foi consumida nas reações de hidratação, e a concentração de íons Cl^- , Na^+ ou K^+ excedeu o ponto de saturação do sal, cristais de NaCl e KCl precipitaram nos poros, como pode ser visto nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (e).

Para o teor de adição de 15% de NaCl observou-se uma pequena camada de sal precipitado nos poros de ar aprisionado da amostra (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** a e b). Já para a pasta com 36% de NaCl observou-se uma grande quantidade de sal precipitado nos poros de ar aprisionado (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** c e d).

No caso das pastas com KCl, para 15% de adição houve uma menor precipitação de sal nos poros, comparando com as pastas com adição de 15% de NaCl (Figura 5.52 a e b). Para a adição de 34% de KCl foi verificada uma grande quantidade de sal precipitado nos poros de ar aprisionado, no entanto em outras regiões não foi observado a presença de KCl (Figura 5.54c), como aconteceu para a pasta saturada em NaCl.

Além dos poros de ar aprisionado, outras regiões das pastas também foram investigadas, como pode ser visto na Figura 5.53. Nas pastas com adição de 15% de NaCl foram identificadas uma piora na interface entre os produtos com ruptura na interface entre o C-S-H e o grão anidro (círculos destacados na Figura 5.53c). C-S-H foi identificado em todos os teores de adição de sal com, aparentemente, a mesma morfologia. ZHOU, LIN, *et al.* (1996) também verificaram uma piora na interface dos produtos quando estudou a hidratação de pastas de cimento com adição de NaCl. A pasta com 36% de NaCl apresentou uma grande quantidade de sal precipitado (Figura 5.53 e), como foi mostrado anteriormente na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**



(a) P15% NaCl

(b) P15% NaCl



(c) P36% NaCl

(d) P36% NaCl

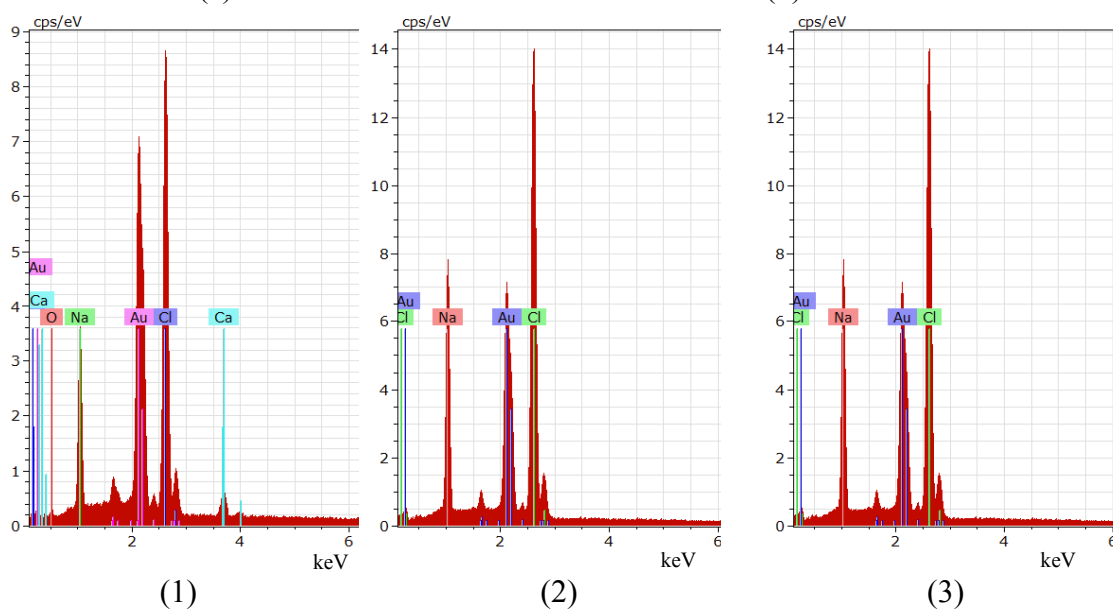
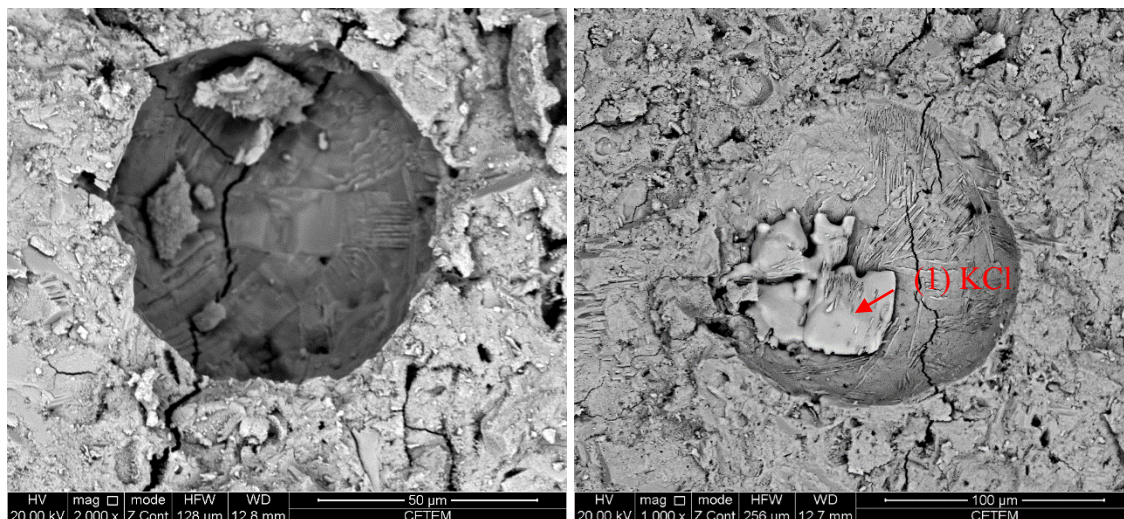
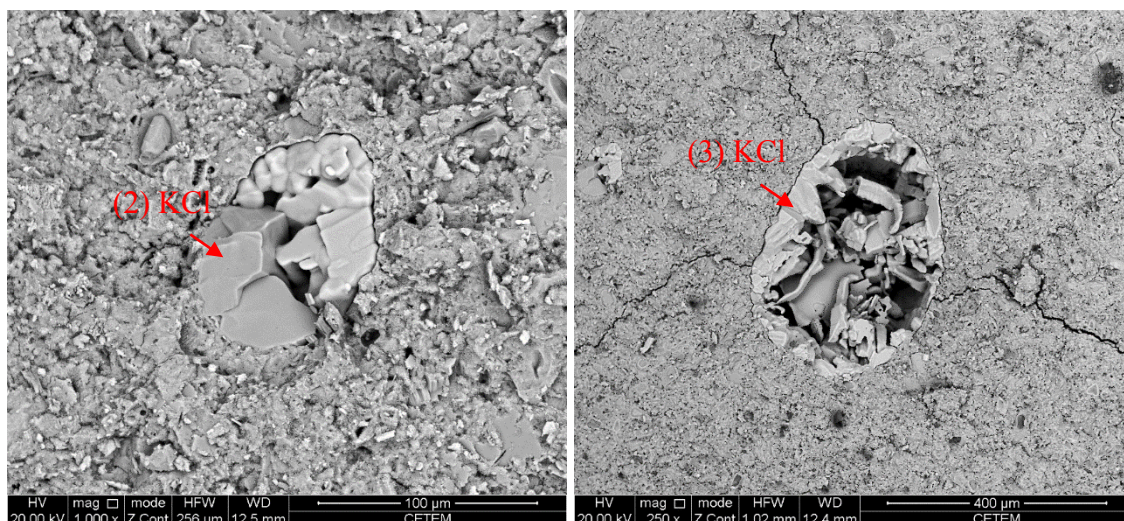


Figura 5.51: Micrografias mostrando a precipitação de NaCl nos poros das pastas com 7 dias de cura a 60 °C e espectros de EDS dos pontos indicados.



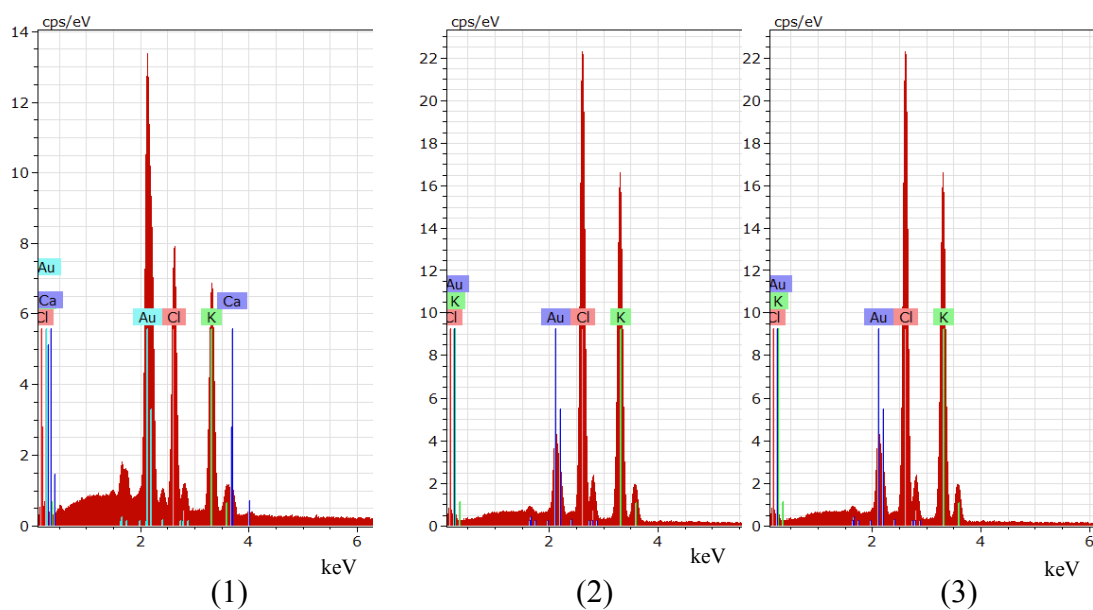
(a) P15% KCl

(b) P15% KCl



(c) P34% KCl

(d) P34% KCl

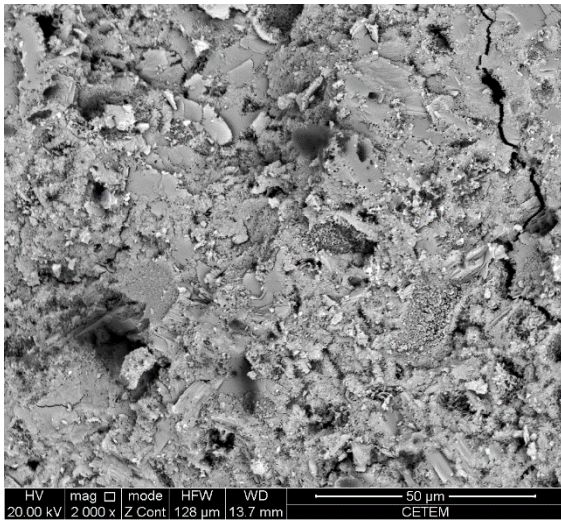


(1)

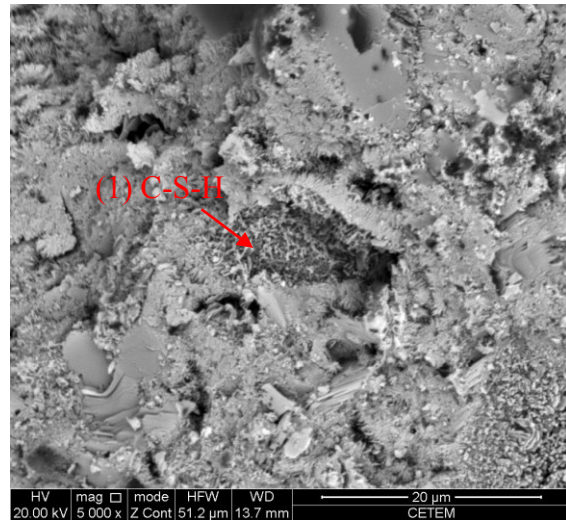
(2)

(3)

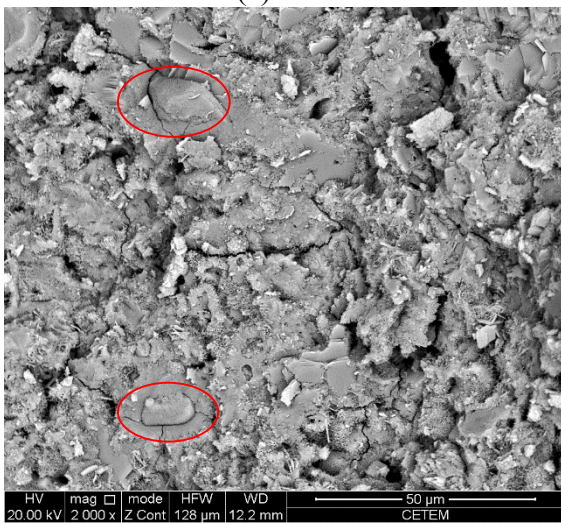
Figura 5.52: Mivrografias mostrando a precipitação de KCl nos poros das pastas com 7 dias de cura a 60 °C e espectros de EDS dos pontos indicados.



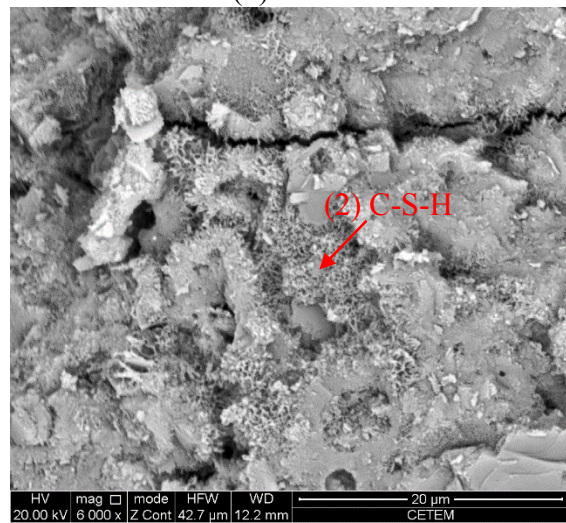
(a) P0% sal



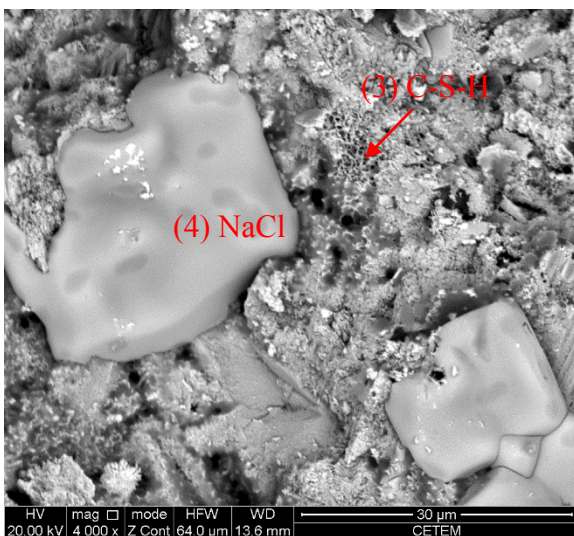
(b) P0% Sal



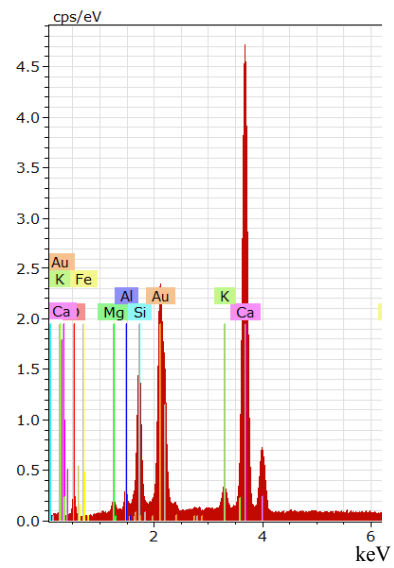
(c) P15% NaCl



(d) P15% NaCl



(e) P36% NaCl



(1)

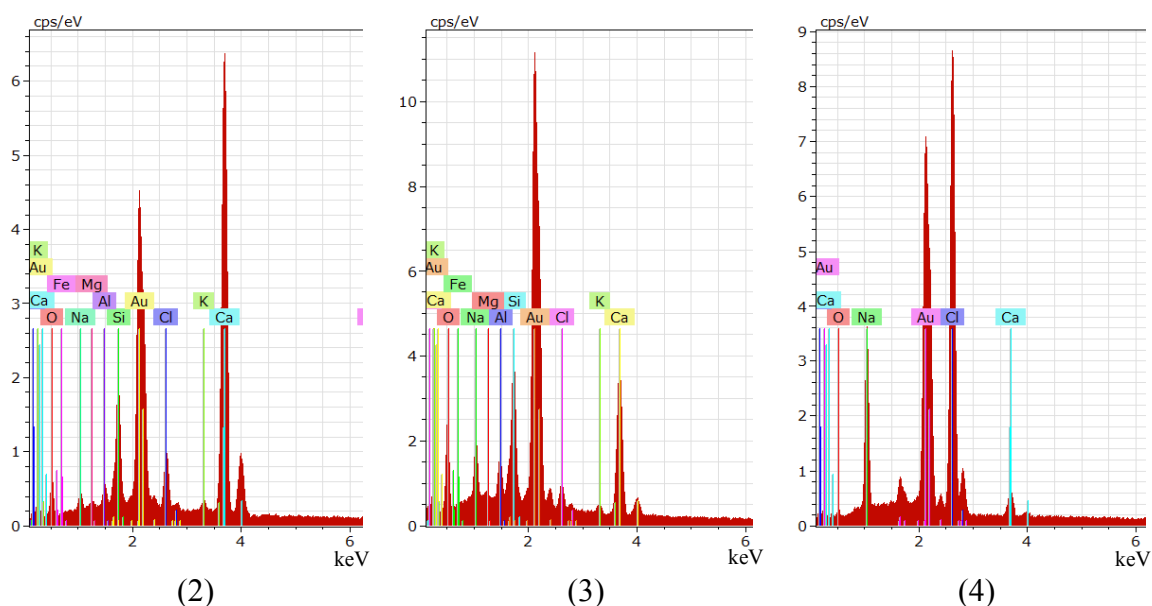
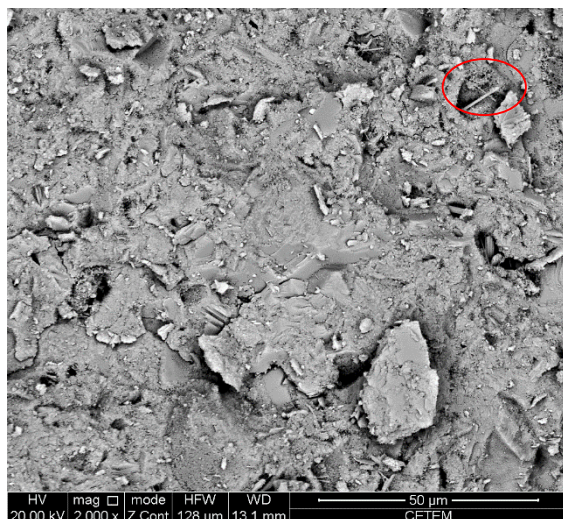
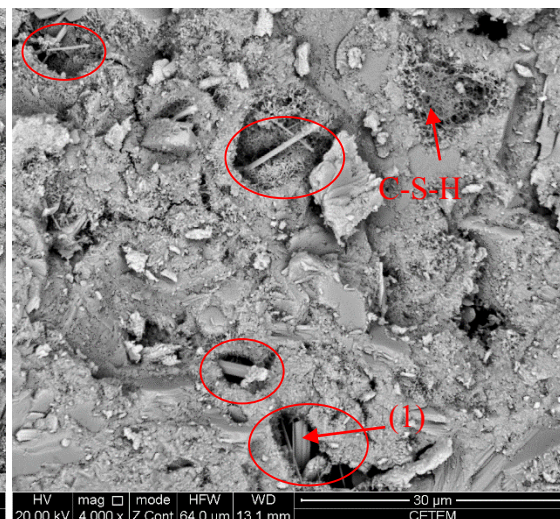


Figura 5.53: Micrografia da superfície fraturada das pastas com 0% de sal (a) e (b), 15% NaCl (c) e (d) e 36% de NaCl (e) com 7 dias de cura a 60 °C e espectros de EDS dos pontos indicados.

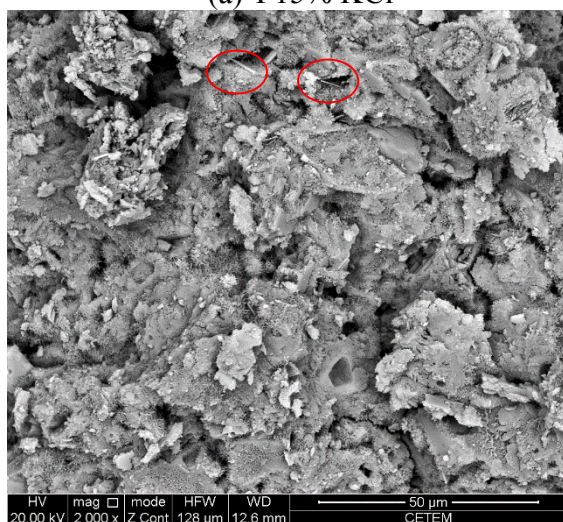
Nas pastas com adição de 15% de KCl (Figura 5.54 a e b) foi observada uma estrutura fibrilar atribuída ao C-S-H similar à identificada nas pastas sem adição de sal e com adição de NaCl. Além disso, nas pastas com adição de KCl (Figura 5.54 a, b e c) foi notada a presença de agulhas similares à singenita (ROBLER, EBERHARDT, *et al.*, 2008) e com composição química predominante de cálcio e potássio, como pode ser observada em seu espectro de EDS. O enxofre não foi visualizado no espectro obtido por EDS pois seu pico é ocultado pelo pico do ouro, utilizado para recobrimento da amostra.



