

## **Métodos de análise microestrutural para avaliação da influência da energia de mistura de suspensões cimentícias nos primeiros instantes de hidratação**

**(Methods of microstructural analysis to evaluate the influence of the energy of mixture of cement suspensions on early hydration)**

M. H. Maciel<sup>1</sup>; R. C. de O. Romano<sup>1</sup>, R. G. Pileggi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Departamento de Construção Civil  
1 Av. Prof. Almeida Prado, trav. 2, nº 83 – cep: 05424-970, São Paulo (SP)

[marcel\\_hark\\_maciel@hotmail.com](mailto:marcel_hark_maciel@hotmail.com)

### **Resumo**

A formulação de composições cimentícias baseada no conceito de empacotamento de partículas tende a resultar na formação de aglomerados em função da ação predominante das forças superficiais, exigindo um maior esforço para a mistura. Pouco se sabe, no entanto, sobre o impacto da intensidade da mistura na formação da microestrutura dos materiais cimentícios, principalmente nas primeiras horas de hidratação. Neste trabalho, uma suspensão de cimento Portland foi preparada sob distintas condições de cisalhamento (500, 2000 e 10000 rpm) e a hidratação foi paralisada após 30 minutos, 6 e 24 horas. A microestrutura em formação foi avaliada a partir de porosimetria de intrusão de Hg e isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>. Os resultados indicam que a distribuição de poros das pastas ao longo da hidratação torna-se mais refinada. No entanto, analisando-se os resultados em conjunto com os correspondentes graus de hidratação, notou-se que a técnica de adsorção de N<sub>2</sub> é mais eficiente para análise da microestrutura nas primeiras horas de hidratação que a porosimetria de intrusão de mercúrio.

*Palavras chave: cimento Portland; hidratação; microestrutura; porosimetria de intrusão de mercúrio; adsorção de N<sub>2</sub>.*

### **Abstract**

The formulation of cementitious compositions based on the concept of particle packing tends to the formation of agglomerates as a function of the predominant action of the surface forces, requiring a greater effort to the mixture. Little is known, however, about the impact of the intensity of the mixture in the formation of the microstructure of cementitious materials, especially on the first hours of hydration. In this work, a suspension of Portland cement was prepared under different shear conditions (500, 2000 and 10000 rpm) and the hydration was stopped after 30 minutes, 6 and 24 hours. The microstructure in formation was evaluated from Hg intrusion porosimetry and N<sub>2</sub> adsorption isotherms. The results indicate that the pore pore distribution of the pastes along the hydration becomes more refined. However, analyzing the results together with the corresponding degrees of hydration, it was noted that the N<sub>2</sub> adsorption technique is more efficient for analysis of the microstructure in the first hours of hydration than mercury intrusion porosimetry.

*Keywords: Portland cement; hydration; microstructure; mercury intrusion porosimetry; N<sub>2</sub> adsorption.*

## **INTRODUÇÃO**

Uma das melhores alternativas para a minimização do impacto ambiental causado pela emissão de CO<sub>2</sub> da indústria cimentícia é a sua substituição por filler calcário [1] e por argilas calcinadas [2], sendo esses materiais definidos mundialmente como materiais cimentícios suplementares (da sigla inglesa SCM – *supplementary cementitious material*).

No entanto, a utilização de materiais que proporcionam um empacotamento de partículas mais otimizado também aumenta a tendência de aglomeração entre as partículas uma vez que estes frequentemente possuem maiores finura e área superficial específica que o cimento Portland.

O processo de mistura é um dos principais responsável pela eficaz dispersão das partículas. Sabe-se que a intensidade da mistura afeta a cinética de reação [3] e as propriedades reológicas das suspensões cimentícias [4]. A influência desses aspectos sobre a microestrutura da suspensão tem sido avaliada, sobretudo ao modo como a cinética de hidratação nos primeiros instantes da reação afeta a floculação das partículas [5,6]. No entanto, a porosimetria de intrusão de mercúrio, método mais utilizado para avaliar a microestrutura de suspensões cimentícias através de sua distribuição de poros, não é eficiente para essa análise nas primeiras horas de hidratação. Primeiramente, o próprio método apresenta importantes limitações, principalmente em função da dificuldade de se relacionar adequadamente a pressão de intrusão do mercúrio com o diâmetro corresponde dos poros [7].

Em suspensões cimentícias nas primeiras horas de hidratação, outros problemas ocorrem, tais como: imprecisão da análise em amostras particuladas, danificação da microestrutura não completamente consolidada em função da intrusão de mercúrio, etc. Assim, geralmente a análise da distribuição de poros por intrusão de mercúrio somente se inicia a partir das 24 horas de hidratação [8].

Uma alternativa é a utilização da técnica de adsorção e dessorção de gás N<sub>2</sub>, frequentemente utilizada para determinação da área superficial específica dos materiais pelo método BET [9]. Contudo, utilizando-se os dados de volume de gás adsorvido ao longo de toda a curva da isoterma (adsorção/dessorção) é possível determinar a distribuição de poros com diâmetro de até 200nm, justamente a faixa de poros mais presente em pastas cimentícias [9]. Além disso, a técnica apresenta a vantagem de não danificar a microestrutura da amostra, mesmo se ela for frágil e possibilitar a avaliação de material particulado com maior precisão.