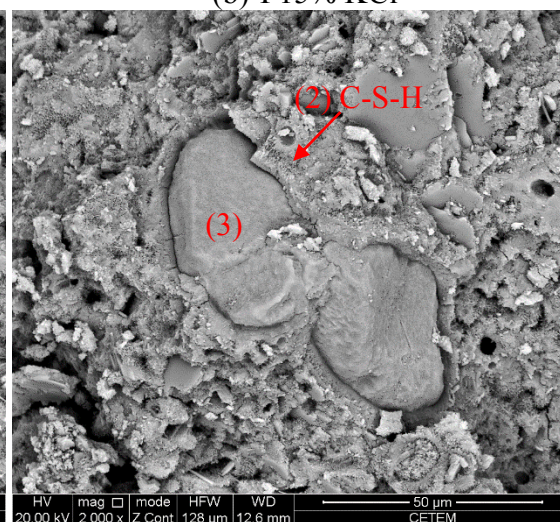
(a) P15% KCl



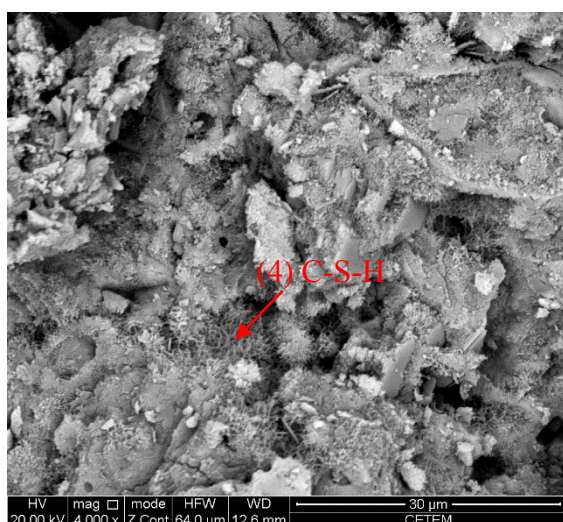
(b) P15% KCl



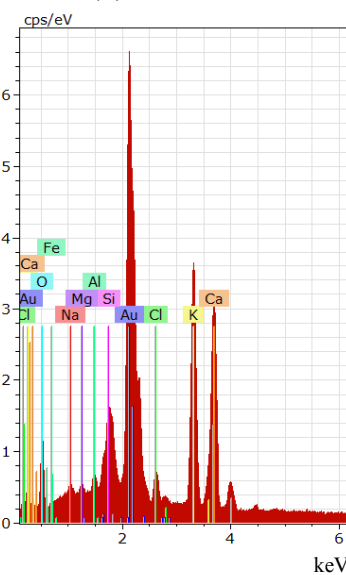
(c) P34% KCl



(d) P 34% KCl



(e) P34% KCl



(1)

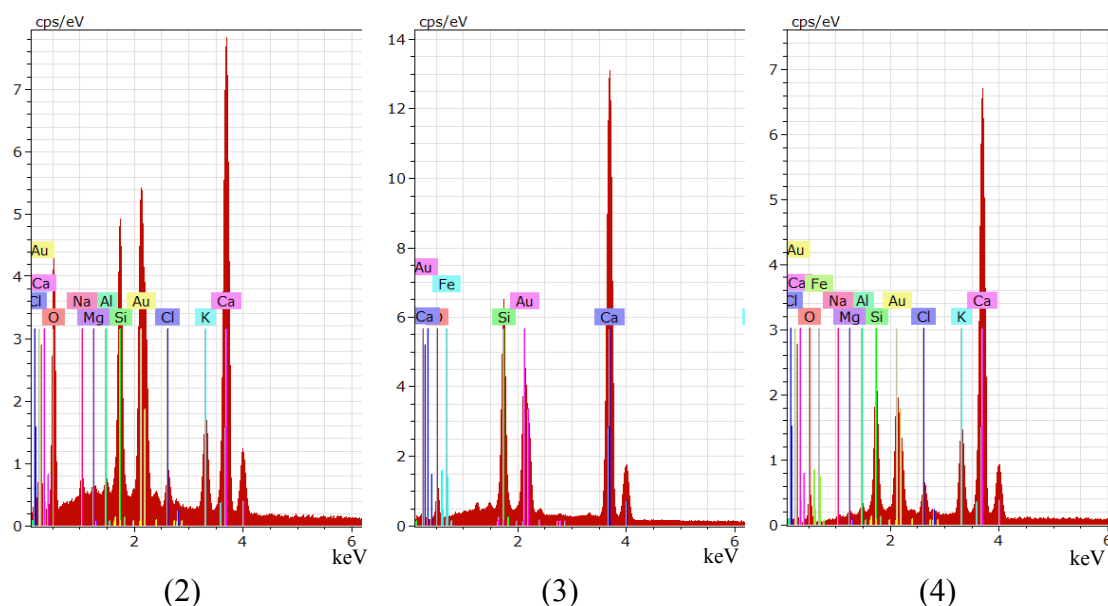
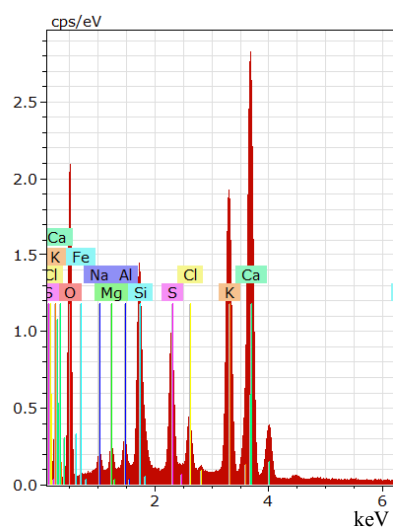
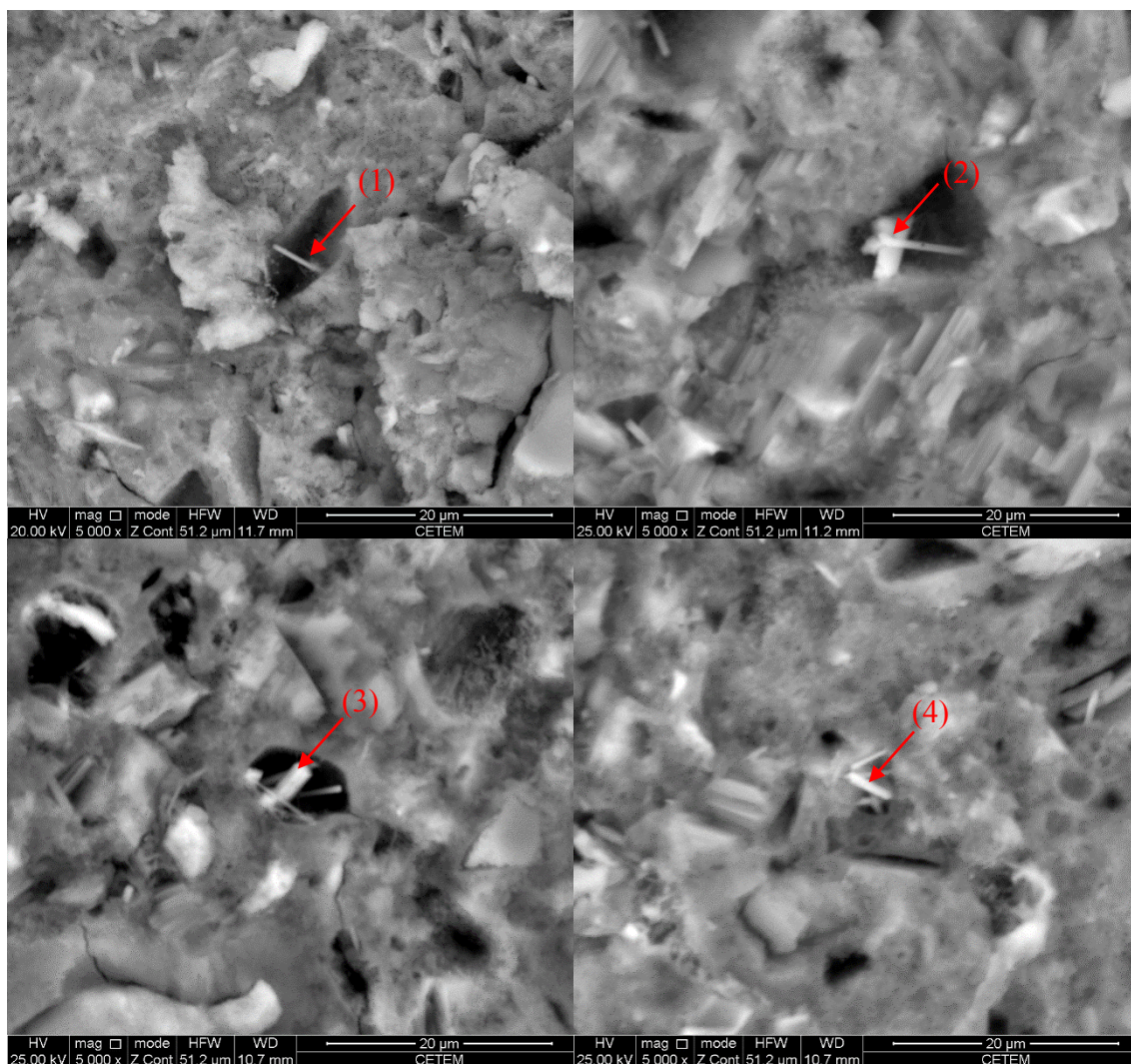


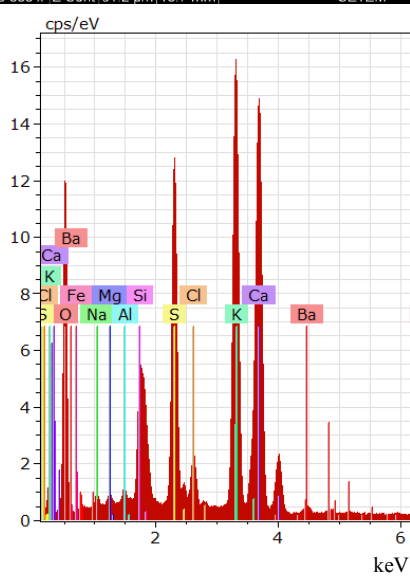
Figura 5.54: Micrografia da superfície fraturada das pastas com 15% de KCl (a) e (b) e 34% KCl (c), (d) e (e) com 7 dias de cura a 60 °C e espectros de EDS dos pontos indicados.

Na tentativa de identificar as agulhas presentes nas pastas com KCl novas micrografias foram realizadas com as amostras recobertas por carbono. As micrografias são apresentadas na Figura 5.55. Os espectros indicaram que os principais elementos químicos presentes nas agulhas foram cálcio, potássio, enxofre, oxigênio e silício.

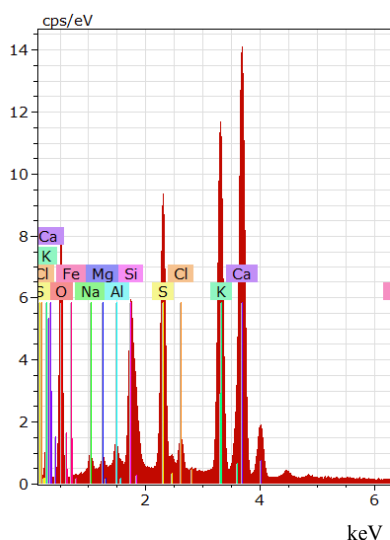
Apesar de haver indicações da formação da singenita $[K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O]$, devido as modificações nas propriedades reológicas e nos resultados de calorimetria isotérmica, as micrografias não foram conclusivas.



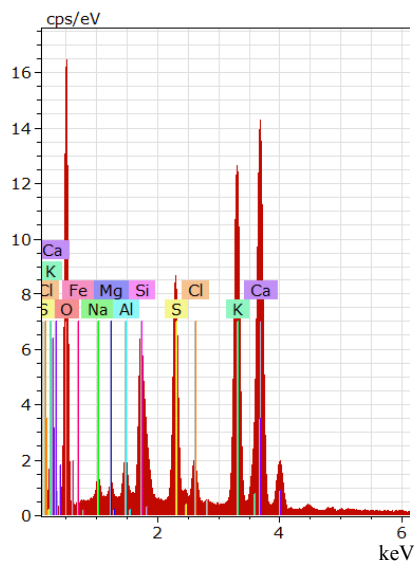
(1)



(2)



(3)



(4)

Figura 5.55: Micrografias das pastas com 15% de KCl curadas por 7 dias evidenciando as agulhas formados e espectros de EDS das agulhas.

A Figura 5.56 apresenta a os difratogramas de raios X das pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b), além da pasta sem adição de sal e do cimento anidro, para as pastas curadas por 7 dias a 60 °C. Todas as pastas apresentaram picos das principais fases do cimento (C_3S , C_2S e C_4AF) e do CH. Picos referentes ao NaCl e KCl foram detectados para as pastas com adição de NaCl e KCl, respectivamente, para teores de adição a partir de 20%. Assim como nas curvas DTG, o sal de Friedel foi detectado nas pastas com mais de 10% de adição de sal. Os minerais detectados nos difratogramas mostram concordância com os produtos identificados nas curvas DTG. Apesar GLASSER, KINDNESS e STRONACH (1999) e MESBAH, CAU-DIT-COUMES, *et al.* (2012) sugerirem que a hidratação do cimento na presença de cloretos também pode formar o sal de Kuzel além do sal de Friedel, este composto não foi identificado nas difrações de raios X.

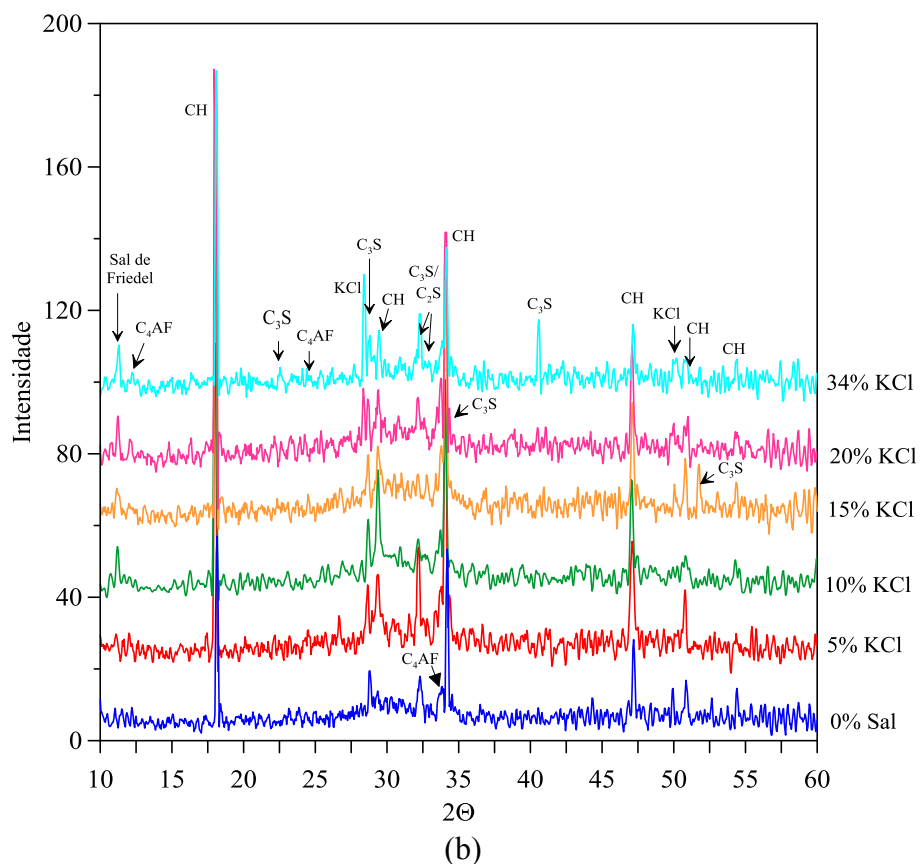
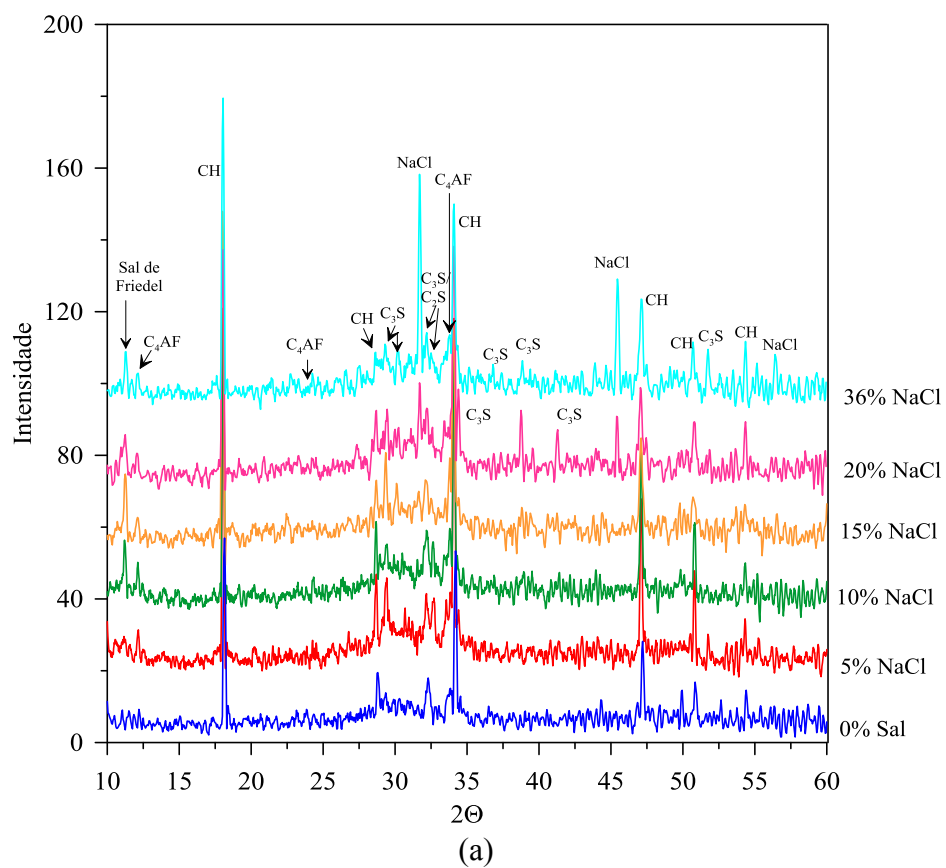


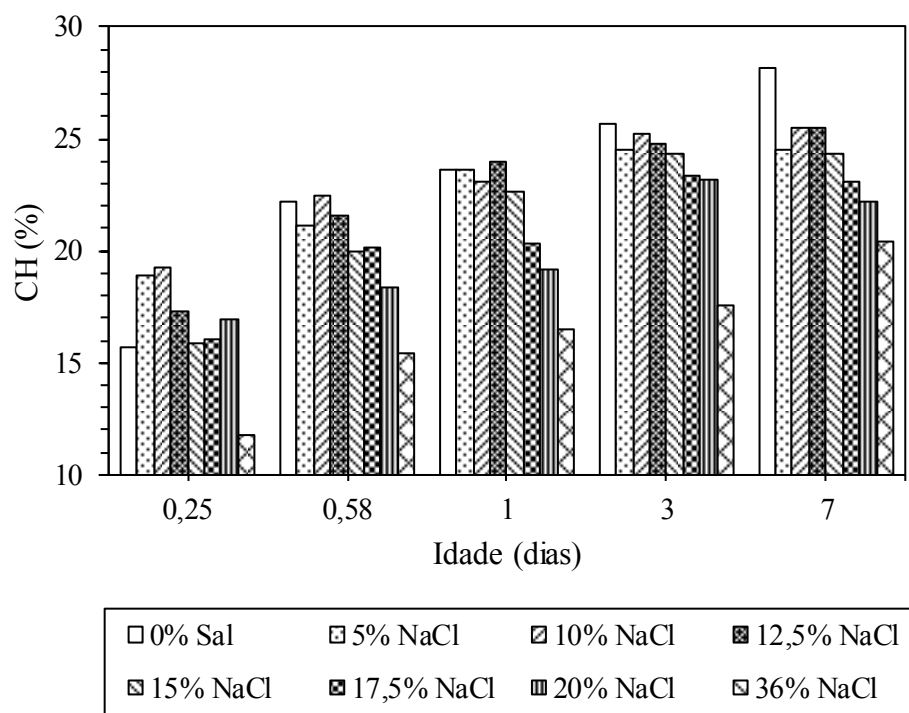
Figura 5.56: Difratrogramas de raios X das pastas com adição de 0% de sal, (a) NaCl e (b) KCl curadas por 7 dias na temperatura de 60 °C.

É importante enfatizar que para as técnicas e condições de ensaio adotados, não foi verificada a formação de produtos devido a interação do íon Na^+ com o cimento. O mesmo foi reportado por BARBERON, BAROGHEL-BOUNY, *et al.* (2005). De acordo com SUZUKI, NISHIKAWA, *et al.* (1986) e RAMACHANDRAN (1995) os íons Na^+ são parcialmente adsorvidos na superfície do C-S-H. No caso dos íons K^+ , há uma forte indicação da formação de singenita, no entanto sua detecção por difratometria de raios X é difícil em pastas de cimento, pois seu espectro é sobreposto ao do cimento não hidratado (KLOPPROGGE, DING, *et al.*, 2004; ROBLER, EBERHARDT, *et al.*, 2008).

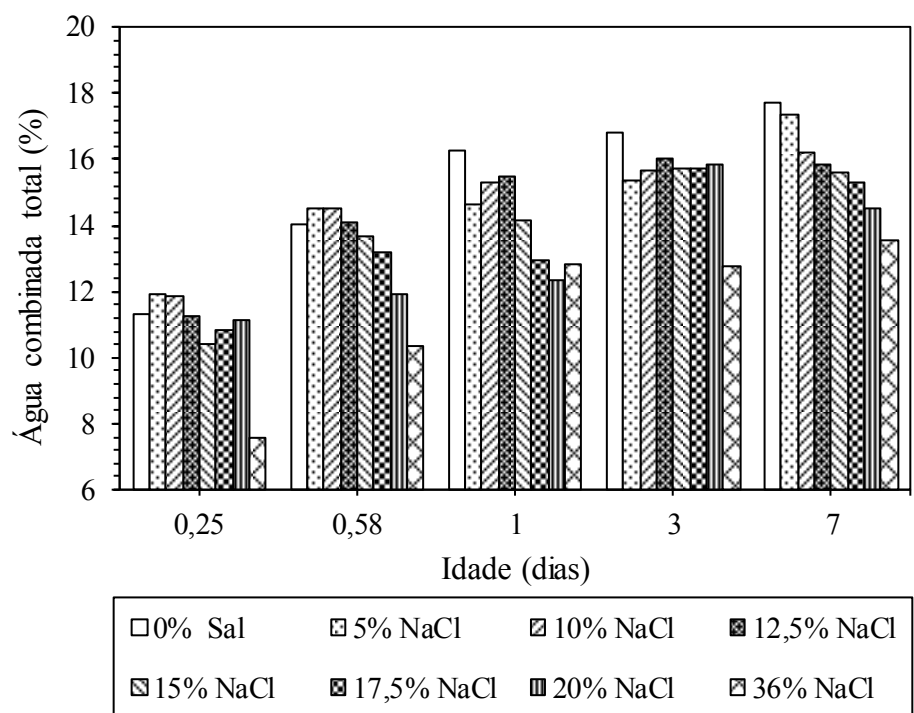
Como visto nos resultados de calorimetria isotérmica, diferentes teores e tipo de sal podem acelerar, ter efeito neutro, ou retardar as reações de hidratação. A Figura 5.57 apresenta a quantidade de CH e água combinada total quantificados a partir das curvas de termogravimetria para as pastas com adição de NaCl.

Para 0,25 d de cura, as pastas com 5%, 10% e 12,5% de NaCl apresentaram as maiores quantidades de CH. As pastas com 0%, 15%, 17,5% e 20% de NaCl apresentaram quantidades similares de CH. Para 0,58 d de cura, somente a pasta com 10% de NaCl apresentou uma quantidade de CH maior que a pasta sem adição de sal. Após 1 d de cura, as pastas com NaCl apresentaram uma redução no teor de CH à medida que a quantidade de NaCl aumentou. A pasta com 36% de NaCl apresentou a menor quantidade de CH para todas as idades avaliadas. Estes resultados estão de acordo com os observados por ZHOU, LIN, *et al.* (1996), onde a desaceleração das reações de hidratação é atribuída à blindagem mecânica ocasionada pela precipitação do sal em torno do grão de cimento.

A evolução na quantidade de CH seguiu a mesma tendência observada para a evolução do calor acumulado obtido na temperatura de 60 °C (Figura 5.37). Vale ressaltar que as diferenças observadas - como por exemplo com 0,58 d (14 h) de cura a pasta com 20% de NaCl apresentava uma quantidade de calor acumulado praticamente igual à pasta sem adição de sal, no entanto a quantidade de CH foi menor - devido a condições de cura um pouco diferentes. Na calorimetria isotérmica a pasta foi mantida a 60 °C a partir de 5 min depois do contato da água com o cimento. Já na termoanálise, adicionado ao período de cura na temperatura de 60 °C, ainda houve o tempo de moldagem, aquecimento, resfriamento e desmoldagem e preparo da amostra. Logo na termoanálise, para o mesmo tempo de cura à 60°C, as pastas tinham um período maior de hidratação. Além disso a representatividade do ensaio de análise térmica foi menor, pois a quantidade de amostra utilizada foi menor (10 mg) que o ensaio de calorimetria isotérmica (5 g).



(a)



(b)

Figura 5.57: Conteúdo de CH (a) e água total combinada total (b) para as pastas com adição de NaCl.

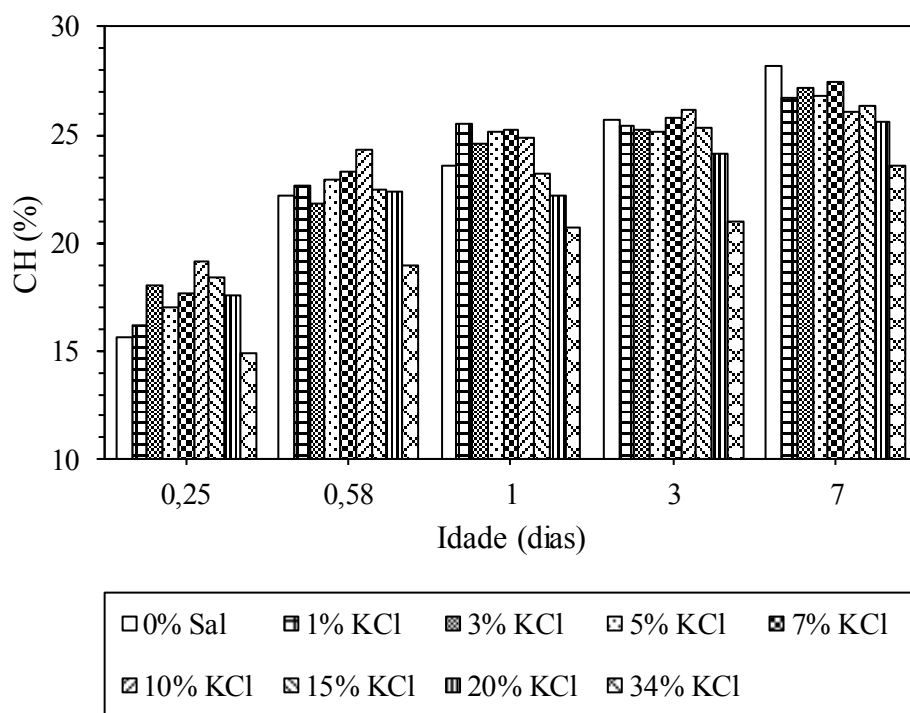
Para evolução da água total combinada com o tempo, foi observado um comportamento similar ao da evolução do CH. Isto aconteceu pois as reações de hidratação foram controladas majoritariamente pela hidratação dos silicatos, como foi observado nas curvas de calorimetria isotérmica.

A Figura 5.58 apresenta a evolução com o tempo do conteúdo de CH (a) e a água total combinada (b) obtidas a partir das curvas de termogravimetria para as pastas contendo KCl. Neste caso, para 0,25 d as pastas com 1% a 20% de adição de KCl apresentaram mais CH que a pasta sem adição de sal. A partir de 0,58 d, as pastas com adição de até 20% de KCl apresentaram aproximadamente a mesma quantidade de CH que a pasta sem adição de sal (variação máxima de 5%). Para todas as idades avaliadas, a pasta saturada em KCl apresentou menos CH que a pasta sem adição de sal. Estes valores seguiram a mesma tendência observada para as curvas de calor acumulado apresentadas na Figura 5.36, onde as pastas com adição até 20% de KCl liberaram mais calor nas primeiras horas de cura. A mesma consideração sobre o tempo de cura feita considerando as pastas com NaCl deve ser estendida para as pastas com adição de KCl. Além disso, como verificado para adição de NaCl, a água total combinada seguiu a mesma tendência observada para a quantidade de CH.

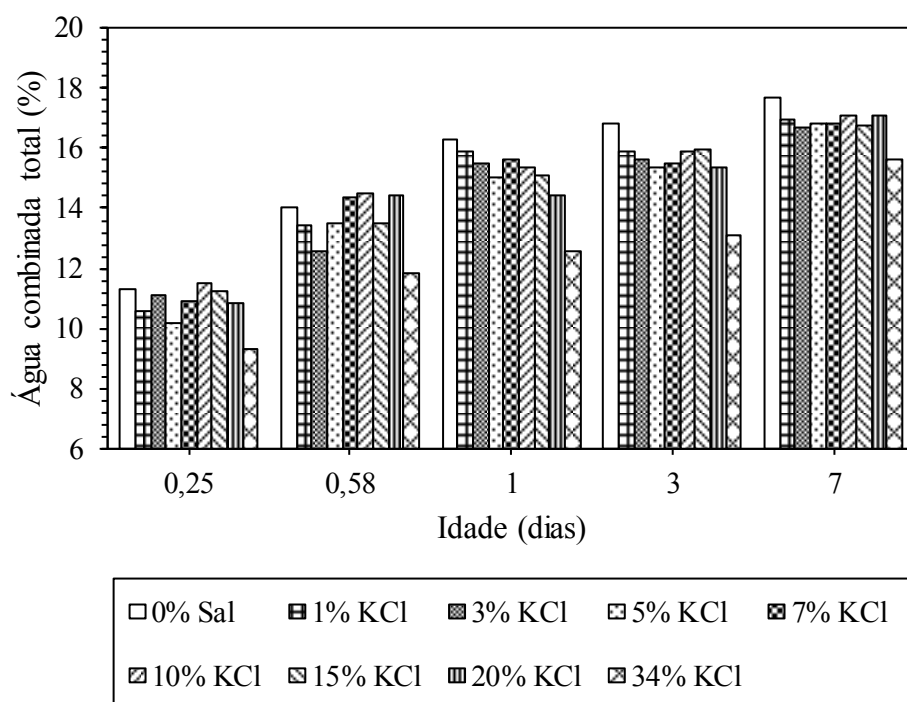
A quantidade de NaCl e KCl presentes nas pastas também foram calculadas a partir da perda de massa na curva TGA. Os resultados obtidos foram correlacionados com a quantidade de sal dosada, como pode ser visto na Figura 5.59.

Comparando a quantidade de sal calculado a partir da curva DTG com a quantidade dosada, as pastas endurecidas apresentaram uma quantidade de sal um pouco mais baixa que a adicionada a mistura. O mesmo foi verificado por ZHOU, LIN, *et al.* (1996) que estudou pastas de cimento com adição de NaCl.

Quanto ao CaCO_3 , as pastas apresentaram aproximadamente $(4 \pm 1)\%$, no entanto esta quantidade pode ser considerada baixa e inevitável.

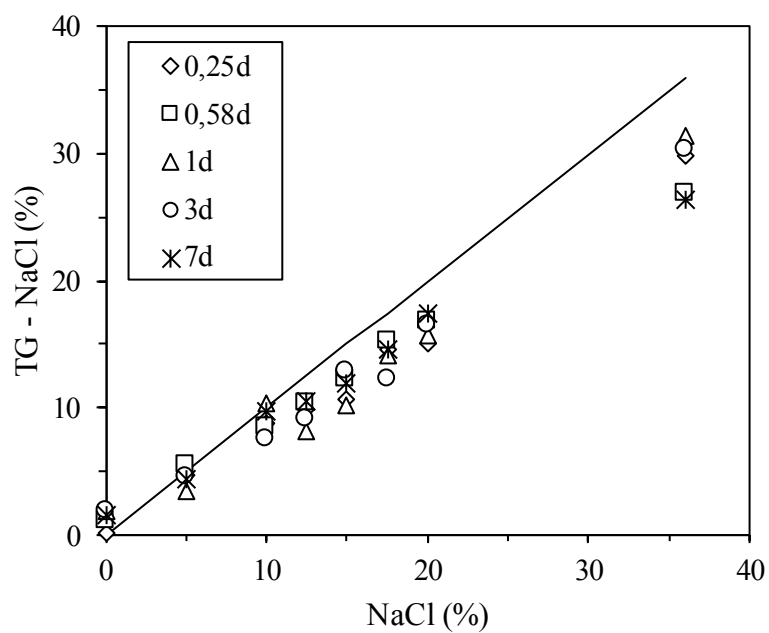


(a)

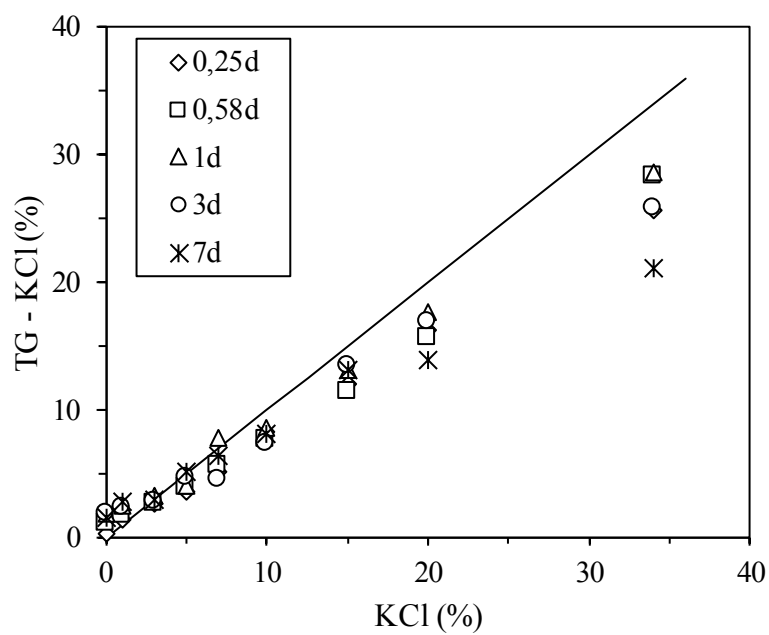


(b)

Figura 5.58: Evolução no conteúdo de CH (a) e água combinada total (b) com o tempo para as pastas com adição de KCl



(a)



(a)

Figura 5.59: Correlação entre a quantidade de sal calculada a partir da curva DTG e a quantidade dosada para as pastas com adição de NaCl (a) e KCl (b).

5.3.4 Evolução das propriedades mecânicas

As curvas típicas tensão *versus* deformações para as pastas com adição 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 20% e 36% de NaCl curadas por 0,25, 0,58, 1, 3 e 7 dias a 60 °C, obtidas no ensaio de compressão uniaxial, são apresentadas na Figura 5.60. Foi observado que a adição de NaCl promoveu alterações nas curvas tensão *versus* deformações tanto em função do teor de sal, quando em função da idade. O tipo e a superfície de fratura das pastas com adição de NaCl não foram diferentes da pasta sem adição de sal. A Tabela 5.16 apresenta os valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico (ϵ) e módulo de elasticidade (E), obtidos a partir das curvas tensão deformações, com seus respectivos coeficientes de variação (CV).

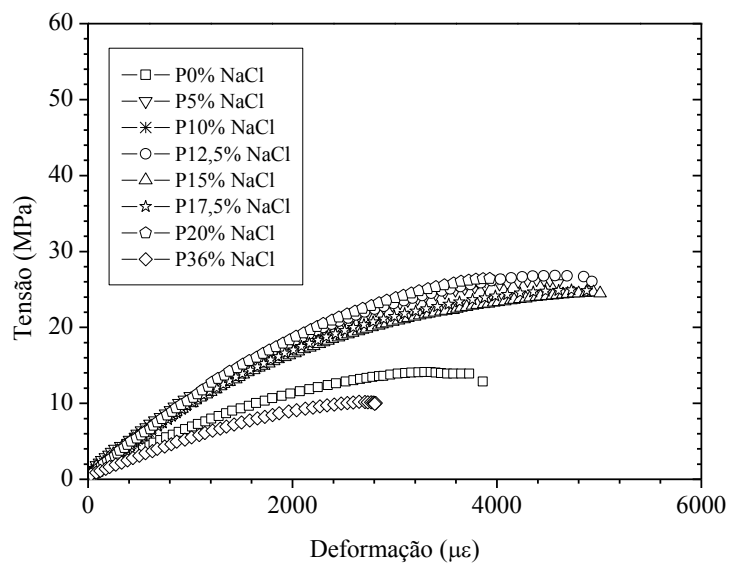
A Figura 5.61 apresenta a evolução da resistência à compressão para os diferentes teores de adição de NaCl em função do tempo de cura. Para 0,25 e 0,58 d de cura, as pastas com 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% e 20% de NaCl não apresentaram, entre si, diferenças significativas nos valores de resistência à compressão uniaxial e apresentaram resistências significativamente maiores que a pasta sem adição de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 d de cura, as pastas com 5%, 10%, 12,5% e 15% de NaCl não apresentaram, entre si, diferenças significativas nos valores de resistência à compressão uniaxial e apresentaram resistências significativamente maiores que a pasta sem adição de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). Para 1 dia de cura, as pastas com adição de até 15% de NaCl não apresentaram diferenças significativas nos valores de resistência à compressão em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Já as pastas com 17,5%, e 20% de NaCl não apresentaram resistências significativamente inferiores as pastas com até 15% de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$).

Entre 0,25 e 0,58 dia de cura, as pastas com adição de até 20% de NaCl apresentaram uma quantidade maior de calor acumulado (Figura 5.37a) e uma maior quantidade de CH (Figura 5.57a), ambos os efeitos devido à aceleração das reações de hidratação promovidas pela adição do NaCl, o que consequentemente fez com que a resistência à compressão fosse aumentada.

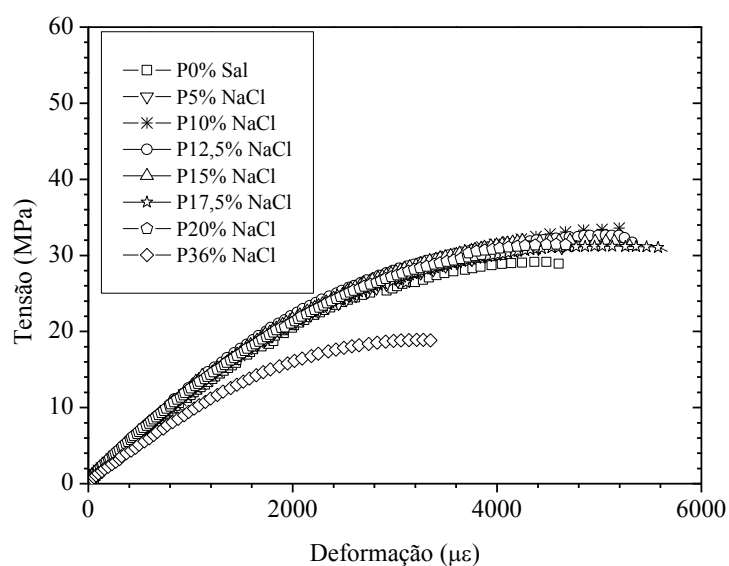
Tabela 5.16: Valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E) para as pastas com adição de 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, e 20% de NaCl curadas por diferentes idades, com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Teor de NaCl	Idade (dias)	f_c - CV (MPa) - (%)	ϵ - CV ($\mu\epsilon$) - (%)	E - CV (GPa) - (%)
0%	0,25	15,09 (4,96)	3302,85 (4,01)	7,17 (3,56)
	0,58	29,16 (2,81)	4039,18 (8,35)	10,69 (5,4)
	1	35,19 (3,98)	3999,88 (9,04)	11,56 (3,28)
	3	41,89 (4,21)	3630,88 (8,94)	14,42 (3,18)
	7	49,96 (3,34)	5049,13 (8,21)	14,37 (2,9)
5%	0,25	25,63 (4,9)	4700,53 (12,73)	10,44 (1,02)
	0,58	32,18 (6,83)	4518,53 (5,81)	12,43 (,28)
	1	35,82 (4,59)	3843,88 (5,33)	13,02 (,11)
	3	40,58 (3,55)	4310,40 (14,67)	13,69 (,8)
	7	46,53 (1,56)	4452,87 (2,23)	14,79 (,52)
10%	0,25	25,43 (4,41)	4046,41 (5,86)	9,97 (1,68)
	0,58	32,95 (1,91)	3835,38 (10,39)	12,04 (2,32)
	1	35,18 (1,63)	4615,93 (2,99)	12,55 (2,72)
	3	40,05 (6,14)	4823,94 (7,95)	13,09 (4,11)
	7	45,27 (1,92)	4454,96 (7,25)	14,10 (5,91)
12,5%	0,25	25,71 (3,98)	4208,81 (19,25)	9,63 (5,73)
	0,58	32,96 (8,58)	4907,47 (5,06)	12,13 (5,43)
	1	35,29 (1,56)	4295,95 (2,26)	12,30 (2,78)
	3	41,27 (5,)	4202,58 (5,)	14,17 (3,69)
	7	43,28 (6,28)	4543,75 (9,59)	14,01 (2,51)
15%	0,25	24,46 (1,93)	5392,96 (7,55)	9,08 (2,04)
	0,58	32,63 (2,65)	4610,61 (11,42)	11,95 (1,59)
	1	34,96 (5,32)	4877,09 (14,2)	13,07 (2,57)
	3	39,66 (4,59)	4314,05 (7,61)	13,91 (1,47)
	7	42,63 (2,05)	5047,18 (5,79)	13,65 (,98)
17,5%	0,25	23,79 (4,84)	4602,14 (13,58)	9,35 (4,91)
	0,58	30,90 (13,36)	5043,63 (24,66)	12,08 (4,08)
	1	31,49 (6,99)	3930,34 (10,58)	12,64 (6,84)
	3	36,86 (5,52)	4110,30 (8,6)	13,39 (2,85)
	7	41,28 (1,95)	4828,08 (5,37)	13,40 (2,14)
20%	0,25	25,91 (2,76)	3908,58 (7,59)	10,47 (3,61)
	0,58	30,84 (2,57)	3999,36 (13,)	12,24 (2,5)
	1	32,31 (1,78)	4223,88 (4,95)	12,08 (4,27)
	3	34,83 (2,65)	3776,91 (1,94)	12,78 (4,83)
	7	37,19 (1,41)	3768,31 (1,82)	13,97 (6,27)

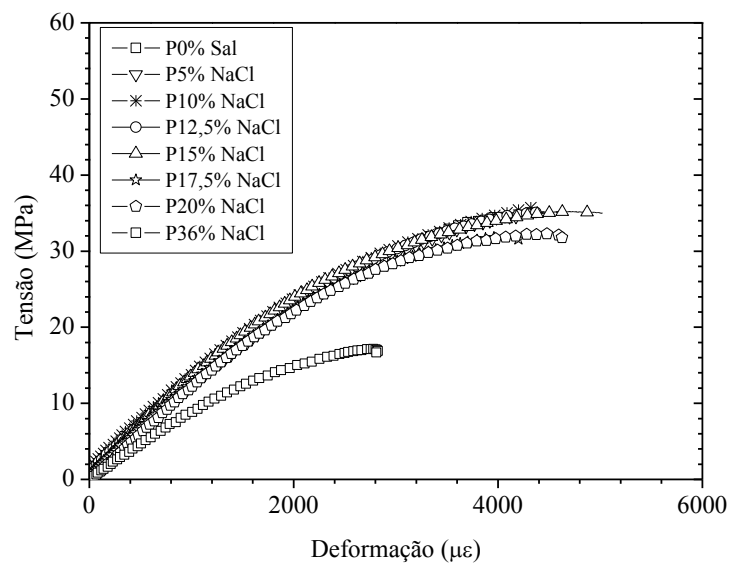
Teor de NaCl	Idade (dias)	fc - CV (MPa) - (%)	ε - CV ($\mu\varepsilon$) - (%)	E - CV (GPa) - (%)
36%	0,25	10,27 (6,37)	2638,94 (9,05)	5,74 (10,86)
	0,58	18,05 (4,41)	3012,87 (7,39)	9,05 (3,39)
	1	17,42 (4,82)	3074,63 (12,37)	8,75 (3,62)
	3	21,03 (5,6)	3430,08 (10,74)	9,80 (6,31)
	7	24,26 (6,25)	3049,56 (8,79)	11,76 (2,54)



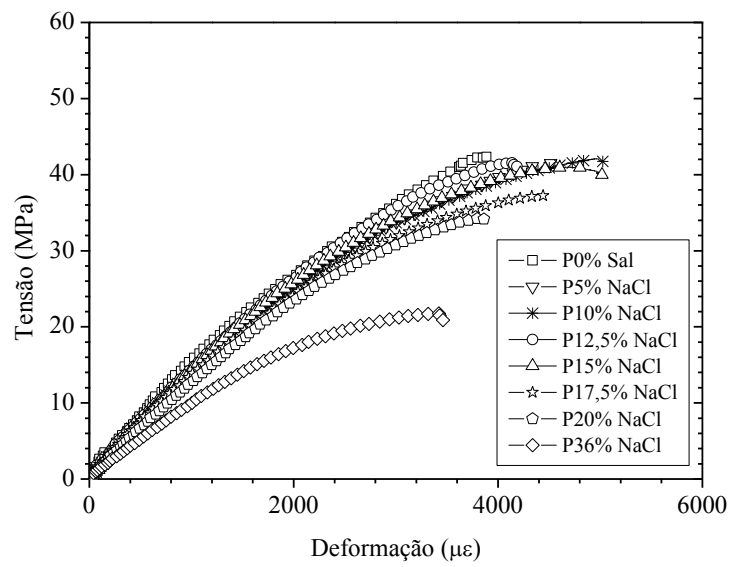
(a) 0,25 dia



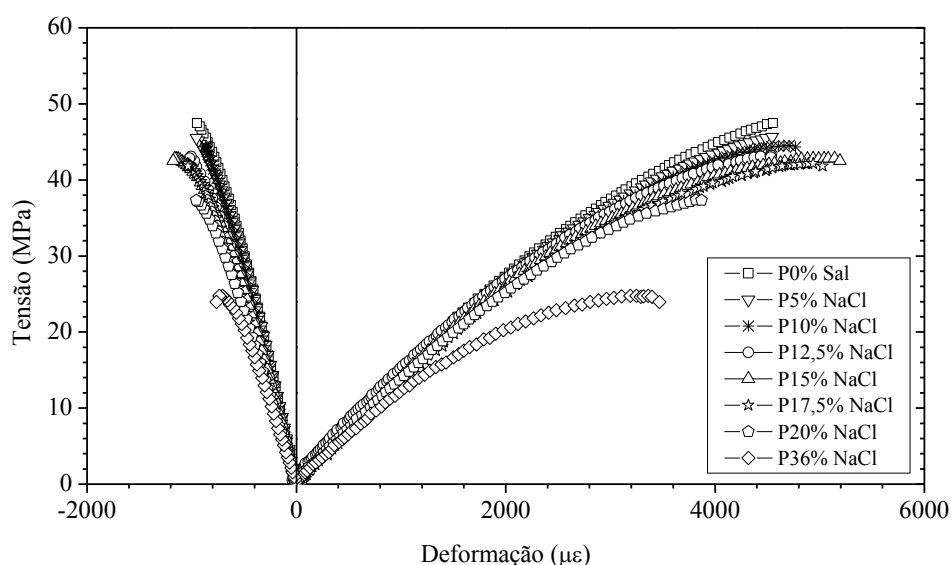
(b) 0,54 dia



(c) 1 dia



(d) 3 dias



(e) 7 dias

Figura 5.60: Curvas típicas tensão *versus* deformação das pastas com adição de 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% de NaCl curadas por 0,25 d (a), 0,58 d (b), 1 d (c), 3 d (d), e 7 d (e) na temperatura de 60 °C.