Neste estudo, o objetivo foi avaliar como a intensidade de mistura (500, 2000 e 10000 rpm) impactou na distribuição de poros nas primeiras horas de hidratação (0.5, 6 e 24 horas). Para tanto, após a paralisação da hidratação com um método adequado [10], de modo a preservar a microestrutura da suspensão da melhor maneira possível, a distribuição de poros foi determinada por porosimetria de intrusão de mercúrio e adsorção/dessorção de gás N<sub>2</sub>. Assim, também foi possível avaliar a eficiência destes métodos na determinação da porosidade na faixa de poros que se altera de maneira mais significativa nas primeiras horas de hidratação em função da formação dos compostos hidratados que conferem a resistência ao material.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Caracterização do cimento**

O ligante utilizado neste trabalho foi o cimento Portland CPV (Holcim), normatizado de acordo com a NBR 16697:2018 [11]. Este tipo de cimento foi escolhido porque dentre os cimentos comercializados no mercado brasileiro contém o menor teor de adições, o que facilita a análise da microestrutura da suspensão.

As propriedades físicas, químicas e mineralógicas do cimento foram avaliadas pelas técnicas a seguir:

- Distribuição de tamanho de partículas: determinado em um granulômetro a laser Helos (Sympatec) com faixa de detecção entre 0,1 e 350  $\mu\text{m}$  [12].
- Área Superficial Específica (ASE): determinado por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77K em um equipamento Belsorp Max (BEL Japan), com os dados da isoterma de adsorção tratado de acordo com o método BET. O cimento foi pré-tratado sob vácuo com pressão de  $10^{-2}$  kPa a 40°C durante 16 horas em um equipamento BELPREP-vac II (BEL Japan);
- Densidade real: determinado por picnometria de gás He em um equipamento MVP 5DC Quantachrome;
- Composição química: determinado por fluorescência de raio-X (FRX) em um equipamento Minipal Cement (PANalytical), de acordo com as diretrizes gerais da norma ISSO/FDIS 29581-2: 2009 "Cement - Test Methods - Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence".
- Composição mineralógica: avaliada por difração de raio-X (DRX) em um equipamento XPERT-MPD, PANalytical, tubo de radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5404 \text{ \AA}$ ) com velocidade de  $0,02^\circ$  ( $2\theta/s$ ) na faixa entre  $5^\circ$  e  $70^\circ$  ( $2\theta$ ).
- Decomposição térmica: quantificada usando uma termobalança Netzsch, modelo STA409EP. A quantidade de pó foi padronizada em 80 mg para reduzir distorções devido a variações iniciais de massa. A temperatura foi elevada até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto. Gás  $\text{N}_2$  analítico foi usado para proteger a balança (fluxo de 20 ml/minuto) e os gás volatilizados purgados em uma taxa de 60 ml/minuto.

### **Mistura das suspensões**

As pastas foram misturadas com relação água/cimento 0,5 aplicando-se diferentes energias de mistura. Em todos os casos, todo o pó foi colocado em um recipiente metálico com a água adicionada em seguida, misturando manualmente de maneira leve para garantir a molhagem inicial das partículas. A mistura nas menores energias (500 e 2000 rpm) foi feita em um misturador IKA Labortechnik RW 20 enquanto a mistura com maior energia (10000 rpm) foi realizada em um misturador adaptado de uma Makita RT0700C. Em todas as suspensões, a mistura ocorreu durante 90 segundos.

### **Reação química**

O fluxo de calor liberado durante a reação do cimento foi monitorado por 48 horas em um calorímetro TAMAir, TA Instruments, mantendo-se a temperatura em  $23^\circ\text{C} \pm 2$ .

### **Paralisação da hidratação**

Após a mistura, 10 gramas de pasta ( $\approx 3,3 \text{ cm}^3$ ) foi colocada em recipientes plásticos de 50 ml para a cura em temperatura ( $23^\circ\text{C} \pm 2$ ) e umidade ( $98 \pm 2\%$ ) controladas.

O método utilizado para a paralisação da hidratação foi o de imersão em isopropanol com posterior troca com éter dietílico [13], para evitar a remoção direta da água por aquecimento e/ou aplicação de vácuo e garantir o menor impacto sobre os produtos hidratados, principalmente sobre o C-S-H. Os períodos de paralisação adotados (0,5, 6 e 24 horas) estão alinhados com a evolução da reação química. Assim, foi possível analisar a microestrutura da pasta com distintos graus de hidratação do cimento.

### Formação dos hidratos (Termogravimetria)

Após a paralisação da hidratação, as amostras foram moídas em um almofariz de ágata, sendo posteriormente peneiradas em peneira 75 $\mu$ m. Esses procedimentos foram tomados para minimizar ao longo do ensaio de termogravimetria problemas como o aparecimento de gradientes térmicos na amostra, além de garantir que a amostra seja representativa das características químicas das suspensões cuja hidratação foi paralisação. Os parâmetros considerados para os ensaios foram os mesmos dos utilizados para a caracterização do cimento.