Com 3 dias de cura as pastas com adição de até 15% de NaCl não exibiram diferenças significativas nos valores de resistência à compressão em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). As pastas com 17,5% e 20% de NaCl apresentaram resistência significativamente inferior às pastas sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 7 dias de cura, as pastas com 10% a 36% de NaCl apresentaram resistência à compressão significativamente inferiores à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Em todas as idades avaliadas, a pasta com 36% de NaCl apresentou resistência à compressão uniaxial significativamente inferior ao das pastas com adição de NaCl e ao da pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$).

Para 3 e 7 dias de cura e para a pasta com 36% de NaCl, a redução na resistência à compressão ocorreu devido a um conjunto de fatores, tais como: menor quantidade de produtos hidratados, como pode ser observado na (Figura 5.57) e menor quantidade de calor acumulado (Figura 5.37). No entanto, não se pode descartar a possibilidade de cristalização de sal nos poros, também ter contribuído para a redução da resistência.

O aumento na dispersão da pasta no estado fluido, a menor quantidade de produtos hidratados formados e o menor valor de resistência à compressão aos 3 e 7 dias de cura com o aumento do teor de NaCl, estão de acordo com a hipótese levantada por CHEUNG,

JEKNAVORIAN, *et al.* (2011) de que quando o período de indução é aumentado, provavelmente algum retardo nas reações de hidratação existirá, mesmo que a taxa de reação no período de aceleração seja aumentada.

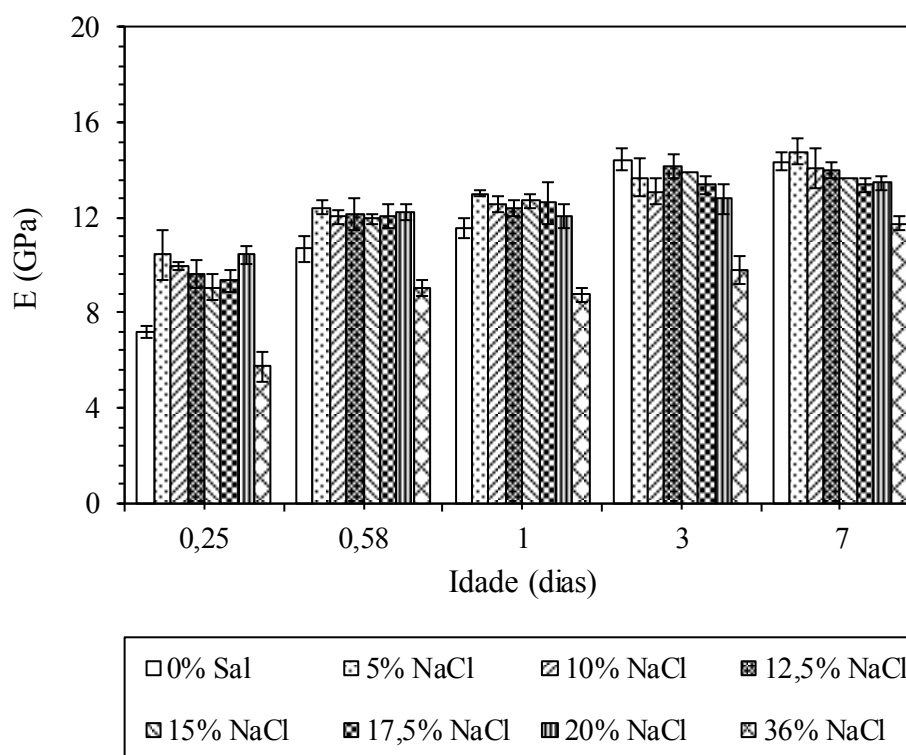


Figura 5.61: Evolução da resistência à compressão (f_c) com o tempo para as pastas com 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% de NaCl curadas a 60 °C.

A hipótese levantada por ZHOU, LIN, *et al.* (1996) de que a menor quantidade de produtos hidratados se deu, provavelmente, devido à blindagem mecânica proporcionada pela precipitação do sal em torno do grão de cimento é bastante coerente. Inicialmente, os íons Na^+ foram adsorvidos pelos grupos silanol na superfície do grão de cimento ($-\text{Si}-\text{OH}-\text{Na}^+$), isso aumentou a dispersão dos grãos. Com o consumo da água nas reações de hidratação, a concentração do sal na solução aumentou e os íons Cl^- dispersos na solução ligaram-se com os íons Na^+ , que estava na superfície do cimento, precipitando o NaCl no mesmo local.

Além disso, parte dos íons Na^+ e Cl^- que estavam dispersos na solução pode precipita nos poros, como foi observado nas microscopias apresentadas na **Erro! Fonte e referência não encontrada.** e também na superfície de fratura após os ensaios mecânicos (Figura 5.62). A cristalização de sais nos poros do material é bastante frequente quando existem íons em abundância. No entanto, se o poro for totalmente

preenchido pelos cristais pode haver um dano, caso a pressão produzida na parede do poro exceda a resistência mecânica do material (LUBELLI, VAN HESS e GROOT, 2006). Além disso, segundo SCHERER (2004), mesmo que a pressão de cristalização seja mais baixa que a resistência do material e não haja a fissuração, o poro sob pressão pode ser um ponto de concentração de tensão no material.

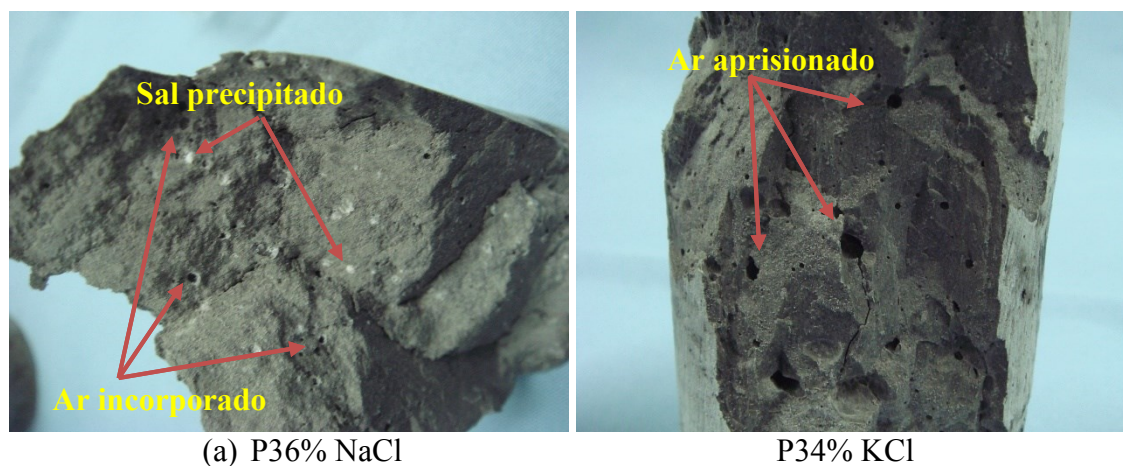


Figura 5.62: Detalhe do corpo de prova com adição de 36% de NaCl (a) e 34% de KCl curado por 7 dias, mostrando ar incorporado e precipitação de sal nos poros.

A Figura 5.63 apresenta a evolução da deformação de pico com o tempo para os diversos teores de NaCl estudados. Considerando a análise estatística (ANOVA, $p < 0,05$), para 0,25 d de cura as pastas com 5%, 15% e 17,5% de NaCl apresentaram os maiores valores de deformação de pico e a pasta com 36% de NaCl a menor deformação de pico. Para 0,58 d de cura a pasta com 17,5% de NaCl apresentou a maior deformação de pico e a pasta com 36% de adição de NaCl a menor (ANOVA, $p < 0,05$). Com 1 dia de cura a pasta com 15% e 36% de NaCl apresentaram os menores valores de deformação de pico (ANOVA, $p < 0,05$). Com 3 dias de cura não houve uma variação significativa na deformação de pico entre as pastas com adição de NaCl e a pasta sem adição, exceto para a pasta saturada (ANOVA, $p < 0,05$). Para 7 dias de cura a pasta com 20% e 36% de de NaCl apresentaram uma redução significativa na deformação de pico em relação à pasta sem adição de sal. (ANOVA, $p < 0,05$)

Considerando a análise estatística, nas primeiras idades (0,25, 0,58 e 1d) houve uma grande variação na deformação de pico para os vários teores de sal adicionado. Para 3 e 7 dias observou-se uma tendência na redução da deformação de pico com a redução da resistência.

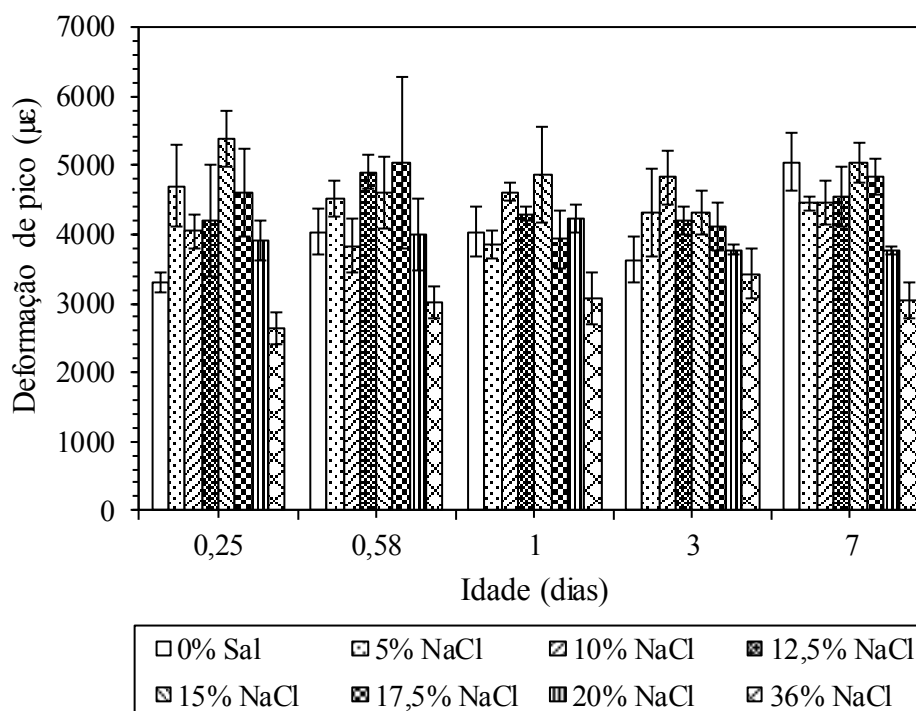


Figura 5.63: Evolução da deformação de pico de com o tempo para as pastas com 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% de NaCl curadas a 60 °C.

A evolução do módulo de elasticidade (E) com o tempo para os diversos teores de NaCl estudados é apresentado na Figura 5.64. As pastas com 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% e 20% de NaCl não apresentaram diferenças significativas entre si, para 0,25 e 0,58 d de cura no módulo de elasticidade (ANOVA, $p < 0,05$). Além disso, estes valores foram significativamente maiores que a pasta sem adição de sal e a pasta com adição de 36% de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). Para 1 dia de cura, a pasta com 5% de NaCl apresentou o módulo de elasticidade significativamente superior à pasta sem adição de sal. As pastas com adição de 10%, 12,5%, 15%, 17,5% e 20% não apresentaram diferenças significativas no módulo de elasticidade, em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Com 3 dias de cura, o módulo de elasticidade não apresentou uma variação significativa para as pastas com até 17,5% de adição de NaCl. Nesta idade, o módulo da pasta com 20% de NaCl foi significativamente inferior ao da pasta sem adição de sal. Aos 7 dias de cura, não houve diferenças significativas em relação ao módulo de elasticidade para as pastas com até 15 % de adição de NaCl. Entre 17,5% e 20% de NaCl, não houve variação significativa nos valores de módulo, no entanto o módulo foi significativamente menor ao das pastas com 0% até 15% de NaCl. Os valores de módulo de elasticidade

apresentados pela pasta com adição de 36% de NaCl foi significativamente menor ao das outras pastas para todas as idades avaliadas.

Nas primeiras idades, a aceleração das reações de hidratação promovida pela adição de NaCl aumentou o módulo de elasticidade, assim como aumentou a resistência à compressão. Já nas idades avançadas, as pastas que apresentaram uma redução significativa na resistência também apresentaram uma redução no módulo de elasticidade, só que em menor intensidade, devido a menor quantidade de produtos hidratados.

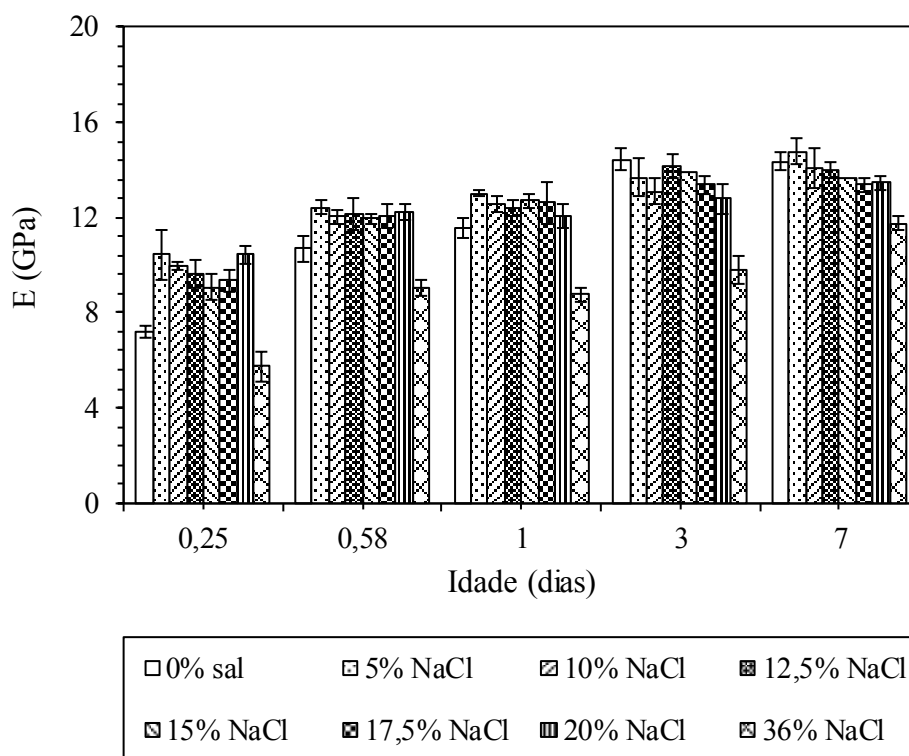


Figura 5.64: Evolução do módulo de elasticidade (E) com o tempo para as pastas com 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% de NaCl curadas a 60 °C.

Em relação ao coeficiente de Poisson, apresentados na Tabela 5.17, não foram observadas diferenças significativas entre as pastas com adição de NaCl e a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$).

Tabela 5.17: Valores médios do coeficiente de Poisson (ν) com seus respectivos coeficientes de variação (CV) para diferentes teores de adição de NaCl curada por 7 dias a 60 °C.

Teor de NaCl	0%	5%	10%	12,5%	15%	17,5%	20%	36%
ν	0,24	0,24	0,25	0,27	0,26	0,28	0,28	0,30
CV (%)	(7,68)	(3,94)	(5,12)	(4,43)	(5,57)	(6,29)	(1,31)	(6,77)

A Tabela 5.18 apresenta os valores médios de resistência à compressão diametral (f_t) das pastas com adição de 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% e 36% de NaCl nas diversas idades avaliadas com seus respectivos coeficientes de variação (CV), além da relação entre f_t e f_c . A Figura 5.65 apresenta a evolução de f_t com o tempo, para as pastas com adição de NaCl. Quanto à análise estatística dos resultados (ANOVA, $p < 0,05$), para 0,25 d de cura, as pastas com 5%, 10%, 12,5%, 17,5% e 20% de NaCl apresentaram um aumento significativo na resistência à tração por compressão diametral em relação à pasta sem adição de sal. Para 0,58 d de cura, não houve diferenças significativas nos valores de resistência à tração para as pastas com adição de até 15% de NaCl e a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 d de cura, a adição de 17,5% e 20% de NaCl proporcionou uma redução significativa na resistência à tração em relação às pastas com 0% e 5% de NaCl (ANOVA, $p < 0,05$). Com 1 e 3 dias de cura, as pastas com 10%, 12,5%, 15% e 20% tiveram sua resistência à tração significativamente menor que a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Aos 7 dias de cura, as pastas com até 20% de NaCl apresentaram valores de resistência à tração por compressão diametral significativamente inferiores aos da pasta sem adição de sal, sendo que quanto maior o teor de sal, menor a resistência (ANOVA, $p < 0,05$). A pasta com 36% de NaCl apresentou redução na resistência à tração por compressão diametral, em relação aos vários teores de adição de NaCl estudados e a pasta sem adição de sal, em todas as idades avaliadas (ANOVA, $p < 0,05$).

Observando a relação entre f_t e f_c na Tabela 5.18, notou-se que a resistência à tração apresentou uma pequena redução em relação à resistência à compressão com o aumento do teor de sal (relação em torno de 0,10 para a pasta sem adição de sal e 0,8 a partir de 12,5% de NaCl). Este fato dá indicações de que algum outro fenômeno, além da menor quantidade de produtos hidratados, está afetando a resistência à tração por compressão diametral. Uma hipótese levantada, é a do dano devido à cristalização do sal nos poros (tanto microfissuras ou pontos de concentração de tensão), que afetariam mais significativamente à resistência à tração. Logo, não pode ser descartada a possibilidade de que a cristalização de NaCl nos poros da pasta contribuíram para a redução na resistência à tração por compressão diametral.

Tabela 5.18: Valores médios de resistência à tração por compressão diametral (ft) para as pastas com adição de 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5% e 36% de NaCl na temperatura de 60 °C com os respectivos coeficientes de variação (CV) e a relação entre ft e fc.

Teor de NaCl	Idade (dias)	ft - CV (MPa) - (%)	fc/ft
0%	0,25	1,66 (10,30)	0,11
	0,58	3,04 (7,45)	0,10
	1	3,40 (11,71)	0,10
	3	4,06 (9,51)	0,10
	7	4,92 (9,82)	0,10
5%	0,25	2,74 (3,89)	0,11
	0,58	3,04 (13,56)	0,09
	1	3,36 (9,43)	0,09
	3	3,54 (4,43)	0,09
	7	4,01 (6,58)	0,09
10%	0,25	2,37 (11,06)	0,09
	0,58	2,60 (9,04)	0,08
	1	2,80 (11,32)	0,08
	3	3,42 (4,57)	0,09
	7	3,62 (7,29)	0,08
12,5%	0,25	2,19 (7,42)	0,09
	0,58	2,54 (12,83)	0,08
	1	2,76 (4,48)	0,08
	3	3,10 (2,28)	0,08
	7	3,47 (5,68)	0,08

Teor de NaCl	Idade (dias)	ft - CV (MPa) - (%)	fc/ft
15%	0,25	2,16 (7,54)	0,09
	0,58	2,58 (12,66)	0,08
	1	2,72 (4,56)	0,08
	3	3,02 (2,34)	0,08
	7	3,35 (5,88)	0,08
17,5%	0,25	2,01 (9,78)	0,08
	0,58	2,25 (9,01)	0,07
	1	-	-
	3	2,97 (10,84)	0,08
	7	3,05 (12,97)	0,07
20%	0,25	1,97 (13,29)	0,08
	0,58	2,45 (8,17)	0,08
	1	2,42 (6,91)	0,08
	3	2,59 (11,11)	0,07
	7	2,49 (6,51)	0,07
36%	0,25	0,92 (8,04)	0,09
	0,58	1,41 (7,05)	0,08
	1	1,51 (3,13)	0,09
	3	1,67 (5,20)	0,08
	7	1,94 (5,04)	0,08

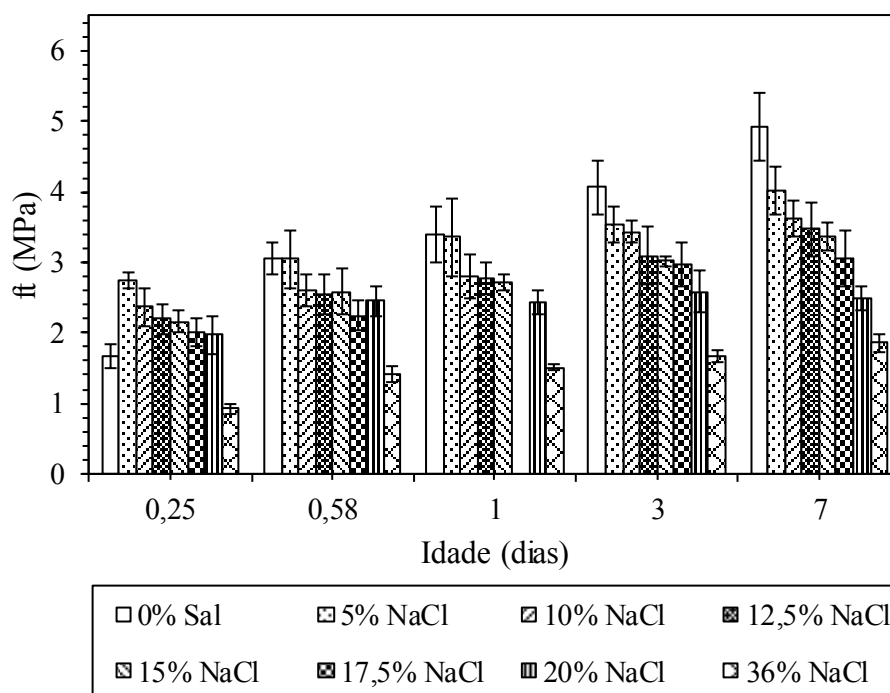
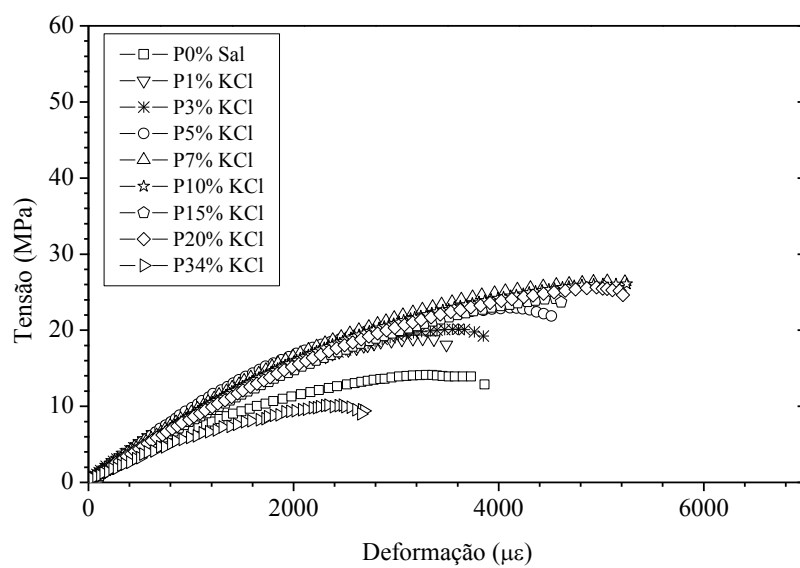
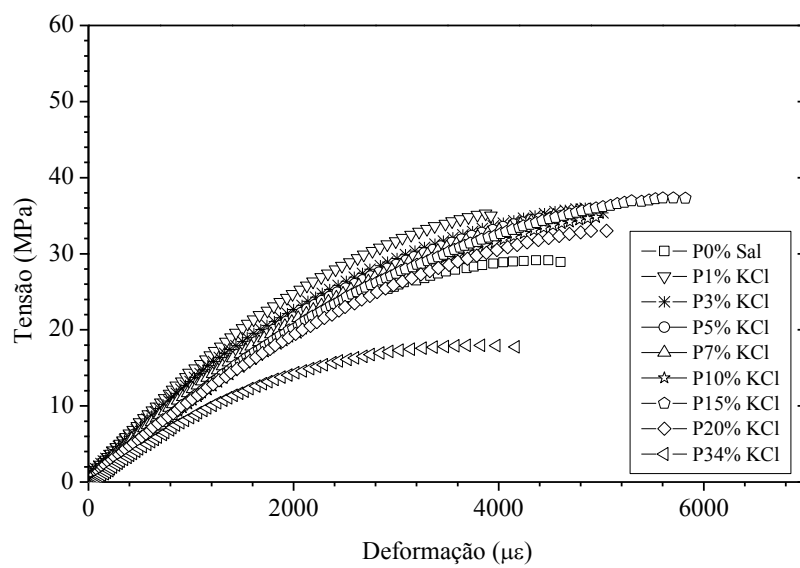


Figura 5.65: Evolução da tração por compressão diametral (f_t) com o tempo para as pastas com 0%, 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% de NaCl curadas a 60 °C.