### Avaliação da microestrutura

Após a preparação das amostras, a evolução da microestrutura da pasta foi obtida por porosimetria de intrusão de mercúrio em um equipamento Micromeritics, AutoPore III, modelo 9410 [14] A mesma informação também foi determinada por adsorção/dessorção de gás N<sub>2</sub> em um equipamento Belsorp Max, BEL Japan, onde é possível obter a distribuição de microporos (0,75 a 4 nm) e mesoporos (4 a 190 nm) bem como área superficial específica (ASE) através do método BET. Diferentemente do cimento anidro, o pré-tratamento das amostras após a paralisação da hidratação envolveu a aplicação de menor tempo de vácuo (5 horas em vez de 16 horas).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização do cimento

A distribuição granulométrica do cimento é apresentada na Figura 1, juntamente com uma tabela com os diâmetros característicos das partículas, os valores de densidade real e da área superficial específica (ASE). De modo geral, os resultados são condizentes com as características comuns, com diâmetro característico ( $d_{50}$ ) na faixa de 20 $\mu$ m, ASE entre 1,0 e 1,5 m<sup>2</sup>/g e densidade real próxima de 3,0 g/cm<sup>3</sup>.

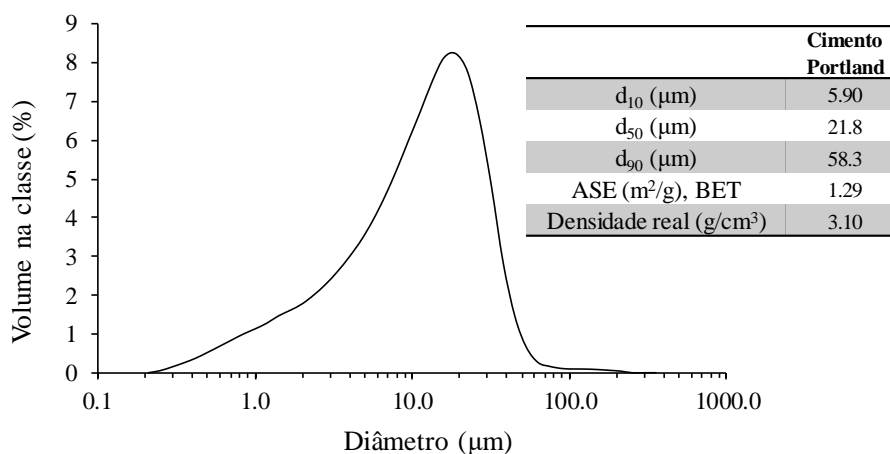


Figura 1: Características físicas das partículas de cimento (distribuição granulométrica, densidade real e área superficial específica)

Na Figura 2 é apresentado o resultado da perda de massa (TG) ao longo do aquecimento do cimento anidro, bem como a derivada da curva (DTG). Foi detectada uma perda de massa relacionada à presença de singenita, sulfato de álcali (potássio), responsável pela formação de pelotas no cimento anidro. O cimento utilizado tem uma leve pré-hidratação, indicada pela perda de massa na faixa de temperatura entre 350°C a 450°C, onde ocorre a desidratação da portlandita. Contudo, como a quantidade de portlandita correspondente calculada foi relativamente pequena (<1%), foi possível a utilização do cimento neste trabalho. A quantidade de carbonato de cálcio adicionada ao cimento também está dentro dos limites estabelecidos por norma (6,7%, sendo que o limite é de 10%).

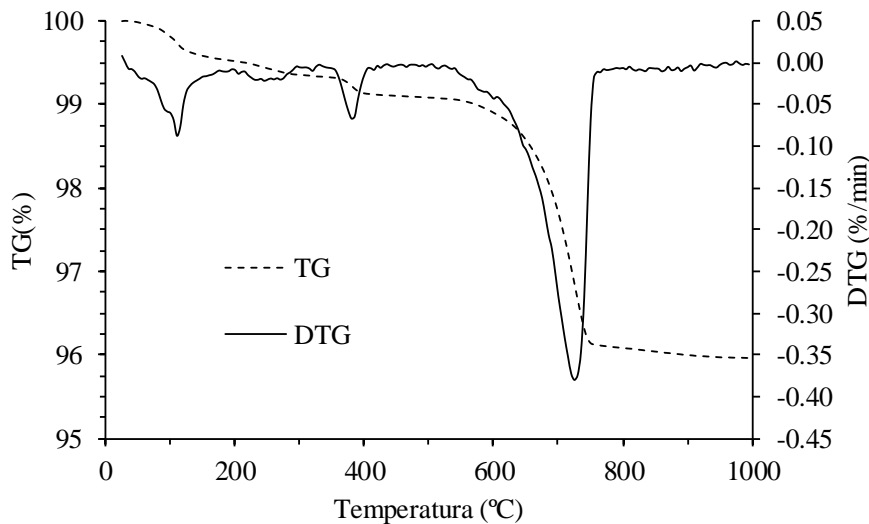


Figura 2: TG/DTG do cimento utilizado neste trabalho

A composição química do cimento é mostrada na Tabela 1 e os teores encontrados são comuns ao tipo de cimento Portland utilizado, com alto teor de cálcio, sílica, alumínio e ferro. O teor de sulfato também está alinhado com o normatizado (<5%).

O difratograma do cimento (não mostrado) indicou as principais fases do clínquer (alita, belita, aluminato tricálcico e brownmillerite), gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), e a presença de um pequeno teor de singenita. Essas mesmas fases cristalinas foram observadas em outros trabalhos que utilizaram o mesmo cimento [15,16].

Tabela 1: Composição química do cimento Portland obtido por fluorescência de raio-X (FRX)

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Equivalente Alcalino	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Outros óxidos	Perda ao fogo (PF)
Teor (%)	60,8	19,2	4,9	2,97	4,47	0,67	0,15	0,70	0,61	0,26	0,27	1,70	3,87

## Reação química e grau de hidratação

Sabe-se que ao variar as energias de mistura, a cinética de reação de suspensões cimentícias é modificada [3], visto que afetam a dispersão das partículas e a homogeneidade da pasta [4]. Assim,

suspensões com diferentes energias de mistura são um bom ponto de partida para a análise da capacidade das técnicas de avaliação da microestrutura nas primeiras horas de hidratação.

A confirmação do efeito do aumento da energia de mistura sobre a aceleração da cinética de reação é ilustrada na Figura 3 e na Tabela 2 são mostrados os graus de hidratação da pasta obtidas a partir dos dados de calorimetria e calculados conforme [17]. Os períodos salientados no gráfico ilustram os tempos utilizados para a paralisação da hidratação e avaliação microestrutural.

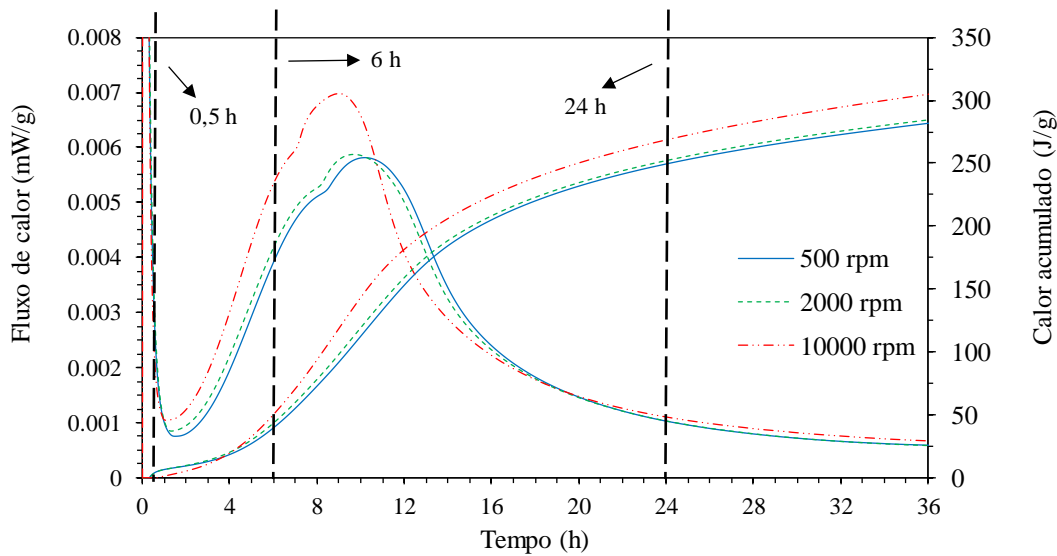


Figura 3: Fluxo de calor nas primeiras horas de hidratação de pastas misturadas com diferentes energias de mistura com a indicação dos períodos quando foi paralisaada a hidratação

Tabela 2: Grau de hidratação de pastas de cimento com diferentes energias de mistura

	Grau de hidratação – $\alpha$ (%)		
	0,5 hora	6 horas	24 horas
500 rpm	0,80	8,51	53,1
2000 rpm	0,85	9,42	53,8
10000 rpm	1,19	12,1	58,6

Os períodos de paralisação foram escolhidos por ser anterior ao começo do período de indução (0,5 hora), durante o período de aceleração (6 horas) e durante o período de desaceleração (24 horas).

Percebeu-se que a cinética de reação é dependente da condição de cisalhamento imposta durante a mistura, sendo mais impactante durante o período de aceleração (6 horas) – 42% maior na pasta misturada a 10000 rpm em comparação com a pasta misturada com menor energia. Isso ocorre porque o processo de mistura mais intenso acelera a dissolução dos íons que antecipam a ocorrência do período de aceleração (1,8h em comparação com 2,9h), além de intensificar a precipitação de hidratos por favorecer a supersaturação sobretudo dos íons cálcio e expor maior área de superfície das partículas.

A formação dos compostos hidratados para cada tempo e forma de mistura adotados é ilustrado na Figura 4 a partir da avaliação da DTG.

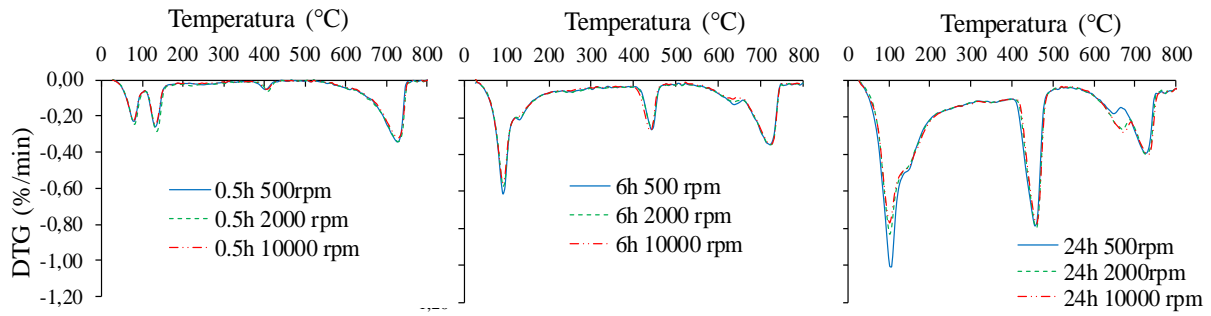


Figura 4: Termogravimetrias diferenciais (DTG) em função do tempo de hidratação (0,5, 6 e 24 horas) e da intensidade da mistura (500, 2000 e 10000 rpm)