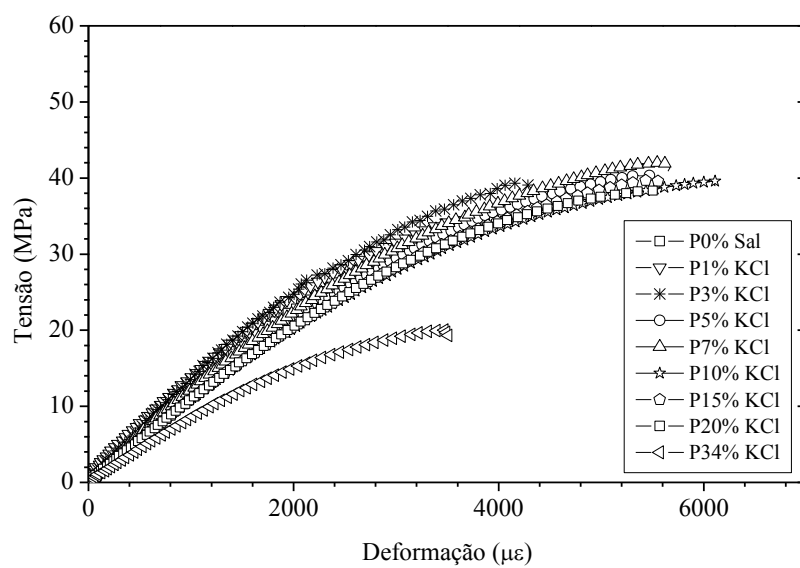
As curvas típicas tensão *versus* deformações para as pastas com adição 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 34% de KCl curadas por 0,25, 0,58, 1, 3 e 7 dias a 60 °C, obtidas no ensaio de compressão uniaxial, são apresentadas na Figura 5.66. Assim como para a adição de NaCl, a adição de KCl promoveu alterações nas curvas tensão *versus* deformações tanto em função do teor de sal, quando em função da idade. O tipo e a superfície de fratura das pastas com adição de KCl não foram diferentes da pasta sem adição de sal. A Tabela 5.19 apresenta os valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico (ϵ) e módulo de elasticidade (E), obtidos a partir das curvas tensão deformações, com seus respectivos coeficientes de variação (CV).



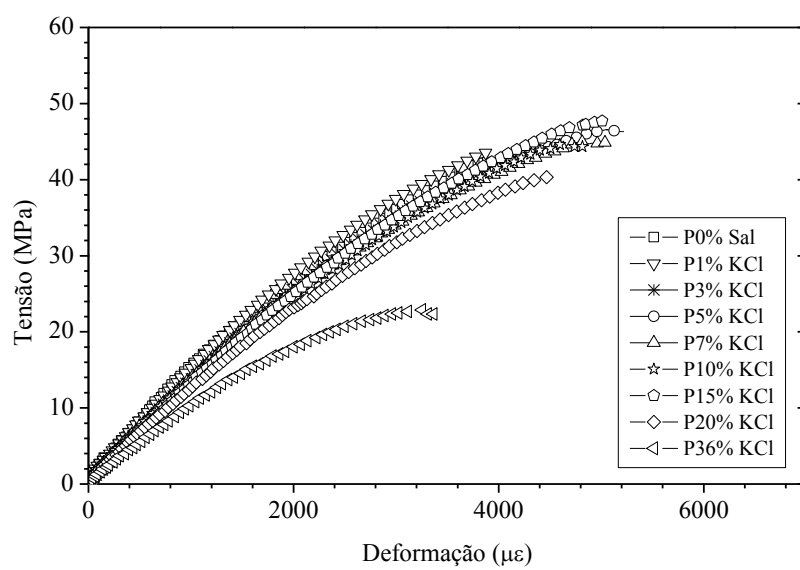
(a) 0,25 dia



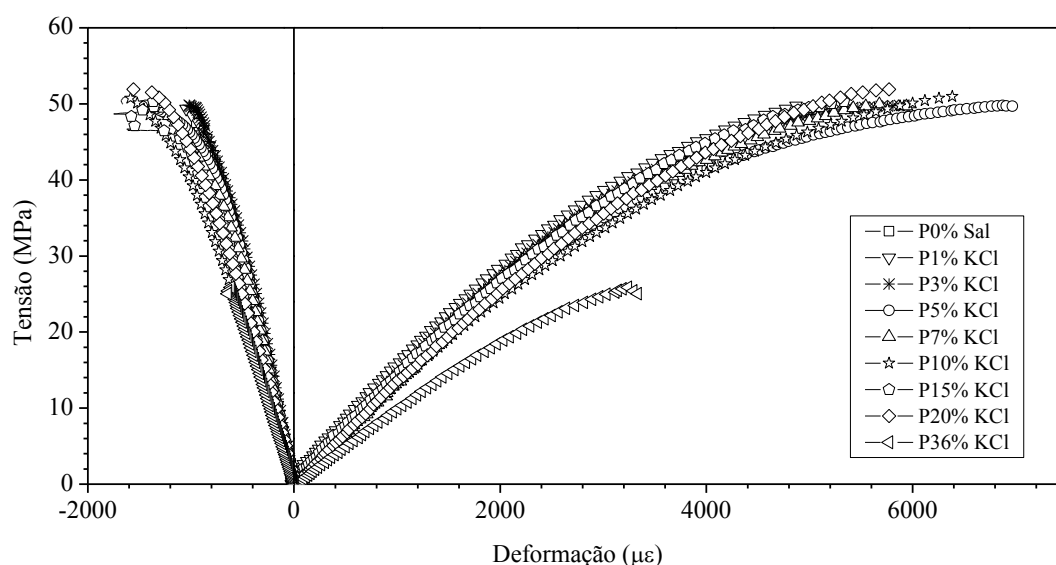
(b) 0,58 dia



(c) 1 dia



(d) 3 dias



(e) 7 dias

Figura 5.66: Curvas típicas tensão *versus* deformação da pasta com adição de 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 34% de KCl curadas por 0,25 d (a), 0,58 d (b), 1 d (c), 3 d (d), e 7 d (d) na temperatura de 60 °C.

Para 0,25 e 0,58 d de cura, as pastas com adição de 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15% e 20% de KCl apresentaram resistência significativamente maior que a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,25d de cura, a resistência máxima foi observada para as pastas com 7%, 10%, 15% e 20% de KCl (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 d de cura, a resistência máxima foi observada para as pastas com 7%, 10% e 15% de KCl (ANOVA, $p < 0,05$). Para 1 d de cura as pastas com adição de 5%, 7%, 10% de KCl apresentaram resistência à compressão superior à da pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 3 dias de cura, as pastas com 5% e 15% de KCl apresentaram resistência significativamente maior que a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 7 dias de cura não houve diferenças significativas nos valores de resistência à compressão para adição de até 20% de KCl (ANOVA, $p < 0,05$). A pasta com 34% de adição apresentou resistência significativamente menor que a pasta sem adição de sal em todas as idades avaliadas (ANOVA, $p < 0,05$).

Tabela 5.19: Valores médios de resistência à compressão (f_c), deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E) para as pastas com adição de 1%, 3%, 5%, 7%, 10% e 15% de KCl curadas por diferentes idades, com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Teor de KCl	Idade (dias)	f_c - CV (MPa) - (%)	ϵ - CV ($\mu\epsilon$) - (%)	E - CV (GPa) - (%)
1%	0,25	19,17 (4,89)	2986,16 (5,35)	10,07 (6,64)
	0,58	33,02 (5,7)	3616,83 (6,46)	12,77 (5,27)
	1	37,46 (6,03)	4008,42 (10,18)	13,16 (4,56)
	3	42,80 (2,4)	3990,41 (4,18)	14,00 (2,06)
	7	50,34 (1,53)	4695,12 (3,58)	14,26 (1,45)
3%	0,25	20,68 (2,97)	3408,99 (5,2)	9,76 (5,42)
	0,58	35,63 (2,59)	5039,25 (5,51)	13,11 (6,11)
	1	39,31 (6,1)	4520,95 (12,2)	12,74 (3,7)
	3	41,46 (8,)	3987,17 (10,69)	13,71 (2,84)
	7	49,47 (2,08)	5632,78 (6,65)	14,25 (1,24)
5%	0,25	22,58 (3,27)	4062,37 (9,42)	9,77 (2,62)
	0,58	34,67 (1,47)	4591,87 (8,05)	11,50 (1,62)
	1	39,58 (3,58)	5303,92 (9,96)	11,32 (3,66)
	3	45,75 (2,24)	5108,08 (9,52)	12,82 (2,02)
	7	49,54 (2,51)	6957,80 (3,74)	13,30 (1,92)
7%	0,25	25,91 (3,)	4629,20 (8,27)	9,39 (4,62)
	0,58	35,11 (5,67)	5060,16 (11,22)	11,23 (4,18)
	1	40,23 (4,95)	5219,23 (10,88)	11,19 (4,19)
	3	45,18 (2,32)	4856,77 (6,76)	12,89 (2,32)
	7	49,38 (1,18)	5594,21 (7,64)	13,29 (3,71)
10%	0,25	25,81 (9,22)	5402,78 (8,96)	8,81 (,25)
	0,58	36,05 (4,88)	5572,77 (14,77)	10,36 (,23)
	1	40,12 (2,45)	5981,31 (5,11)	10,44 (,08)
	3	45,21 (1,95)	4748,78 (4,95)	12,48 (,36)
	7	49,97 (1,87)	5652,04 (9,43)	12,64 (,32)
15%	0,25	25,20 (4,83)	4669,62 (7,32)	8,09 (2,72)
	0,58	37,68 (4,68)	5849,11 (3,1)	10,69 (5,16)
	1	39,61 (3,51)	5213,57 (9,77)	10,83 (2,15)
	3	46,35 (5,99)	5184,91 (11,95)	12,35 (3,3)
	7	50,12 (5,17)	5359,70 (7,71)	12,94 (4,43)
20%	0,25	25,83 (2,41)	5264,75 (9,15)	8,09 (3,83)
	0,58	33,58 (2,02)	4903,13 (7,96)	10,16 (3,10)
	1	36,17 (7,39)	4837,55 (10,09)	10,86 (2,47)
	3	41,39 (2,83)	4448,25 (6,74)	11,89 (4,01)
	7	52,31 (1,09)	5625,54 (1,39)	13,15 (2,22)

Teor de KCl	Idade (dias)	f_c - CV (MPa) - (%)	ϵ - CV ($\mu\epsilon$) - (%)	E - CV (GPa) - (%)
34%	0,25	10,22 (5,6)	2297,16 (21,77)	6,92 (4,21)
	0,58	18,00 (4,84)	3381,77 (7,67)	8,92 (,84)
	1	19,66 (2,32)	3165,64 (8,79)	8,69 (4,22)
	3	22,29 (4,18)	2997,43 (6,61)	10,69 (6,64)
	7	24,12 (6,44)	2837,36 (,)	10,73 (5,96)

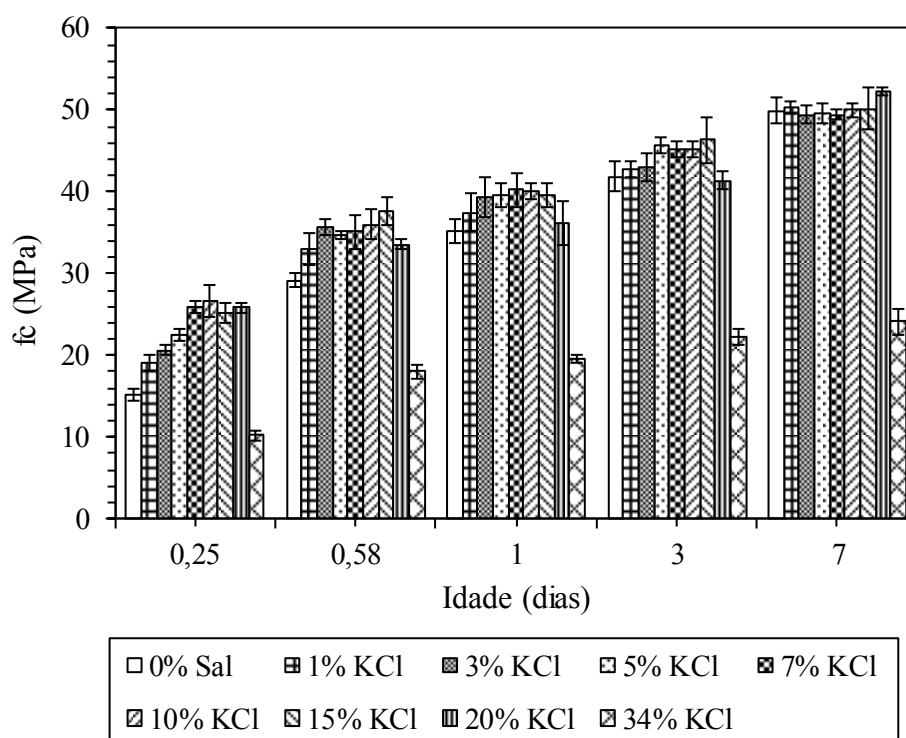


Figura 5.67: Evolução da resistência à compressão com o tempo para as pastas com 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 36% de KCl curadas a 60 °C.

A evolução da resistência à compressão para as pastas com adição de KCl está de acordo com as curvas de calor acumulado (Figura 5.37) onde o calor acumulado foi maior para as pastas com 10% e 20% de KCl até 30 h de cura. A curva de evolução do teor de CH com o tempo (Figura 5.58b) também apresentou uma tendência similar à da evolução da resistência à compressão. A adição de 1 a 20% de KCl provocou aceleração das reações de hidratação nas primeiras idades o que, conseqüentemente, aumentou o calor acumulado, reduziu o patamar de percolação, aumentou o teor de CH e aumentou a resistência à compressão. Para idades maiores, não houve diferenças significativas no calor acumulado, quantidade de CH e conseqüentemente na resistência à compressão. Neste período, a única exceção foi a pasta saturada em KCl, que apresentou uma menor

quantidade de calor acumulado e CH e uma maior quantidade de ar incorporado, como pode ser visto na Figura 5.62, o que consequentemente reduziu a resistência à compressão.

Para a concentração de até 20% de KCl, aparentemente, quando dissolvidos na pasta de cimento provavelmente uma parte dos íons K^+ combinam com o $CaSO_4$ formando a singenita, ao invés de se ligarem com os grupos silanol como ocorreu com o Na^+ . Logo, o período de indução não foi significativamente alterado, pois não houve a formação da dupla camada (citada no item Figura 5.31), que aumenta a dispersão das partículas de cimento. Com a menor quantidade de íons K^+ ligados aos grupos silanol, a precipitação de KCl na superfície do grão de cimento não foi suficiente para produzir uma barreira física que diminui a taxa de hidratação e reduz a resistência à compressão, como ocorreu nas pastas com adição de NaCl.

Já a pasta saturada em KCl, a concentração dos íons K^+ provavelmente foi suficiente para precipitar a singenita e aumentar a dispersão, pois houve um aumento no período de indução e na viscosidade. Logo a adsorção de íons K^+ na superfície do grão de cimento possibilitaram a precipitação do KCl, quando a concentração de sal na solução atingiu o nível de saturação. Devido a barreira física formada pela precipitação do sal, mesmo com uma alta taxa de reação no início da hidratação, como pode ser visto nas curvas de fluxo de calor (Figura 5.36 e Tabela 5.12), as reações de hidratação foram retardadas para idades maiores, provocando redução no calor acumulado e menor quantidade de CH e redução na resistência à compressão, em relação à pasta sem adição de KCl. Além disso, a quantidade de sal precipitado nos poros de ar aprisionado foi menor para as pastas com adição de KCl, como pode ser visto na Figura 5.62, Figura 5.52 e Figura 5.54.

A Figura 5.68 apresenta a evolução da deformação de pico para as pastas com adição 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 36% de KCl curadas por 0,25, 0,58, 1, 3 e 7 dias a 60 °C. Para 0,25 d de cura as pastas com 7%, 10%, 15% e 20% de KCl apresentaram deformação de pico superior à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,25d de cura, a pasta com 34% de KCl apresentou uma redução na deformação de pico, em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 d de cura, as pastas com 10% e 15% de KCl apresentaram deformação de pico superior à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 1 d de cura, as pastas com 5%, 7%, 10% e 15% de KCl apresentaram deformação de pico superior à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 3 d de cura, as pastas com 5%, 7% e 15% de KCl apresentaram deformação

de pico superior à pasta sem adição de sal. Para 3 d de cura, a pasta com adição de 34% de KCl apresentou deformação de pico inferior à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 7 d de cura, a pasta com 5% de KCl apresentou deformação de pico superior à pasta sem adição de sal e a pasta com 34% de KCl apresentou deformação de pico inferior à pasta sem adição de sal.

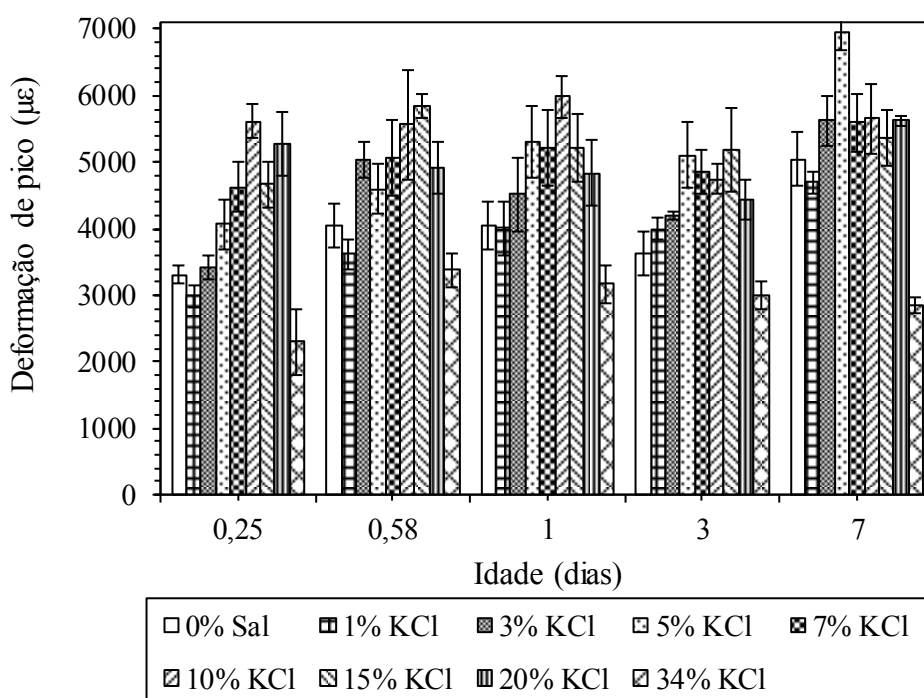


Figura 5.68: Evolução da deformação de pico com o tempo para as pastas com 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 36% de KCl curadas a 60 °C.

A evolução do módulo de elasticidade com o tempo para os diferentes teores de adição de KCl estudados é apresentado na Figura 5.69. Para 0,25d de cura as pastas com 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15% e 20% de KCl apresentaram um aumento no módulo de elasticidade em relação à pasta sem adição de sal, sendo o maior módulo obtido para a pasta com 1% de KCl (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,25 e 0,58 d de cura, a pasta com 34% de KCl apresentou módulo de elasticidade menor que a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 e 1 d de cura, as pastas com adição de 1% e 3% de KCl obtiveram módulo de elasticidade superior ao da pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 1 d de cura, as pastas com 10% e 34% de KCl apresentaram módulo de elasticidade inferior à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 3 e 7 d de cura, as pastas com adição de 7%, 10% e 15%, 20% e 36% de KCl apresentaram uma redução no módulo de

elasticidade com o aumento no teor de sal, em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$).

Para as primeiras idades, o módulo de elasticidade apresentou um leve incremento (1% - 20% de KCl), assim como a resistência à compressão, devido à aceleração das reações de hidratação. No entanto, para idades maiores, 3 e 7 d de cura, o módulo de elasticidade (1% - 20% de KCl) foi reduzido com o aumento do teor de sal, diferente da resistência à compressão, que não apresentou diferenças significativa em relação à pasta sem adição de sal. A redução do módulo de elasticidade, possivelmente, está relacionada à formação de novos produtos de hidratação.

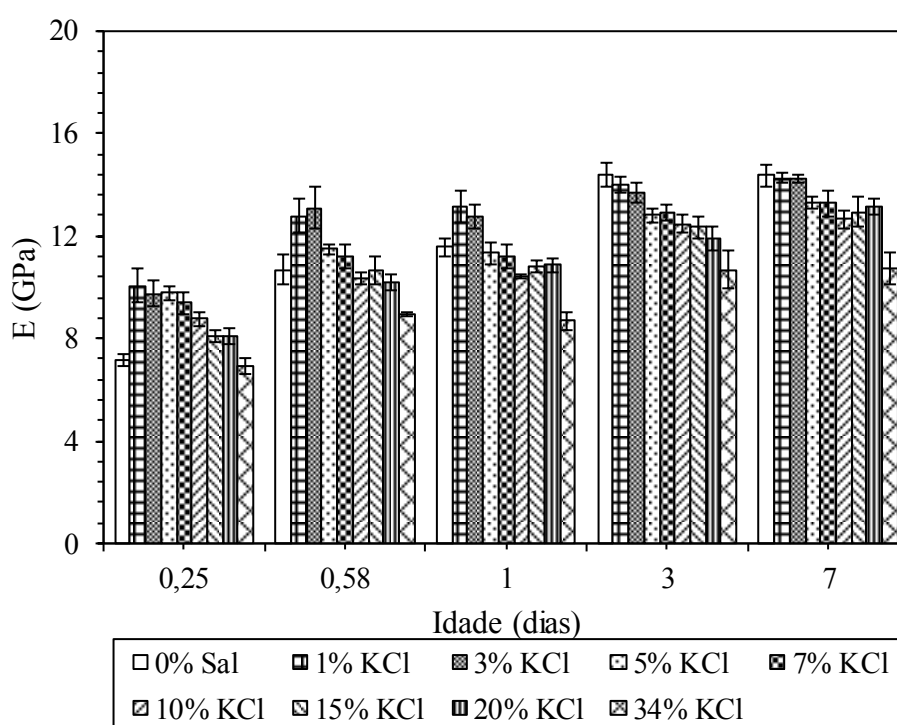


Figura 5.69: Evolução do módulo de elasticidade com o tempo para as pastas com 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 36% de KCl curadas a 60 °C.

Em relação ao coeficiente de Poisson, apresentados na Tabela 5.20, não foram observadas diferenças significativas entre as pastas com adição de KCl e a pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$).