Pode-se observar que com o avanço da hidratação as perdas de massa são mais intensas nos dois primeiros picos. as decomposições observadas até 350°C representam o consumo da gipsita (segunda inflexão) concomitante com a formação de C-S-H e etringita (primeira inflexão). A diferenciação entre elas é difícil porque ocorrem em temperaturas muito próximas, sendo que sobreposições são frequentes. O segundo pico, referente à formação de portlandita, apresenta a mesma tendência.

Em relação ao pico referente a descarbonatação, cuja perda de massa ocorre entre 500 e 800°C, pode-se observar que na pasta misturada com maior energia, cuja reação foi mais acelerada que nas demais, a carbonatação também foi mais intensa. Isso acontece porque à medida que a hidratação avança, a área superficial da pasta torna-se maior, o que a tornando-se mais susceptível à precipitação de carbonatos na superfície dos grãos. Esse problema foi minimizado pelos cuidados ao longo do processo, como adequada paralisação da hidratação e colocação das amostras em dessecadores, mas ainda assim ocorreu. Além disso, é importante destacar que o carbonato de cálcio formado se decompõe em uma temperatura menor devido à alteração em sua cristalinidade e tamanho dos grãos [18].

Comparando as amostras com diferentes intensidades de mistura nos mesmos instantes de hidratação, não é fácil distinguir visualmente a diferença entre as curvas. Deste modo, os valores de hidratos (C-S-H e etringita) – perda de massa até 350°C - e de portlandita – perda de massa entre 350 e 450°C, são apresentados na Figura 5 a seguir em função da área superficial específica (ASE) correspondente obtida por BET. Ressalta-se que o teor de portlandita foi obtido após correção estequiométrica.

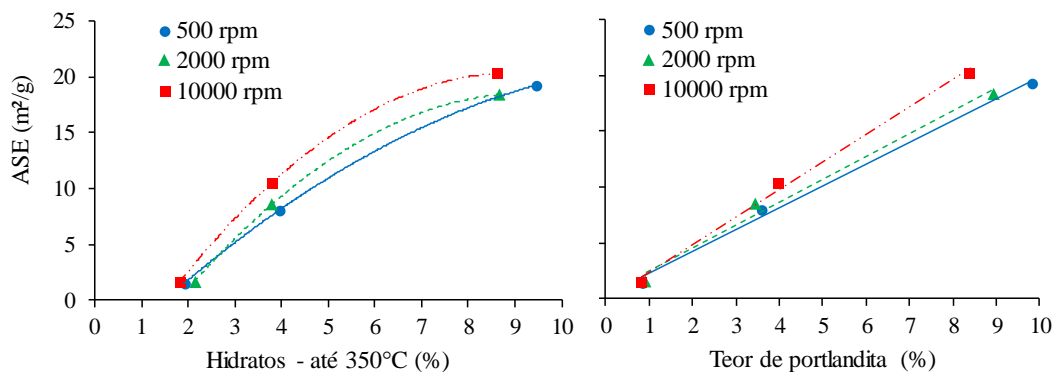


Figura 5: Correlação entre hidratos (perda de massa até 350°C) e teor de portlandita com a área superficial específica (ASE) das pastas

Como esperado, há correlação entre a quantidade de hidratos formados e a área superficial específica das amostras, tanto para a soma de etringita e C-S-H detectada até 350°C quanto de portlandita. Contudo, o aumento da área superficial específica não é independente da intensidade da mistura, isto é, para a mesma intensidade de reação, mais ASE é formada na pasta misturada a 10000 rpm.

Uma hipótese é que o C-S-H formado em uma suspensão misturada com maior energia possui maior densidade com relação ao formado nas demais suspensões. Dado que o C-S-H mais denso também possui maior área superficial [19], as pastas que contêm maior teor desse tipo de hidrato tendem a ter maior área superficial global. O mesmo ocorre em pastas curadas em diferentes temperaturas, sendo que a maior temperatura favorece a formação de hidratos mais densos, ou seja, a suspensão fica com maior porosidade capilar e maior área superficial específica [20].

Isso tem importantes implicações para a microestrutura das suspensões, uma vez que fica demonstrado que a mesma magnitude de reação em condições diferentes pode gerar distintas morfologias de hidratos, o que, por fim, altera a microestrutura em formação.

### Evolução da microestrutura

Na Figura 6 são apresentadas as distribuições de poros e as porosidades acumuladas das pastas obtidas por porosimetria de intrusão de mercúrio. Também está representado a relação entre o grau de hidratação e o volume intrudido correspondente.

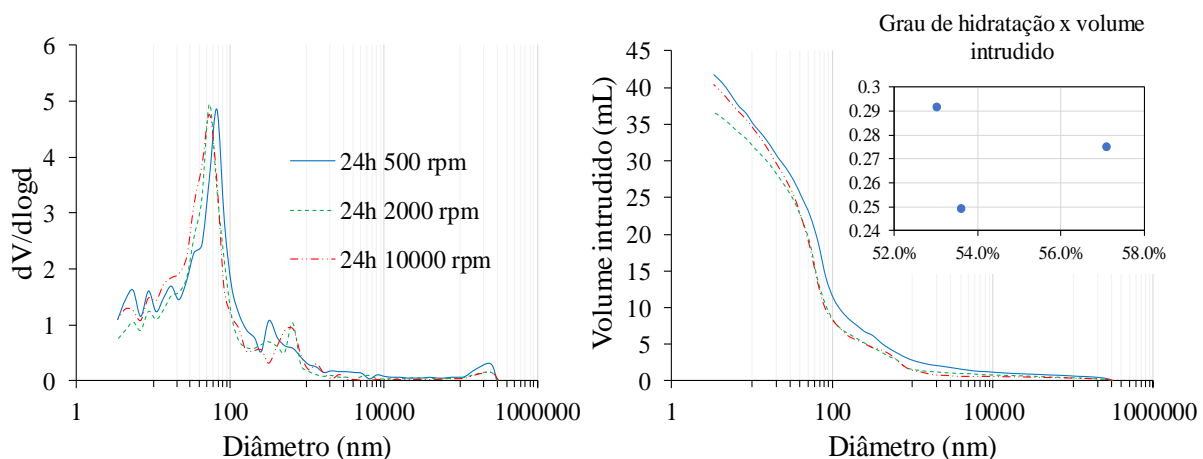


Figura 6: Distribuição de poros e porosidade acumulado obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio. Também é apresentada a relação entre grau de hidratação e o volume intrudido de mercúrio

Os ensaios somente foram realizados às 24 horas porque a intrusão depende de que a microestrutura da pasta esteja suficientemente consolidada, o que impediu a realização dos ensaios nas amostras paralisadas com 0,5 hora e 6 horas de hidratação.

No entanto, mesmo às 24 horas de hidratação, esta técnica apresenta limitações que em parte já foram tratadas na literatura [7], sobretudo relacionadas com o impacto do formato dos poros na pressão aplicada sobre o mercúrio intrudido e conseqüentemente na estimativa do diâmetro. Além do mais, em sistemas com microestrutura mais frágil onde a hidratação ainda está ocorrendo, a própria pressão executada durante esse ensaio danifica a sua microestrutura.

Assim, não foi possível estabelecer correlação entre o volume intrudido e o grau de hidratação, ou seja, a técnica de MIP nestas condições não permite retratar adequadamente a situação da



microestrutura da pasta. Para tentar estabelecer uma conexão entre microestrutura e hidratação, uma alternativa é utilizar os dados de isotermas de adsorção/dessorção de gás  $N_2$ . Na Figura 7 são apresentados os volumes adsorvidos de gás referentes à faixa dos mesoporos (4-190 nm) obtidos através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [21]. Este método calcula a microporosidade a partir da equação de Kelvin considerando o progressivo esvaziamento do gás condensado nesses poros durante a dessorção.

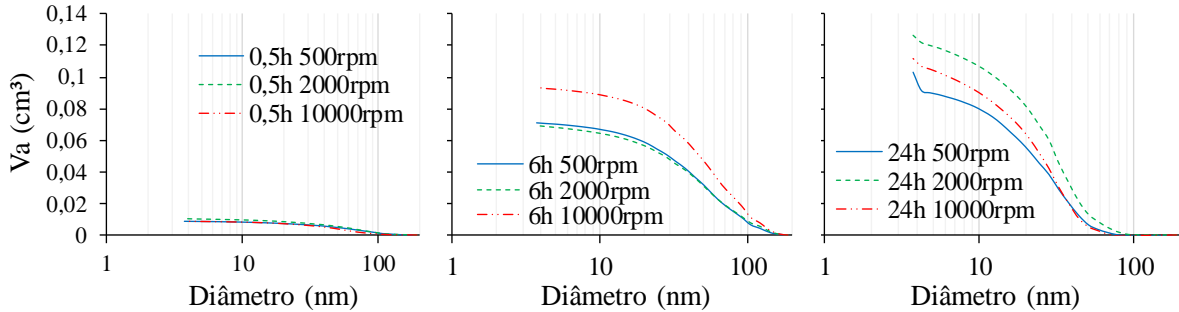


Figura 7: Distribuição discreta de mesoporos obtida pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) em função do tempo de hidratação (0,5, 6 e 24 horas) e da intensidade da mistura (500, 2000 e 10000 rpm)

Essa faixa de poros é relacionada à formação de porosidade gel entre as partículas de C-S-H. À medida que a hidratação avança, os hidratos formados ocupam esses espaços, a distribuição de poros torna-se mais refinada, ou seja, as curvas tendem a se deslocar à esquerda na direção dos menores diâmetros. No entanto, o volume total dos poros é maior pela dissolução da partícula, aumentando sua porosidade interna, e pela maior presença de hidratos, principalmente C-S-H, o que aumenta a porosidade gel da suspensão.