Tabela 5.20: Valores médios do coeficiente de Poisson (ν) com seus respectivos coeficientes de variação (CV) para diferentes teores de adição de KCl curado por 7 dias a 60 °C.

Teor de KCl	0%	1%	3%	5%	7%	10%	15%	20%	34%
ν	0,24	0,22	0,21	0,21	0,22	0,27	0,27	0,28	0,23
CV (%)	(7,68)	(6,65)	(5,41)	(2,34)	(5,37)	(3,75)	(2,94)	(4,95)	(5,25)

A Tabela 5.21 apresenta os valores médios de resistência à tração por compressão diametral (ft) das pastas com adição de 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 34% de KCl nas diversas idades avaliadas, com seus respectivos coeficientes de variação (CV), além da relação entre ft e fc. A Figura 5.70 apresenta a evolução de ft com o tempo para as pastas de adição de KCl.

Tabela 5.21: Valores médios de resistência à tração por compressão diametral (ft) para as pastas com adição de 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 34 % de KCl na temperatura de 60 °C com os respectivos coeficientes de variação (CV).

Teor de KCl	Idade (dias)	ft - CV (MPa) - (%)	fc/ft
1%	0,25	2,52 (13,58)	0,13
	0,58	3,58 (5,21)	0,11
	1	3,51 (6,22)	0,09
	3	3,78 (4,21)	0,09
	7	4,28 (5,63)	0,08
3%	0,25	2,25 (9,58)	0,11
	0,58	3,49 (8,91)	0,10
	1	3,53 (3,72)	0,09
	3	4,01 (7,51)	0,09
	7	4,19 (5,69)	0,08
5%	0,25	2,11 (12,03)	0,09
	0,58	3,00 (12,38)	0,09
	1	3,05 (9,68)	0,08
	3	3,37 (7,94)	0,07
	7	3,81 (13,82)	0,08
7%	0,25	2,31 (10,97)	0,09
	0,58	2,48 (14,97)	0,07
	1	2,74 (10,76)	0,07
	3	2,98 (8,99)	0,07
	7	3,64 (14,46)	0,07
Teor de KCl	Idade (dias)	ft - CV (MPa) - (%)	fc/ft
10%	0,25	2,10 (4,55)	0,08
	0,58	2,53 (4,62)	0,07
	1	2,73 (12,37)	0,07
	3	2,99 (9,26)	0,07
	7	3,29 (11,47)	0,07
15%	0,25	2,10 (4,19)	0,08
	0,58	2,31 (8,69)	0,06
	1	2,87 (9,35)	0,07
	3	3,03 (6,65)	0,07
	7	3,13 (10,02)	0,06
20%	0,25	1,74 (8,04)	0,07
	0,58	2,33 (10,56)	0,07
	1	2,39 (8,66)	0,07
	3	2,66 (8,08)	0,06
	7	2,45 (11,35)	0,05
34%	0,25	1,17 (5,36)	0,11
	0,58	1,72 (10,18)	0,10
	1	1,85 (13,15)	0,09
	3	2,02 (10,26)	0,09
	7	2,05 (12,01)	0,08

Para 0,25 d de cura, as pastas com adição de 1%, 3%, 5%, 7%, 10% e 15% de KCl apresentaram um aumento significativo na resistência à tração por compressão diametral, em relação à pasta sem adição de sal (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,25d de cura, a pasta com 34% de KCl apresentou uma redução na resistência à tração por compressão diametral (ANOVA, $p < 0,05$). Para 0,58 d de cura, a pasta com 1% de adição de KCl apresentou aumento na resistência à tração, em relação à pasta sem adição de sal. Para 0,58 e 1 d de cura, as pastas com 7%, 10%, 20% e 34% de KCl apresentaram uma redução significativa na resistência à tração por compressão diametral, em relação à pasta sem adição de sal. Para 3 d de cura, as pastas com adição de 5%, 7%, 10%, 20% e 34% de KCl apresentaram uma redução significativa na resistência à tração por compressão diametral, em relação à pasta sem adição de sal. Para 7 d de cura, as pastas com adição de 1%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 34% de adição de KCl apresentaram uma redução significativa na resistência à tração por compressão diametral em relação à pasta sem adição de sal.

Para 0,25d de cura, a resistência à tração por compressão diametral apresentou a mesma tendência observada para a resistência à compressão uniaxial (0% - 20% KCl). Ou seja, um aumento na resistência em relação à pasta sem adição de sal, promovido devido à aceleração das reações de hidratação. Para idades maiores, a resistência à tração foi reduzida em relação à pasta sem adição de sal, no entanto, não houve variação significativa nos valores de resistência à compressão uniaxial, exceto para a pasta com 34% de KCl. A relação entre f_t e f_c foi reduzida para os teores de adição de 5%, 7%, 10%, 15% e 20% de KCl. Uma redução na entre f_t e f_c também foi observada nas pastas com adição de NaCl. A redução na resistência à tração por compressão diametral pode ter ocorrido devido ao dano provocado pela cristalização de sal nos poros da pasta.

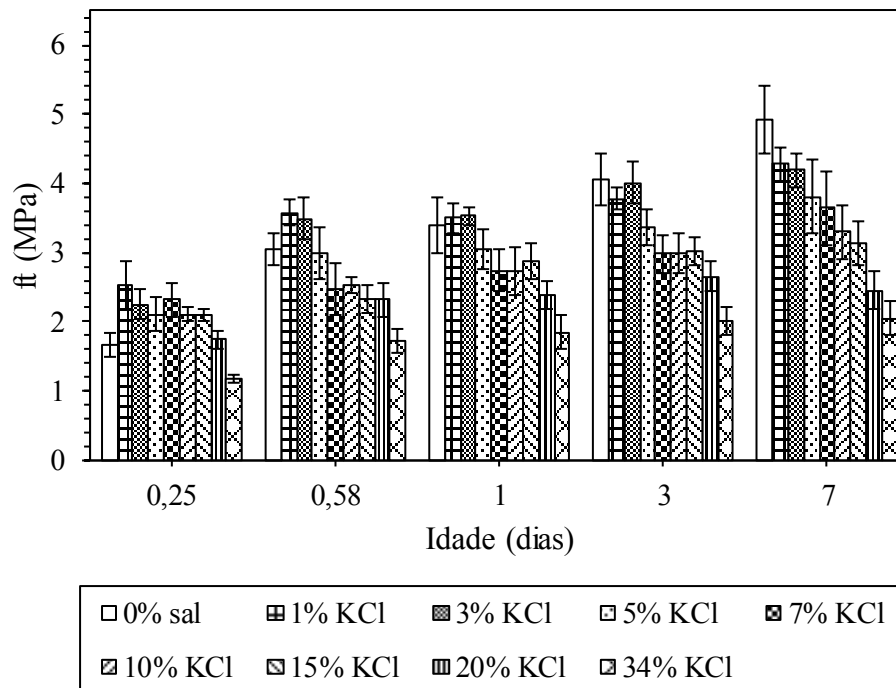


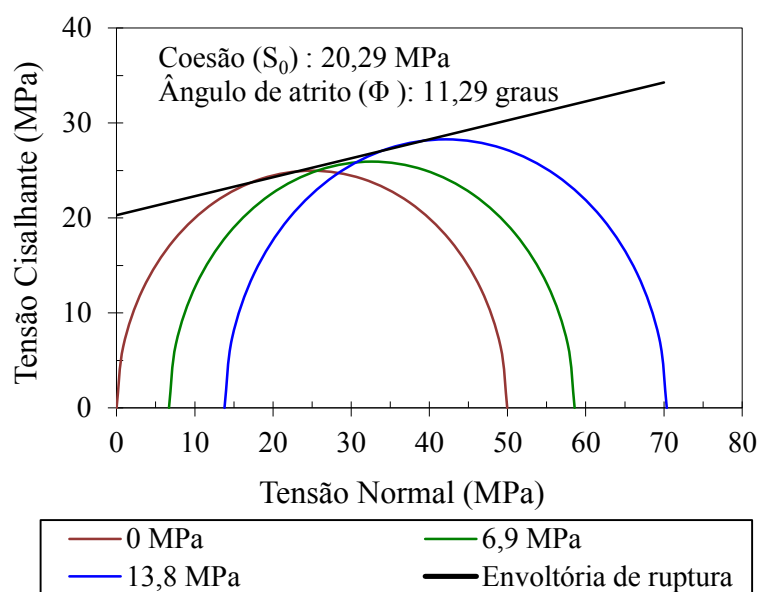
Figura 5.70: Evolução da resistência à tração por compressão diametral com o tempo para as pastas com 0%, 1%, 3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20% e 36% de KCl curadas a 60 °C.

Por fim, foi analisado o efeito da adição de NaCl e KCl compressão triaxial. Na Tabela 5.22 são apresentados os valores médios das tensões desviadoras e tensões principais (σ_1) e (σ_3).

A partir das tensões desviatórias obtidas para as pastas ensaiadas sob confinamento e sem confinamento, foi calcular a variação da tensão cisalhante com a tensão confinante, apresentados no gráfico da Figura 5.71 para as pastas sem adição de sal, com 15 % de NaCl e com 36% de NaCl, e Figura 5.72 para as pastas com 15% de KCl e 34% de KCl. Observou-se que o comportamento sobre compressão triaxial diferiu significativamente com o aumento do teor de sal.

Tabela 5.22 – Propriedades mecânicas sob cargas de compressão triaxial, das pastas sem adição de sal, 15% de NaCl, 36% NaCl, 15% de KCl e 34% de KCl.

Teor de Sal	Tensão desviadora media		σ_3	σ_1
%	(MPa)	CV (%)	(MPa)	(MPa)
0% Sal	49,96	1,67	0	49,96
	51,01	1,89	6,9	57,91
	56,56	1,09	13,8	70,36
15% NaCl	42,63	2,04	0	42,63
	44,36	2,76	6,9	51,26
	45,22	6,33	13,8	59,02
36% NaCl	24,26	6,25	0	24,26
	24,18	6,69	6,9	31,08
	25,83	0,42	13,8	39,63
15% KCl	51,13	2,04	0	51,13
	50,56	3,88	6,9	57,46
	51,7	6,33	13,8	65,5
34% KCl	23,89	6,25	0	23,89
	28,71	6,69	6,9	35,61
	26,31	0,42	13,8	40,11



(a) 0% Sal

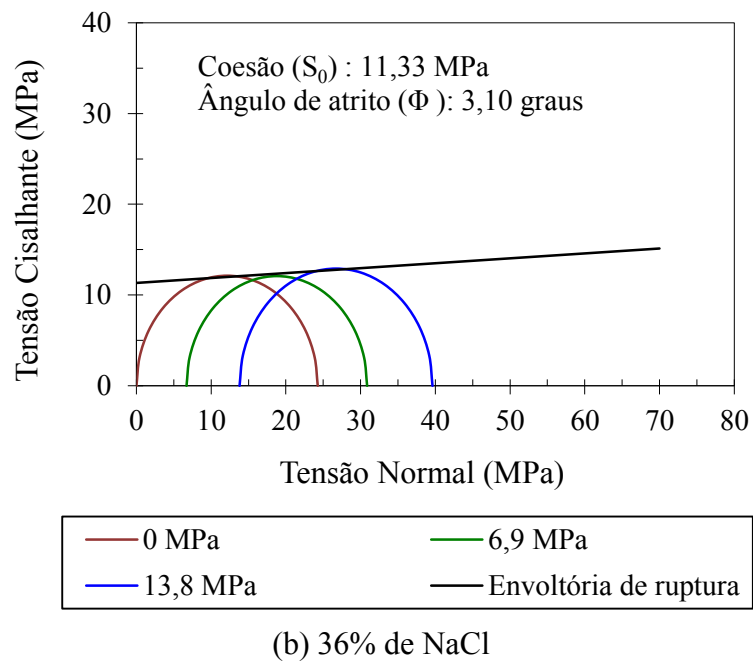
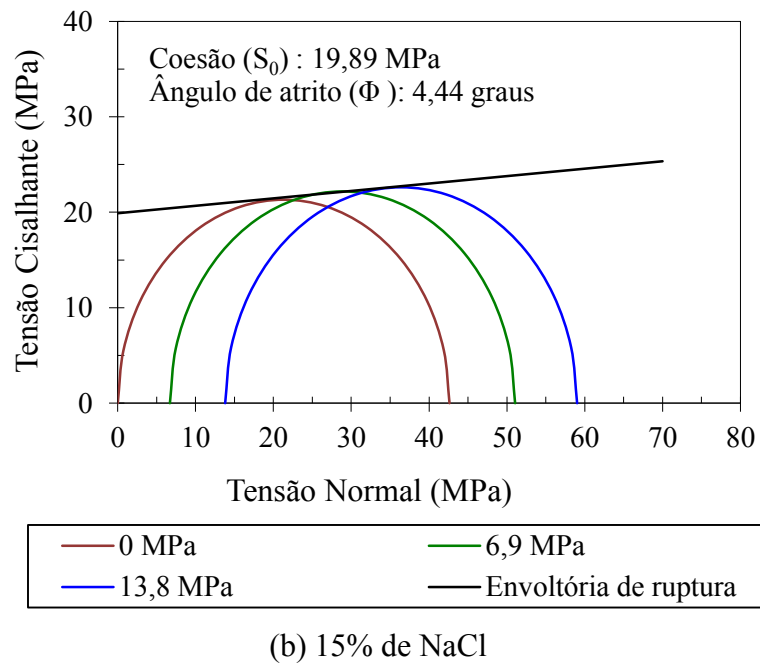
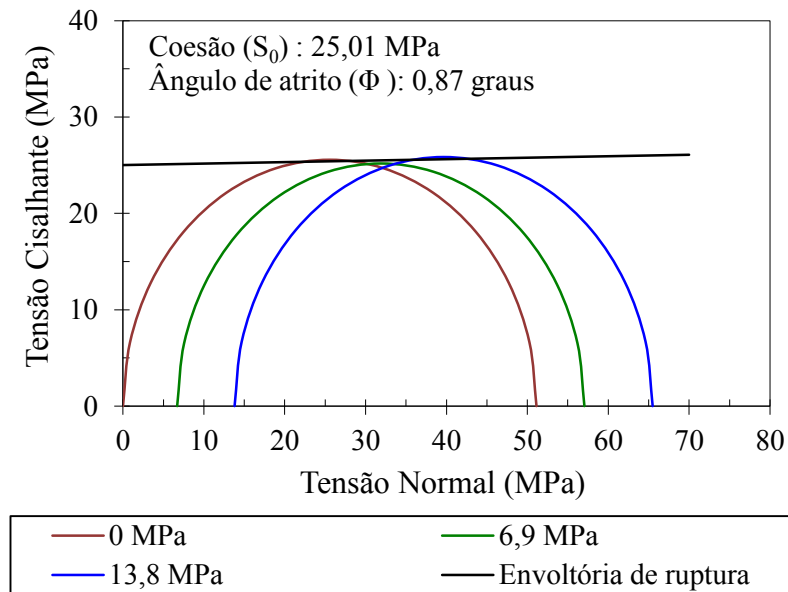
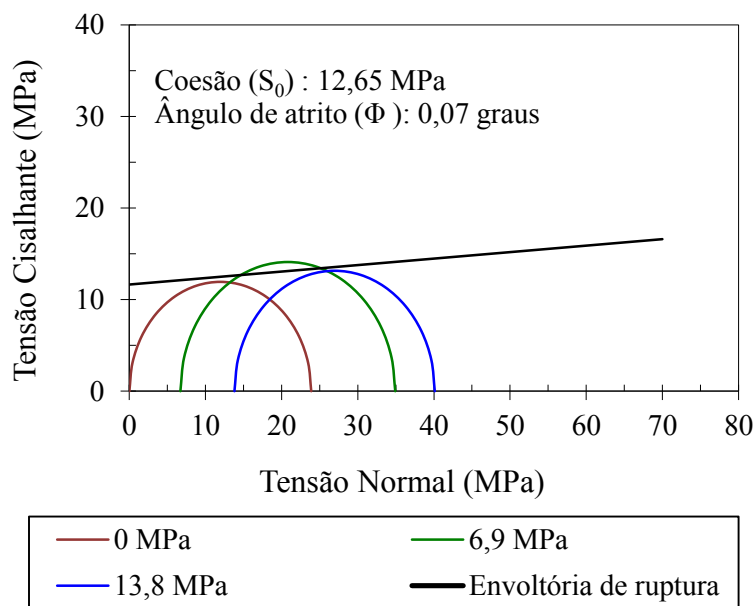


Figura 5.71: Círculos de Mohr e envoltória de ruptura das pastas (a) sem adição de NaCl, (b) com 15% de NaCl e (c) com 36% de NaCl.



(a) 15% KCl



(b) 34% KCl

Figura 5.72: Círculos de Mohr e envoltória de ruptura das pastas (a) com 15% de KCl e (b) com 34% de KCl.

A Figura 5.73 apresenta a variação da coesão e do ângulo de atrito em função do teor de sal. Foi observado que o ângulo de atrito reduziu significativamente com a adição de NaCl e KCl. A coesão foi mais influenciada para o teor de saturação dos sais.

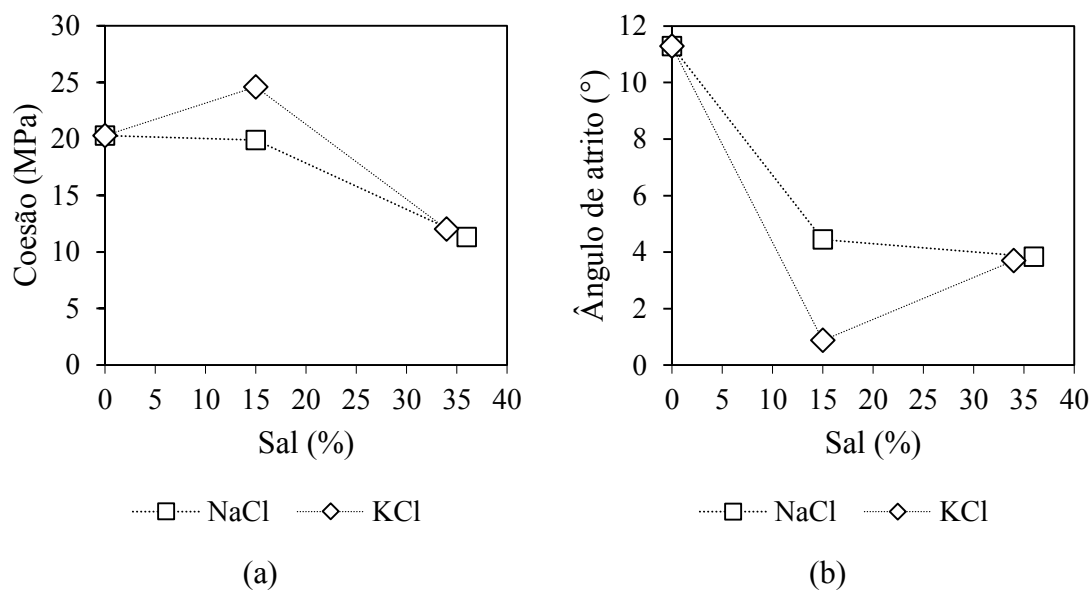


Figura 5.73 – Variação da coesão (a) e ângulo de atrito em função do teor de sal.

A coesão é afetada pela consolidação e resistência do material (ROCHA e AZEVEDO, 2007). A adição de 15% de KCl promoveu a maior coesão, dentre os teores estudados. Esse teor de sal, não apresentou um aumento significativo na resistência uniaxial, em relação à pasta sem adição de sal, no entanto esta pasta provavelmente está mais consolidada devido a precipitação do sal nos poros. A pasta com 15% de NaCl, que possuía uma resistência uniaxial um pouco inferior à pasta sem adição de sal, não apresentou uma mudança significativa na coesão, pois provavelmente a presença do sal precipitado nos poros contribuiu na coesão. As pastas saturadas em NaCl e KCl, que estavam menos hidratadas e com maior quantidade de ar aprisionado, ou seja, menos consolidadas, apresentaram os menores valores de coesão.

Já o ângulo de atrito, está relacionado à fricção interna do material (ROCHA e AZEVEDO, 2007). A adição de 15% de NaCl, 36% de NaCl, 15% de KCl e 34% de KCl reduziram significativamente o ângulo de atrito em relação à pasta sem adição de sal. Este fenômeno foi mais pronunciado para a pasta com adição de 15% de KCl. A adsorção de íons Cl^- , Na^+ ou K^+ nos produtos hidratados, pode ter reduzido as forças de atração entre eles, o que fez com que o ângulo de atrito fosse reduzido.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Esta tese estudou por meio de uma série de experimentos a influência da pressão de cura e a adição de NaCl e KCl na hidratação, nas propriedades reológicas, físicas e mecânicas de pastas de cimento. Um estudo sobre a influência da temperatura de cura também foi realizado. Este capítulo sumariza as principais conclusões dos estudos realizados.

No estudo do efeito da temperatura de cura de 23 °C e 60 °C no comportamento de pastas de cimento verificou-se que o aumento da temperatura acelerou significativamente as reações de hidratação, aumentando a quantidade de produtos hidratados, o que promoveu um significativo refinamento de poros e consequentemente, a resistência à compressão axial e a resistência à tração por compressão diametral foram aumentadas significativamente no período avaliado. Verificou-se também que na pasta curada à 60 °C, a etringita foi convertida mais rapidamente em monossulfato e a quantidade de água combinada com o C-S-H foi reduzida em relação à pasta curada a 22 °C. Os resultados deste estudo apresentaram uma boa concordância com os encontrados na literatura.

No estudo do efeito da pressão de cura, avaliada entre a pressão atmosférica até 89,6 MPa (13 kpsi) e temperatura de 60 °, em pastas de cimento, verificou-se que o aumento da pressão de cura promoveu uma suave aceleração das reações de hidratação. Os produtos de hidratação sob alta pressão foram os mesmos presentes na cura em pressão atmosférica. Quanto as propriedades físicas, o aumento da pressão de cura promoveu uma pequena redução na quantidade de poros capilares grandes e médios e, consequentemente, um pequeno aumento na massa específica. A resistência a compressão e módulo de elasticidade foram aumentadas até 1 dia de cura devido à aceleração das reações de hidratação; a partir de 3 dias de cura não houve uma variação significativa nestas propriedades com o aumento da pressão de cura.

Quanto a resistência à tração por compressão diametral, houve um suave aumento com o aumento da pressão de cura para 0,25 dia (6h) de cura devido. Entretanto, após 1 dia de cura, verificou-se uma tendência de redução nesta propriedade com o aumento da pressão de cura. A superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos tornou-se mais rugosa com o aumento da pressão de cura. A redução na resistência à tração por compressão diametral e a mudança na superfície de fratura foram atribuídos ao dano gerado durante a despressurização das amostras.

No estudo do efeito da adição de sais em pastas de cimento, a adição de NaCl promoveu modificações nas propriedades reológicas, havendo uma redução no limite de escoamento e na gelificação com o aumento do teor de sal adicionado devido ao efeito de dispersão promovido pelo NaCl. A viscosidade plástica também foi reduzida com a adição de NaCl.

No que concerne à cinética de hidratação, para a adição de até 20% e 15% de NaCl, nas temperaturas de 23 °C e 60°C, respectivamente, houve uma significativa aceleração das reações de hidratação nas primeiras horas de cura. Em ambas as temperaturas de cura a máxima aceleração ocorreu para 5% de adição. Para a pasta saturada (36% NaCl) as reações foram retardadas significativamente em todo o período avaliado. Na temperatura de 60 °C, o efeito de aceleração provocado pela adição de NaCl foi menor que o verificado na temperatura ambiente e para idades maiores que 1 dia as reações de hidratação foram desaceleradas. Devido à interação dos íons cloro com o cimento houve a formação sal de Friedel e depleção do monossulfoaluminato com o aumento no teor de NaCl. Precipitação de NaCl nos poros foi verificada na proporção do aumento do teor de NaCl adicionado à pasta.