No mesmo ensaio de adsorção de  $N_2$ , pode-se obter a distribuição dos microporos (0,75-4 nm) relacionada à porosidade entre as lamelas de C-S-H. Assim, quanto maior a formação desse hidrato, maior o volume total de poros nessa faixa. Na Figura 8 são mostradas as distribuições de poros acumuladas calculadas de acordo com o método Horváth-Kawazoe [21], que considera que todos os poros preenchíveis pela condensação do gás durante a adsorção possuem morfologia em forma de duas placas paralelas, estrutura semelhante à encontrada entre as lamelas do C-S-H.

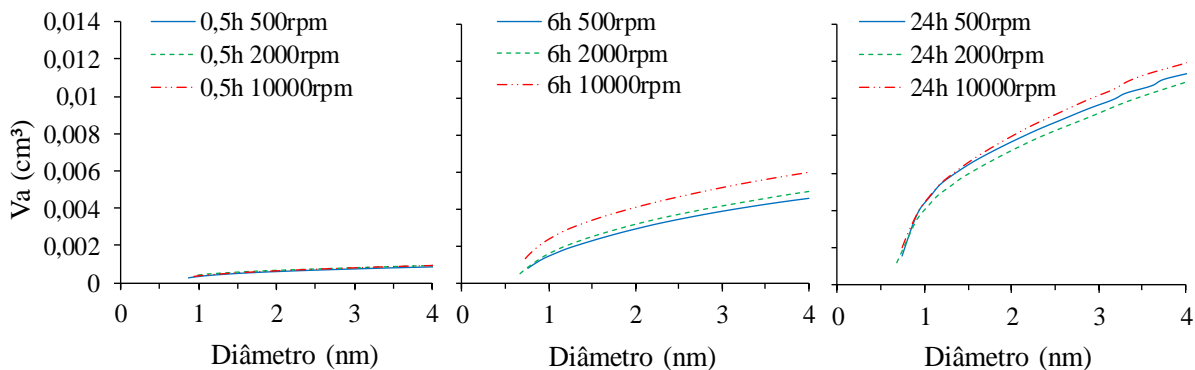


Figura 8: Distribuição acumulada de microporos obtida pelo método HK (Horváth-Kawazoe) em função do (a) tempo de hidratação (0,5, 6 e 24 horas) e (b) da intensidade da mistura (500, 2000 e 10000 rpm)

Como esperado, o avanço da hidratação também aumenta o volume de poros nessa faixa, porém, esse aumento acompanha o aumento na intensidade de mistura, seguindo a mesma tendência encontrada na análise do grau de hidratação (Tabela 2).

Para comprovar essa relação entre a hidratação das pastas e a microestrutura analisada por adsorção de gás N<sub>2</sub>, na Figura 9 são ilustradas as correlações entre o volume dos poros na faixa de microporosidade e de mesoporosidade em função do grau de hidratação das pastas.

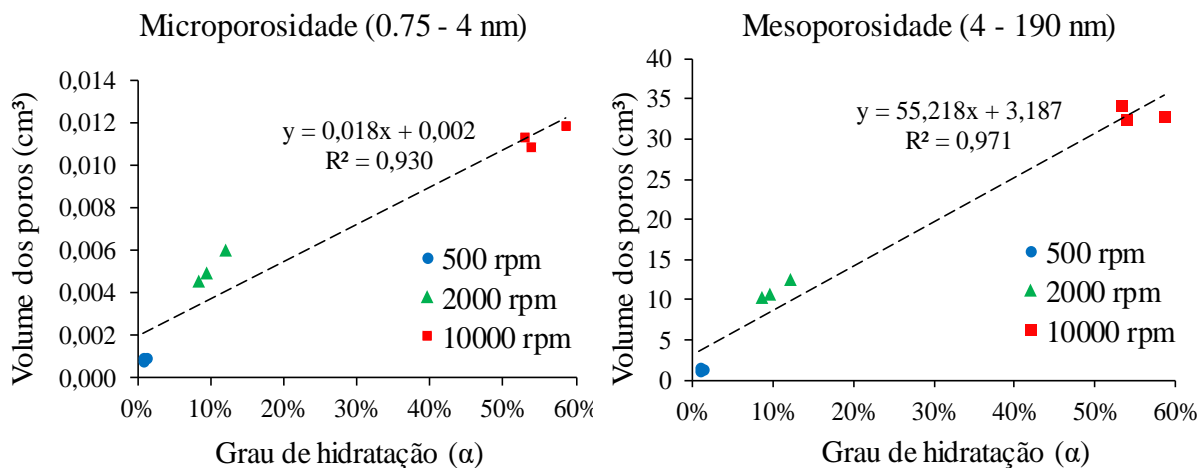


Figura 9: Correlações entre o volume dos poros na faixa de volume dos poros na faixa de microporosidade e de mesoporosidade em função do grau de hidratação

Isso significa que a adsorção e dessorção de gás N<sub>2</sub>, independente da faixa e do método de análise utilizado, possui relação com a evolução da hidratação. Essa é uma importante implicação deste trabalho porque essa capacidade o torna eficaz na análise da microestrutura de pastas cimentícias nas primeiras horas de hidratação, o que não acontece com a porosimetria de mercúrio.

## CONCLUSÕES

Foi constatado a partir de ensaios de calorimetria e perda de massa (TG) que a alteração da energia de mistura efetivamente influencia na cinética de reação nas primeiras horas de hidratação do cimento. Essa influência tem importantes implicações na formação da microestrutura, o que por sua vez afeta outros parâmetros da suspensão nestes instantes, como o tempo de pega e a consolidação da pasta.