Quanto as propriedades mecânicas, para 0,25 e 0,58 dia houve um aumento na resistência à compressão uniaxial para a adição de até aproximadamente 15% de NaCl devido à aceleração das reações de hidratação. A partir de 3 dias de cura, houve uma redução na resistência à compressão com o aumento no teor de NaCl, devido à menor quantidade de produtos hidratados. O módulo de elasticidade foi pouco afetado pela adição de NaCl. A resistência à tração foi aumentada nas primeiras idades, em relação à pasta sem adição. No entanto, para idades maiores, a resistência a tração por compressão diametral foi reduzida em maior proporção que a resistência à compressão, em relação à pasta sem adição de sal, devido a forças provocadas pela precipitação de NaCl nos poros.

Quanto ao comportamento sob compressão triaxial, a adição de 15% de NaCl não alterou significativamente a coesão, no entanto o ângulo de atrito foi reduzido significativamente. Para a pasta saturada, tanto a coesão, quanto o ângulo de atrito foram significativamente reduzidos.

Para a adição de KCl, as propriedades reológicas foram significativamente afetadas com redução do limite de escoamento e gelificação para entre 1 e 5% de adição e aumento do limite de escoamento e gelificação entre 10% e 20% de adição. A viscosidade plástica, assim como para a adição de NaCl também foi reduzida com a adição de KCl.

A adição de KCl, promoveu uma significativa aceleração das reações de hidratação para até 20% de KCl nas primeiras horas de cura, sendo a maior aceleração verificada para 15% e 7% de KCl, para as temperaturas de 22 °C e 60 °C, respectivamente. O efeito de aceleração promovido pela adição de KCl foi reduzido com o aumento da temperatura de cura. Em ambas as temperaturas a adição de 34% de KCl retardou as reações de hidratação em todo o período avaliado.

Assim como na adição de NaCl, foi verificado a formação de sal de Friedel, devido a interação dos íons cloro com o cimento, e desaparecimento do monossulfoaluminato com o aumento no teor de KCl nas pastas. Precipitação de KCl nos poros também foi verificada, no entanto em menor quantidade que as pastas com adição de NaCl. Além disso, a adição de KCl antecipou significativamente a depleção do sulfato.

Quanto às propriedades mecânicas, foi observada para 0,25 dia de cura um aumento na resistência à compressão uniaxial para a adição de para até 20% de KCl devido ao aumento na quantidade de produtos hidratados. A partir de 1 dia de cura, as pastas com adição de até 20% de KCl não apresentaram diferenças significativas na resistência à compressão uniaxial e na quantidade de produtos hidratados em relação a pasta sem adição de sal. A pasta saturada, apresentou a menor resistência à compressão. Houve uma tendência de redução do módulo de elasticidade com o aumento do teor de KCl. A resistência à tração foi aumentada nas primeiras idades, em relação à pasta sem adição de sal, para até 15% de adição de KCl. Para idades maiores, a resistência a tração por compressão diametral foi reduzida em relação à pasta sem adição de sal devido, provavelmente, as forças provocadas pela precipitação de KCl nos poros.

Quanto ao comportamento sob compressão triaxial, a adição de 15% de KCl não alterou significativamente a coesão, no entanto o ângulo de atrito foi reduzido significativamente. Para a pasta saturada, tanto a coesão, quanto o ângulo de atrito foram significativamente reduzidos.

Tomando por base as conclusões obtidas, como sugestão para trabalhos futuros pode-se indicar estudar por microtomografia, em amostras de pequenas dimensões, o efeito da pressão de cura buscando caracterizar o possível dano/microfissuras causado pela despressurização da pasta.

No estudo do efeito da adição de NaCl e KCl, seria interessante estudar mais profundamente a formação dos cristais prismáticos, verificados nas pastas com adição de de KCl. Além disso, estudar a força devido à precipitação do sal nos poros merece uma

atenção. Estes estudos poderiam auxiliar o entendimento do comportamento reológico, e na redução na resistência à tração por compressão diametral.

Outras pesquisas necessárias para melhor aplicação das pastas salinas seriam: estudar aditivos para melhorar a reologia da pasta com KCl e estudar a durabilidade destas pastas quanto ataques por ácidos carbônico e sulfídrico presentes nas formações perfuradas e cimentadas para a extração de petróleo nas reservas do pré-sal.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 5739. **Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2007.
- ABNT NBR 5743. **Cimento Portland – Determinação da perda ao fogo**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 1989.
- ABNT NBR 7222. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2005.
- ABNT NBR 9831. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2006.
- AGÊNCIA PETROBRAS. Portal Brasil, 2014. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/06/setor-de-petroleo-e-gas-chega-a-13-do-pib-brasileiro>>. Acesso em: 27 fevereiro 2015.
- ALEIXO, D. M. **Influência do Cloreto de Magnésio na Hidratação de Cimento Portland para Cimentação de Poços de Petróleo**. IPT. São Paulo, p. 200. 2011. Dissertação de Mestrado.
- ASTM C 469. **Standart Test Method for Static modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression**. American Society for Testing and Materials. Pensilvânia, p. 5. 1994.
- ATAHAN, H. N. et al. The morphology of entrained air voids in hardened cement paste generated with different anionic surfactants. **Cement and Concrete Research**, 30, n. 7, 2008. 566-575.
- ATAHAN, H. N.; OKTAR, O. N.; TASDEMIR, M. A. Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste. **Construction and Building Materials**, n. 23, 2009. 1196-1200.
- AZEVEDO, C. T. et al. **Challenges Faced to Execute Hydraulic Fracturing in Brazilian Pre-Salt Wells**. Salt Lake City. 2010.
- BALLOU, G. **Handbook for Sound Engineers**. 3. ed. Nova York: Focal Press, 2002.
- BALONIS, M. et al. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1009-1022, 2010.
- BARBERON, F. et al. Interactions between chloride and cement-paste materials. **Magnetic Resonance Imaging**, n. 23, p. 267-272, 2005.
- BEADOIN, J. J.; MARCHAND, J. Pore structure. In: RAMACHANDRAN, V. S.; BEADOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**. New Jersey: Noyes Publications, 2001. p. 528-628.

- BELTRÃO, R. C. L. et al. **Challenges and new technologies for the development of the pre-sal cluster, Santos Basin, Brazil**. Offshore Technology Conference. Texas: SPE. 2009.
- BENSTED, J. Admixtures for oilwell cements. In: RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete admixtures handbook: Properties, science, and technology**. 2. ed. New Jersey: Noyes Publications, 1995. Cap. 18.
- BENSTED, J. Special cements. In: HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. New York: Elsevier Science & Technology Books, 2004. Cap. 14.
- BENSTED, J.; BARNES, B. **Structure and performance of cements**. 2. ed. London: Spon Press, 2002.
- BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, n. 41, 2011. 1208-1223.
- CAMPOS, G. et al. **Curso básico sobre cimentação primária**. Petrobrás. Rio de Janeiro. 2002.
- CAMPOS, G. et al. **PROCELAB – Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos**. Petrobras/Schlumberger/Halliburton/BJ Service. Rio de Janeiro. 2005.
- CARTER, L. G. et al. **Expanding cements for primary cementing**. SPE Annual Fall Meeting. Denver: SPE. 1965. p. 1-8.
- CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T. Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes. **Journal of Thermal Analysis and calorimetry**, v. 99, n. 2, p. 487-493, 2010.
- CHEUNG, J. et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, n. Article in press, 2011.
- CIA. The World Factbook, 2014. Disponível em: <<https://www.cia.gov/library/publications/the-world-factbook/geos/br.html>>. Acesso em: 27 fevereiro 2015.
- COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, 29, 1999. 933-943.
- CSIZMADIA, J.; BALÁZS, G.; TAMÁS, F. D. Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. **Cement and Concrete Research**, n. 31, 2001. 577-588.
- DE LARRARD, F. **Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach**. London: Modern concrete and technology, 1999.
- DEBRUIJN, G. et al. High-pressure, high-temperature technologies. **Journal of petroleum technology**, 2008.
- DUSHAW, B. D.; WORCESTER, P. F.; CORNUELLE, B. D. On equations for the speed of sound in seawater. **J. Acoust. Soc. Am.**, v. 93, n. 1, 1993.

- ELKHADIRI, I.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of curing temperature on cement hydration. **Ceramics - Silikáty**, 2, n. 53, 2009. 65-75.
- ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SHARP, J. H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: part I, neat cements. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 9, p. 1245-1257, 1998.
- ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SHARP, J. H. Variation in the composition of C-S-H gel in Portland cement pastes cured at various temperatures. **J. Am. Ceram. Soc.**, 82, n. 11, 1999. 3237-3241.
- ESTEVEZ, L. P. On hydration of water-entrained cement-silica systems: Combined SEM, XRD and thermal analyses in cement paste. **Thermochimica Acta**, 2011. 27-35.
- FAMY, C.; SCRIVINER, K. L.; CRUMBIE, A. K. What causes differences of C-S-H gel grey levels in backscattered electron images? **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 9, p. 1467-1461, 2002.
- FEDKAMP, L. A.; DAVIS, L. C. Pratical cone-beam algorithm. **Journal of Optical Society America A**, 1, 1984. 612-619.
- GALLUCCI, E.; ZHANG, X.; SCRIVENER, K. L. Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H). **Cement and Concrete Research**, n. 53, 2013. 185-195.
- GLASSER, F. P.; KINDNESS, A.; STRONACH, S. A. Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. **Cement and Concrete Research**, n. 29, 1999. 861-866.
- GRABOWSKI, E.; GILLOT, J. E. Effect of replacement of silica flour with silica fume on engineering properties of oilwell cements at normal and elevated temperatures and pressures. **Concrete and Cement Research**, v. 19, p. 333-344, 1989.
- GUANG, Y.; VAN BREUGEL, K.; FRAAIJ, A. L. A. Experimental study on ultrasonic pulse velocity evaluation of the microstructure of cementitious material at early age. **Heron**, 46, n. 3, 2001.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; KRANE, K. S. **Física**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 2007.
- HATAKEYAMA, T.; LIU, Z. **Handbook of thermal analyses**. 1^a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1998.
- HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. **Cement and Concrete Research**, n. 41, 2011. 123-128.
- HUNTER, B.; TAHMOURPOUR, F.; FAUL, R. Cementing casing strings across salt zones: An overview of global best practices. **SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and exhibition**, Jakarta, 4-6 Agosto 2010.

- JUPE, A. C. et al. Slurry consistency and in situ synchrotron X-ray diffraction during the early hydration of portland cement with calcium chloride. **J. Am. Ceram. Soc.**, 8, n. 90, 2007. 2595-2602.
- JUPE, A. C. et al. Class H cement hydration at 180°C and high pressure in the presence of added silica. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 660-666, 2008.
- KAWADKAR, K. G. Behavior of cement concrete under common salt solution both under hydrostatic and atmospheric pressures. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 103-113, 1981.
- KJELSEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJORV, O. E. Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 20, p. 927-933, 1990.
- KJELSEN, K. O.; JENNINGS, H. M. Observations of microcracking in cement paste upon drying and rewetting by environmental scanning electron microscopy. **Advanced Cement Based Materials**, 1996. 14-19.
- KLOPROGGE, J. T. et al. Thermal decomposition of syngenite, $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. **Thermochimica Acta**, 2004. 143-155.
- LE SAOÛT, G. et al. Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressure - Part I. Class G oilwell cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 71-78, 2006.
- LÉCOLIER, E. et al. Durability of hardened Portland cement paste used for oilwell cementing. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 3, p. 335-345, 2007.
- LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 70. ed. Michigan: CCR Press, 1990.
- LOTHENBACH, B. et al. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 483-491, 2007.
- LOTHENBACH, B. et al. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, 38, 2008. 1-18.
- LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, 2006. 209-226.
- LUBELLI, B.; VAN HESS, R. P. J.; GROOT, C. J. W. P. Sodium chloride crystallization in a "salt transporting" restoration plaster. **Cement and Concrete Research**, 2006. 1467-1474.
- MATSCHEI, T.; GLASSER, F. P. Temperature dependence, 0 to 40 °C, of the mineralogy of Portland cement paste in the presence of calcium carbonate. **Cement and Concrete Research**, 40, 2010. 763-777.

- MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, n. 37, 2007. 1379-1410.
- MEDUCIN, F. et al. Tricalcium Silicate (C3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature. **Cement and Concrete Research**, n. 38, p. 320-324, 2008.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: IBRACON, 2008.
- MELO, C. G. M. **Avaliação da influência do NaCl em pasta de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas**. UFRGN. Natal, p. 98. 2009. Dissertação de Mestrado.
- MESBAH, A. et al. Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, n. 41, 2011. 504-509.
- MESBAH, A. et al. Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate. **Cement and Concrete Research**, n. 42, 2012. 1157-1165.
- MICHAUX, M.; NELSON, E. B.; VIDICK, B. Chemistry and characterization of Portland cement. In: NELSON, E. B. **Well cementing**. Texas: Schlumberger Educations Services, 1990. Cap. 2.
- NELSON, E. B.; GUILLOT, D. **Well Cementing**. 2. ed. Sugar Land, Texas: Schlumberger Educations Services, 2006.
- NOVA ESCOLA. Como será feita a exploração de petróleo na camada pré-sal? **Nova Escola**, n. 240, 2011. Disponível em: <<http://revistaescola.abril.com.br/geografia/fundamentos/como-sera-feita-exploracao-petroleo-camada-pre-sal-621953.shtml>>. Acesso em: fevereiro 2015.
- PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, n. 35, 2005. 1155-1164.
- PANG, X. et al. Depressurization damage of oil well cement cured for 3 days at various pressures. **Construction and Building Materials**, 2015. 268-277.
- PANG, X.; BOUL, P.; JIMENEZ, W. C. Isothermal calorimetry study of the effect of chloride accelerators on the hydration kinetics of oil well cement. **Construction and Building Materials**, n. 77, 2015.
- PANG, X.; JIMENEZ, W. C.; IVERSON, B. J. Hydration kinetics modeling of the effect of curing temperature and pressure on the heat evolution of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, 54, 2013. 69-76.
- PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. **Reservas Provadas da Petrobrás em 2014**. Petrobras. Rio de Janeiro, p. 10. 2015.

- POLITO, R. **Valor Econômico**, 2014. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/3627332/pre-sal-tem-potencial-de-reservas-de-28-35-bilhoes-de-barris>>. Acesso em: 22 fevereiro 2014.
- QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland: estudo em pasta**. USP. São Paulo, p. 172. 2008. Tese de Doutorado.
- RAHMAN, A. A.; DOUBLE, D. D. Dilation of cement grains during early hydration and the effect of applied hydrostatic pressure on hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 1, p. 33-38, 1982.
- RAMACHANDRAN, R. V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry**. NY: Chemical Publishing Company, 1969.
- RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete Admixtures Handbook**. 2. ed. Ontario: Noyes Publications, 1995.
- RAO, S.; REDDY, R.; BHASKAR, V. Influence of neutral salts (NaCl and KCl) in water on properties of natural. **IRACST – Engineering Science and Technology: An International Journal (ESTIJ)**, 2, 2012.
- ROBLER, C. et al. Influence of hydration on the fluidity of normal Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, 2008. 897-906.
- ROCHA, L. A.; AZEVEDO, C. T. **Projetos de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos**. Rio de Janeiro: Interciência/Petrobrás, 2007.
- ROUSSEL, N. Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, 2005. 1656-1664.
- SCHERER, G. W. Stress from crystallization of salt. **Cement and Concrete Research**, 2004. 1613-1624.
- SCHERER, G. W.; FUNKHOUSER, G. P.; PEETHAMPARAM, S. Effect os pressure on early hydration of class H and white cement. **Cement and Concrete Research**, n. 40, 2010. 845-850.
- SIQUEIRA, I. S. **Influência da adição de polpas celulósicas de pinho e eucalipto na hidratação e comportamento mecânico e pastas de cimento**. COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, p. 190. 2014. Dissertação de Mestrado.
- SKALNY, J.; MAYCOCK, J. N. Merchanisms of aceleration by calcium chloride: A review. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 3, n. 4, p. 303-311, 1975.
- SMITH, A. et al. Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminious cement: effect of seting time and temperature on the early hydration. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 1947-1958, 2002.
- SMITH, R. C. Preface. In: NELSON, E. B. **Well cementing**. Texas: Schulumberger Educations Services, 1990.

- SUMAN JR., G. O.; ELLIS, R. C. **Cementing Handbook**. Houston: World Oil, 1977.
- SURYAVANSHY, A. K.; SCANTLEBURY, J. D.; LYON, S. B. Pore size distribution of OPC & SRPC mortars in presence of chlorides. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 980-988, 1995.
- SUZUKI, K. et al. Effect of NaCl ou NaOH na formação de C-S-H. **Cement and Concrete Research**, 3, 1986. 333-340.
- SWETMAN, R.; FAUL, R.; BALLEW, C. New solutions for subsalt - Well lost circulation and optimized primary cementing. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, Texas, 3-6 Out 1999.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia do Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1994.
- THOMAS, J. J. et al. Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes. **Cement Concrete Research**, 33, n. 12, 2003. 2037-2047.
- VENKATESWARA, R. V. et al. Effect of Potassium Chloride (KCl) on Ordinary Portland Cement (OPC) Concrete. **Research Journal of Chemical Sciences**, 1, n. 2, 2011.
- VORKINN, P. B.; SANDERS, G. S. **Cement slurry qualification, field mixing, and quality assurance procedures for coiled-tubing squeeze in prudhoe bay**. Western Regional Meeting. Anchorage, Alaska, U.S.A.: SPE 26089. 1993. p. 26-28.
- YANG, L. et al. Solubility and Phase Transitions of Calcium Sulfate in KCl Solutions between 85°C and 100 °C. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 2009. 7773-7779.
- ZHANG, J. et al. Early hydration and setting of oil well cement. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1023-1033, 2010.
- ZHANG, J.; QIN, L.; LI, Z. Hydration monitoring of cement-based materials with resistivity and ultrasonic methods. **Materials and Structures**, v. 42, p. 15-24, 2009.
- ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, 2011. 1024-1036.
- ZHOU, Q.; BEAUDOIN, J. J. Effect of applied hydrostatic stress on the hydration of Portland cement and C3S. **Advances in Cement Research**, v. 15, n. 1, p. 9-16, 2003.
- ZHOU, X. et al. The hydration of saline oil-well cement. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 12, p. 1753-1759, 1996.

APÊNDICE I – AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA TAXA DE DESPRESSURIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DE FISSURAS POR MICROTOMOGRAFIA

O ensaio de microtomografia de raios X foi realizado visando identificar a influência na taxa de despressurização no dano provocado nas amostras. Para isso corpos de prova cilíndricos de 25mm de diâmetro e 50 mm de altura foram confeccionadas e curadas de acordo com o descrito no 4.3. A cura foi realizada em autoclave na pressão de 5 kpsi a 60 °C por 7 dias. Foram utilizadas duas taxas de despressurização do vaso de pressão onde a amostra foi curada, sendo: a primeira a amostra foi despressurizada em menos de 1 min; na segunda a amostra foi despressurizada em aproximadamente 45 min. Vale ressaltar que as câmaras de cura sob pressão utilizadas no trabalho não possuíam controle de despressurização. Assim, quando se requeria uma despressurização controlada, a válvula de despressurização era aberta aos poucos, mesmo assim, nem sempre era possível controlar rigorosamente este processo.

Paralelamente à despressurização, realizou-se o resfriamento da amostra até a temperatura de $(27 \pm 1,5)$ °C. Após o resfriamento a amostra foi desmoldada e faceada. O faceamento foi realizado para simular o mesmo tratamento da amostra ensaiada à resistência à compressão. Por fim as amostras foram encaminhadas para o ensaio de microtomografia de raios X.

O ensaio de microtomografia da amostra de cimento foi realizada no sistema de microtomografia de alta energia (Skyscan/Bruker, modelo 1173) do Laboratório de Instrumentação Nuclear – Programa de Engenharia Nuclear/COPPE/UFRJ. Para a aquisição das projeções o sistema foi calibrado para operar com 130kV de tensão e 61µA de corrente. Para minimizar o efeito de endurecimento de feixe, foi utilizado um filtro de alumínio de espessura de 1 mm para atenuar fótons de baixa energia. Um detector do tipo Flat-Panel foi usado (2240 x 2240 pixels) para registrar a transmissão do feixe cônico de raios X. O tamanho de pixel utilizado foi de 16 µm e passo angular de 0,5 graus gerando um total de 720 projeções (Figura I.1). O número de frames por projeção utilizado foi igual à 05 e o tempo de exposição foi de 800 ms. Devido as dimensões da amostra, a aquisição das projeções foi feita em três faixas da amostra (topo, meio e base) separadamente.



Figura I.1: Projeção do topo da amostra despressurizada rapidamente.

Após o processo de aquisição, as projeções adquiridas foram reconstruídas no programa NRecon (versão 1.6.8.0) e InstaRecon (versão 1.3.9.2) cujo algoritmo está baseado nos trabalhos de FEDKAMP e DAVIS, 1984. O programa de reconstrução dispõe de ferramentas capazes de melhorar a qualidade das imagens adquiridas, reduzindo artefatos de anel, endurecimento de feixe e ruído. Nesse trabalho, foi utilizado um filtro de suavização do tipo Gaussiano com grau 4, uma redução de artefato em anel com grau 10 e uma correção do artefato de endurecimento de feixe com grau 12%. O resultado obtido são *slices* reconstruídos (Figura I.2). A amostra completa reconstruída totaliza aproximadamente 4500 fatias e 70 Gigabytes de dados. Estes *slices* fornecem a visualização da amostra tanto em 2D, quanto em 3D (Figura I.3) e podem ser processados digitalmente.

Para o processamento e análise das imagens, foi utilizado o software AVIZO FIRE (versão 7.1). Nessa etapa, o objetivo foi quantificar parâmetros geométricos relacionados à porosidade e a presença de fissuras na amostra. Para tanto a amostra foi dividida em partes menores (500 *slices* – equivalentes a 4,8 mm) para que o processamento fosse mais eficiente diante da enorme quantidade de informações a serem processadas.

A partir das imagens reconstruídas, foi possível visualizar os poros das amostras e também a presença de fissuras, destacadas em vermelho, na amostra despressurizada rapidamente (Figura I.2). Por inspeção visual dos *slices* reconstruídos, verificou-se que essas fissuras estavam presentes em maior quantidade em regiões mais próximas à borda da amostra.

A Figura I.4 apresenta uma faixa de 4,8 mm do topo da amostra, que foi despressurizada rapidamente, após o processamento de distinção do espaço vazio entre fissuras e poros. Nesta figura foi possível observar a presença de poros e fissuras, onde e as fissuras foram detectadas mais próximas à borda da amostra.

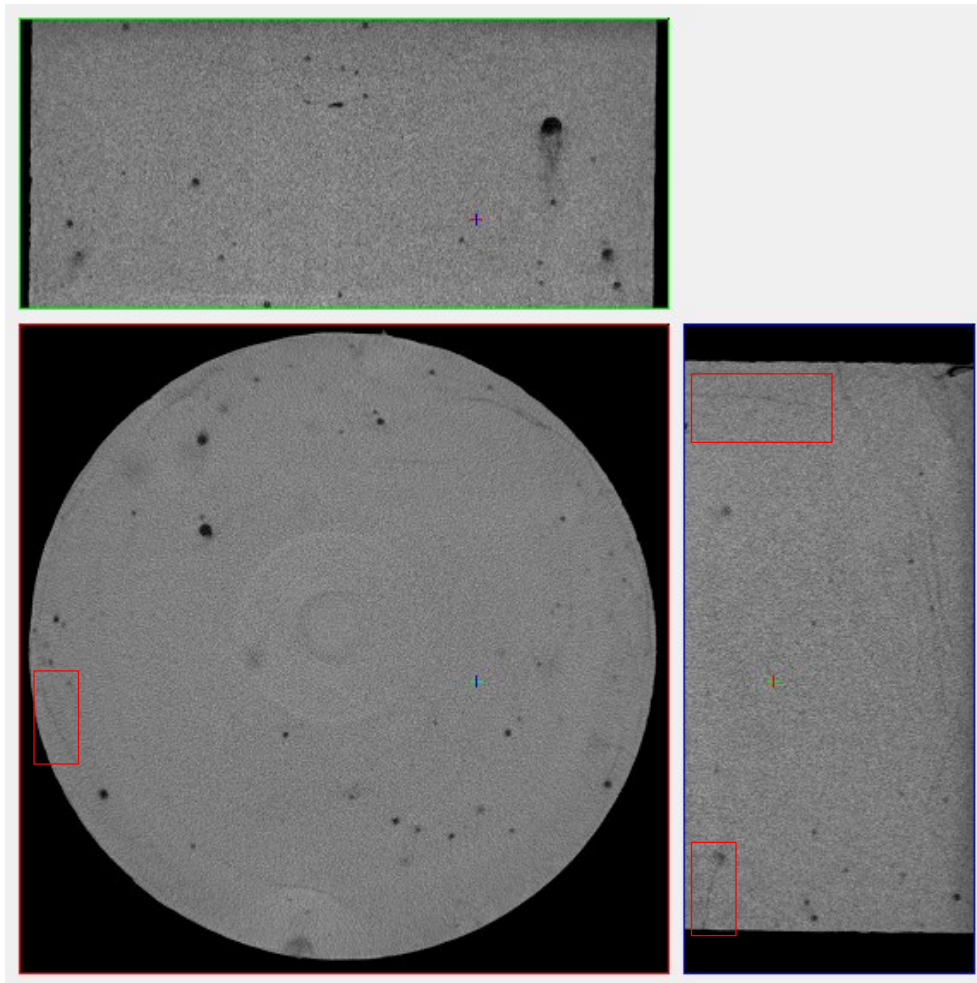


Figura I.2: *Slices* reconstruídos do topo da amostra despressurizada rapidamente com presença de fissuras.

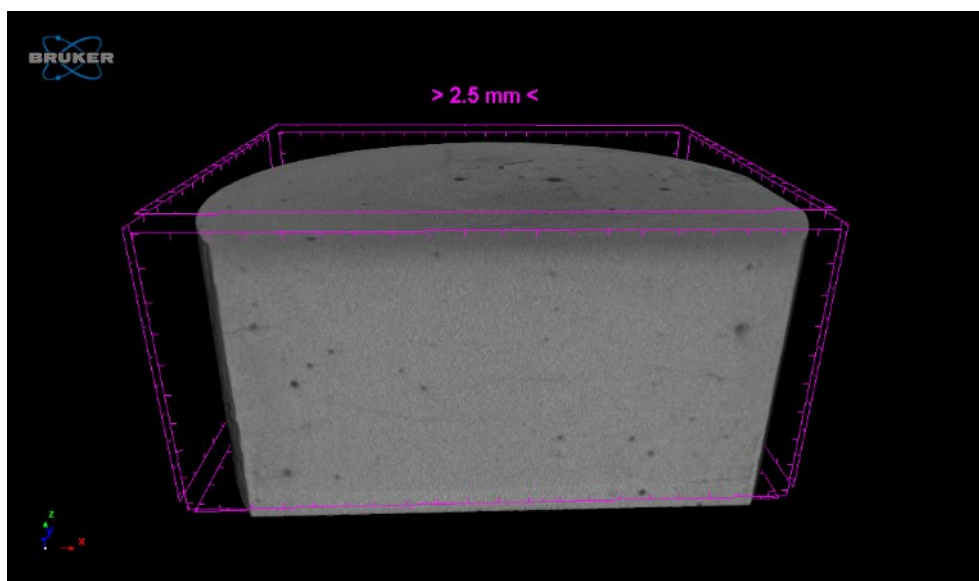


Figura I.3: *Slices* reconstruídos em 3D do topo da amostra despressurizada rapidamente.

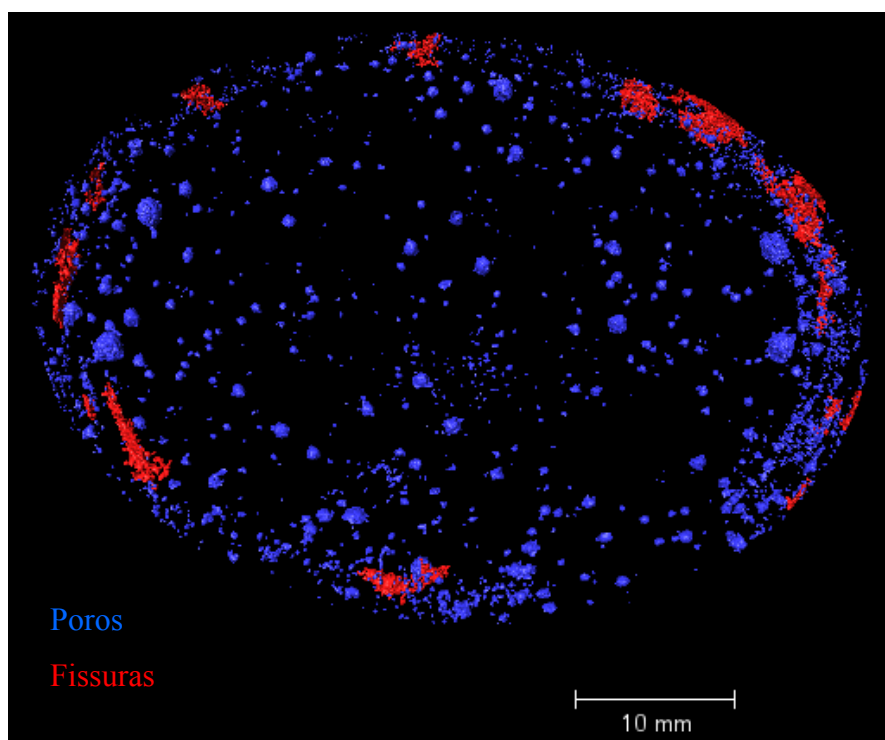


Figura I.4: Espaço vazio de uma faixa de 4,8 mm da amostra despressurizada rapidamente.

No caso das amostras despressurizadas lentamente, a Figura I-5 apresenta os *slices* reconstruídos do topo da amostra. Nesta amostra não foram verificadas fissuras por meio da inspeção visual dos *slices* reconstruídos. Entretanto, verificou-se a presença de algum material nos poros de ar aprisionado.

A Figura I.6 apresenta uma faixa de 4,8 mm do topo da amostra, que foi despressurizada lentamente, após o processamento de distinção do espaço vazio entre fissuras e poros. Nesse caso, só foram detectados poros.

A Tabela I.1 apresenta os resultados obtidos pela quantificação do espaço vazio da amostra despressurizada rapidamente (Amostra 1) e da amostra despressurizada lentamente (Amostra 2). No caso da amostra 2, apenas o espaço poroso do topo foi quantificado.

Por meio dos resultados obtidos pode-se dizer que apenas uma pequena quantidade de poros foram detectados em ambas as amostras. Os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, onde foi pequena porção da parte central da amostra foi utilizada, mostraram que a pasta possuía 0,17 % de poros maiores que 20 μm , que são os detectados pela microtomografia, considerando o tamanho do pixel de 16 μm durante a aquisição de

dados. Estes valores foram um pouco inferiores aos detectados por microtomografia, no entanto, considerando que são técnicas bastante diferentes pode-se dizer que o tratamento de dados apresentou um bom ajuste.

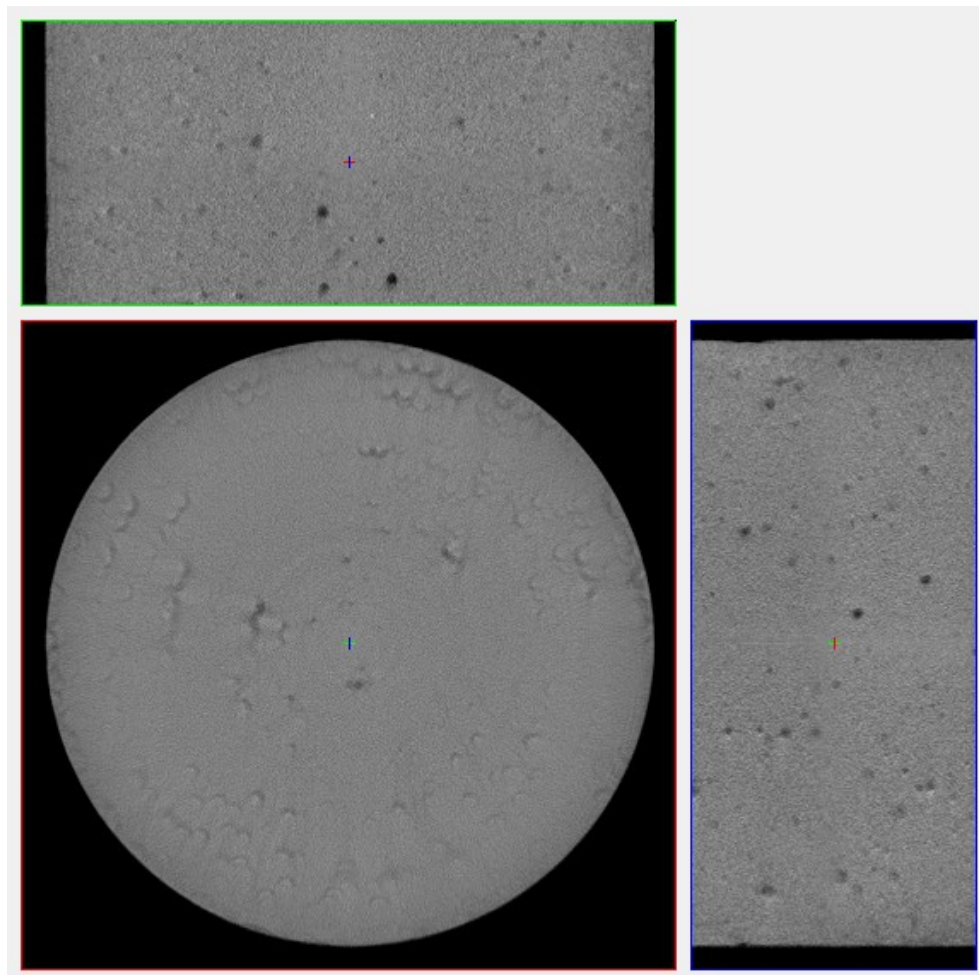


Figura I.5: *Slices* reconstruídos do topo da amostra despressurizada lentamente.

Figura I.6: Espaço vazio de uma faixa de 4,8 mm da amostra despressurizada lentamente.

Quanto à presença de trincas ou fissuras, as amostras despressurizadas rapidamente apresentaram fissuras, diferentes das amostras despressurizadas lentamente, onde não foi quantificado volume no espaço vazio referente à fissuras. No entanto, deve-se considerar que devido ao tamanho de pixel ajustado para a aquisição das imagens, assim como para os poros, o ensaio detectou apenas fissuras maiores que 20 μm .

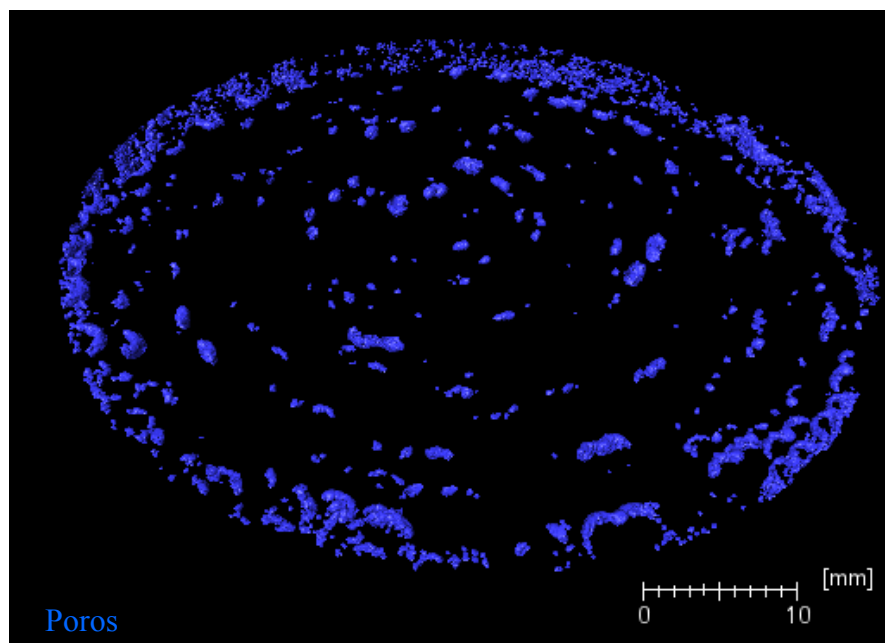


Tabela I.1: Caracterização do espaço vazio das amostras.

Amostra	Poros (mm ³)	Trincas (mm ³)	Poros (%)	Trincas (%)
1	Topo	487,76	31,87	1,69
	Meio	254,57	95,14	0,88
	Base	317,71	20,12	1,10
2	Topo	364,91	0	1,26

Devido à grande quantidade de dados e a homogeneidade do material, houve bastante dificuldade no tratamento dos dados. Novas rotinas de tratamento tiveram que ser desenvolvidas, além de ter sido requerido a utilização de um supercomputador para a reconstrução e quantificação dos parâmetros geométricos. Por isso, esta etapa do trabalho ainda não foi finalizada e o tratamento de dados ainda se encontra em processo de refinamento. Pretende-se ainda determinar a espessura das fissuras detectadas e o diâmetro dos poros detectados e comparar, os últimos, com os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio para a validação dos resultados.

APÊNDICE II – EFEITO DA TEMPERATURA E PRESSÃO DE CURA NA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO POR ULTRASSOM

Neste estudo foi avaliado o efeito da pressão de cura atmosférica e 3kpsi na cinética de hidratação por ultrassom nas temperaturas de 23°C e 60 °C. Trata-se de um estudo exploratório, pois a condição de cura na pressão de 3 kpsi e temperatura atmosférico dificilmente existirá no campo. As curvas de velocidade do pulso obtidas são apresentadas na Figura II.1 e os tempos do patamar de percolação da Tabela II.1.

Indiscutivelmente, a temperatura de cura, no nível avaliado, afetou mais significativamente as curvas de velocidade de pulso ultrassônico, e consequentemente a taxa de hidratação, do que as pressões de cura. Estes resultados também estão de acordo com os obtidos por PANG, JIMENEZ e IVERSON (2013) e SCHERER, FUNKHOUSER e PEETHAMPARAM (2010).

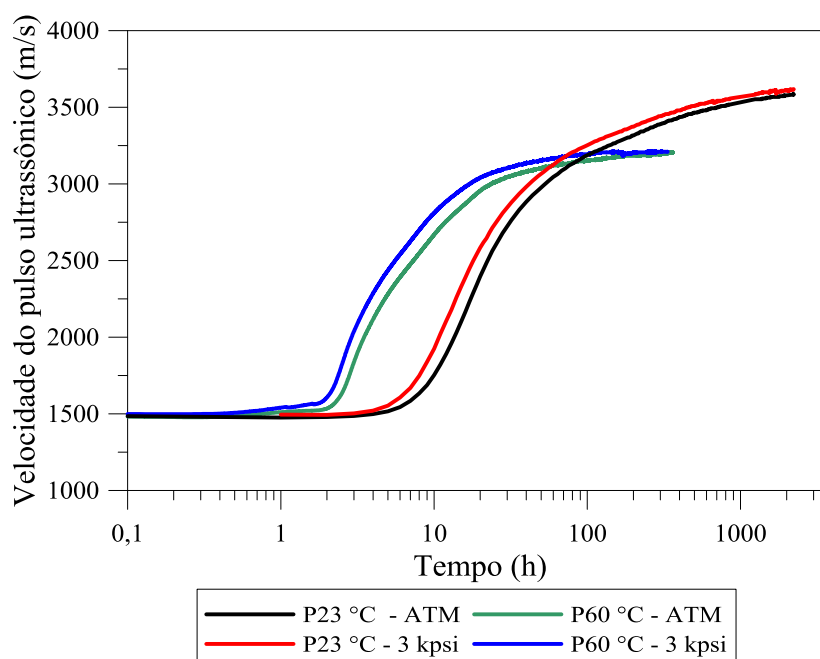


Figura II.1: Curvas velocidade do pulso ultrassônico para a pasta P curada na pressão atmosférica e de 3kpsi e na temperatura de 22 °C e 60 °C.

A pressão de cura influenciou mais significativamente na redução do tempo do patamar de percolação, quando a cura foi realizada na temperatura de 23 °C, do que quando a cura foi realizada à 60 °C. Pode-se dizer que na cura à 60 °C, as reações já tinham sido aceleradas pela temperatura, logo, o aumento da pressão de cura não reduziu

tanto o tempo do patamar de percolação, quanto quando a pasta foi curada a 23 °C. Logo, no caso estudado, a aceleração das reações de hidratação devido a temperatura de cura e pressão de cura, aparentemente, não são fenômenos cumulativos.

Tabela II.1: Patamar de percolação das pastas curadas na pressão ATM e 3kpsi na temperatura de 23 °C e 60 °C.

Temperatura	Pressão	Pp
23°C	ATM	7,55
23°C	3kpsi	6,31
60°C	ATM	2,32
60°C	3kpsi	2,03

APÊNDICE III – ESTUDO PRELIMINAR - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CUBOS DE PASTAS CONTENDO NaCl e KCl

No início da pesquisa que deu origem a esta tese, foi realizado um estudo preliminar sobre a influência da adição de NaCl e KCl na resistência à compressão de cubos. O ensaio de resistência à compressão de cubos é um ensaio de rotina realizado pelas Companhias de Serviço.

A seguinte metodologia foi adotada:

Após o preparo da pasta, conforme o item 4.3, a mesma foi vertida em um molde cúbico de latão em duas camadas e cada camada foi adensada com bastão de vidro durante 45 segundos (Figura III.1). Posteriormente, o molde com pasta foi imerso em um banho nas temperaturas de 38°C e 60°C (ambas com tolerância de $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$), de acordo com a (ABNT NBR 9831, 2006), onde permaneceu por 7 horas e 15 minutos. Depois deste período, os copos de prova foram resfriados lentamente em um banho até $(27 \pm 2,5)^{\circ}\text{C}$ por pelo menos 35 min. Em seguida, realizou-se a desmoldagem dos corpos de prova em aproximadamente 10 minutos o que totalizou 8 horas de cura.



Figura III.1: Moldagem da pasta.

O ensaio de resistência à compressão de cubos foi realizado conforme as prescrições da (ABNT NBR 9831, 2006) em uma máquina hidráulica servo-controlada com célula de carga de capacidade igual a 100 kN (Figura III.2). Para cada pasta e temperatura avaliadas foram moldados três corpos de prova cúbicos. Para os corpos de prova que apresentaram resistência à compressão abaixo de 3,45 MPa (500 psi), aplicou-se a carga de compressão a uma taxa de 6,9 MPa/min (1000 psi/min). Para corpos de

prova com resistências maiores, aplicou-se a taxa de 27,6 MPa/min (4000 psi/min). A Figura ilustra a configuração deste ensaio de resistência à compressão.

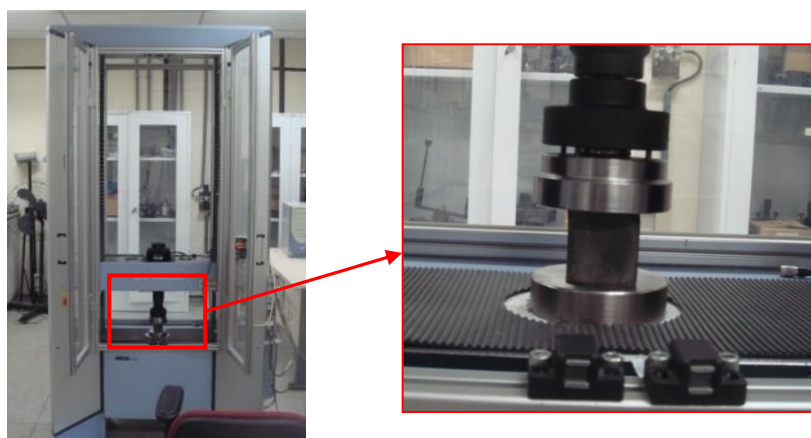


Figura III.2: Configuração do ensaio de resistência à compressão em cubos.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras III.3 e III.4.

Quando curada na temperatura de 38 °C, a adição de 5%, 10% e 15% de NaCl propiciaram um aumento na resistência à compressão em relação à pasta sem adição de sal. A adição de 20% de NaCl teve um efeito neutro e 36% de NaCl um efeito retardador. As pastas com adição de KCl apresentaram melhor desempenho mecânico que a adição de NaCl. Os resultados mostram coerência quando comparados com a taxa de reação obtidas a partir das curvas de fluxo de calor na temperatura de 23 °C (Tabela 5.11).

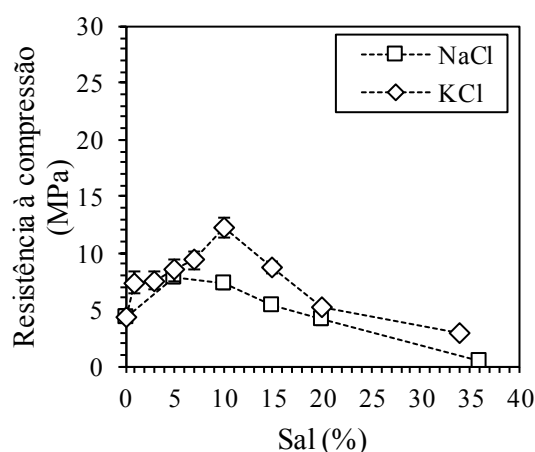


Figura III.3: Resistência à compressão de cubos para as pastas com adição de NaCl e KCl curadas na temperatura de 38 °C.

Para a cura na temperatura de 60 °C, os resultados são similares aos obtidos para cilindros Tabela 5.16 para o NaCl e Tabela 5.19 para o KCl. Logo, apesar de ser um ensaio simples, reflete bem os resultados de ensaios mais sofisticados, se mostrando uma ferramenta bastante útil em estudos exploratórios de pastas de cimento.

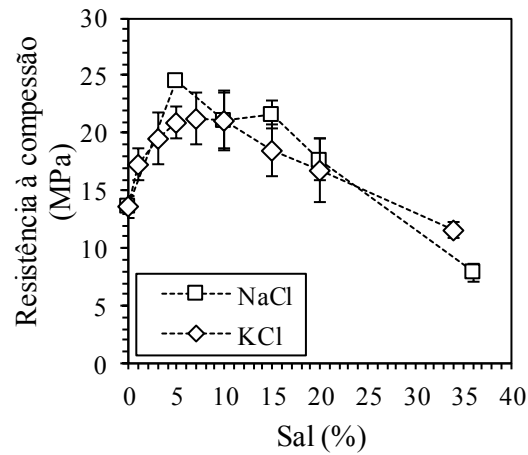


Figura III.4: Resistência à compressão de cubos para as pastas com adição de NaCl e KCl curadas na temperatura de 60 °C.