Outro efeito importante da alteração da energia de mistura é sobre a morfologia dos hidratos formados, uma vez que a evolução da ASE é mais intensa na pasta misturada com maior intensidade. Como a formação de C-S-H é a principal responsável pelo aumento de área superficial específica (ASE) durante a hidratação de suspensões cimentícias, é razoável supor que essa condição gerou estruturas mais densas e conseqüentemente com menor porosidade capilar.

Na literatura, a técnica mais disseminada para a análise da microestrutura é a porosimetria de intrusão de mercúrio. Contudo, possui alguns problemas metodológicos, que se tornam-se mais críticos em suspensões cimentícias ao longo das primeiras horas de hidratação, tais como: dificuldade de relacionar o tamanho do poro com a pressão exercida sobre o Hg durante o ensaio,

dano à microestrutura durante o ensaio, além de que os resultados não são precisos em amostras particulados como os encontrados neste estudo (0,5 e 6 horas de hidratação).

Neste trabalho foi comprovado que a técnica de adsorção/dessorção de gás N<sub>2</sub> é mais indicada para avaliar a mesoporosidade e microposidade das suspensões nas primeiras horas de hidratação com a vantagem de não danificar a microestrutura da amostra durante o ensaio. Analisando as distribuições de poros obtidas e correlacionando com o grau de hidratação obtido por calorimetria, obteve-se uma ótima correlação com o volume de gás adsorvido em ambas as faixas de poros.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Projeto 2014/50948-3 – INCT CEMtec – Tecnologias Cimentícias Ecoeficientes Avançadas) e a Alcoa Foundation pelo apoio durante o desenvolvimento da pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- [1] V.M. John, B.L. Damineli, M. Quattrone, R.G. Pileggi, Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential, *Cem. Concr. Res.* 114 (2018) 65–78. doi:10.1016/j.cemconres.2017.09.013.
- [2] F. Avet, R. Snellings, A. Alujas Diaz, M. Ben Haha, K. Scrivener, Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays, *Cem. Concr. Res.* 85 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.015.
- [3] P. Juilland, A. Kumar, E. Gallucci, R.J. Flatt, K.L. Scrivener, Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems, *Cem. Concr. Res.* 42 (2012) 1175–1188. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.011.
- [4] D.A. Williams, A.W. Saak, H.M. Jennings, The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1491–1496. doi:10.1016/S0008-8846(99)00124-6.
- [5] D. Han, R.D. Ferron, Influence of high mixing intensity on rheology, hydration, and microstructure of fresh state cement paste, *Cem. Concr. Res.* 84 (2016) 95–106. doi:10.1016/j.cemconres.2016.03.004.
- [6] D. Han, R.D. Ferron, Effect of mixing method on microstructure and rheology of cement paste, *Constr. Build. Mater.* 93 (2015) 278–288. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.05.124.
- [7] S. Diamond, Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 1517–1525. doi:10.1016/S0008-8846(00)00370-7.
- [8] V. Kocaba, Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, Thesis (Phd), École Polytechnique Federale de Lausanne (EPFL), 2009.
- [9] M.C. Garci Juenger, H.M. Jennings, The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 883–892. doi:10.1016/S0008-8846(01)00493-8.
- [10] M.H. Maciel, G.S. Soares, R.C. de O. Romano, M.A. Cincotto, Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2018). doi:10.1007/s10973-018-7734-5.
- [11] ABNT, NBR 16697 : Cimento Portland - Requisitos, (2018).
- [12] R.A. Rojas-Ramírez, M.H. Maciel, R.C. de Oliveira Romano, R.G. Pileggi, A.C.V. Coelho, The impact of vermiculite residual fines in the rheological properties of cement pastes formulated with different waste contents, *Appl. Clay Sci.* 170 (2019) 97–105. doi:10.1016/j.clay.2019.01.017.

- [13] J.M. Makar, T. Sato, The effect of drying method on ordinary Portland cement surfaces during the early stages of hydration, *Mater. Struct.* 46 (2012) 1–12. doi:10.1617/s11527-012-9878-2.
- [14] R.C. de O. Romano, Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil., Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, 2013. doi:10.11606/T.3.2013.tde-27122013-113747.
- [15] M.H. Maciel, R.C. de O. Romano, R.G. Pileggi, Pre-hydration influence on cement consolidation, in: *Pequim*, 2015: p. 12.
- [16] R.C.O. Romano, Avaliação das interações físico-químicas entre resíduo de bauxita e cimento Portland., (2016).
- [17] P. Lawrence, M. Cyr, E. Ringot, Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration, *Cem. Concr. Res.* 33 (2003) 1939–1947. doi:10.1016/S0008-8846(03)00183-2.
- [18] K. Scrivener, R. Snellings, B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, London, 2016. [https://books.google.com.br/books/about/A\\_Practical\\_Guide\\_to\\_Microstructural\\_Ana.html?hl=pt-BR&id=yJ2mCwAAQBAJ](https://books.google.com.br/books/about/A_Practical_Guide_to_Microstructural_Ana.html?hl=pt-BR&id=yJ2mCwAAQBAJ) (accessed December 1, 2016).
- [19] P.D. Tennis, H.M. Jennings, A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 30 (2000) 855–863. doi:10.1016/S0008-8846(00)00257-X.
- [20] A.M. Gajewicz-Jaromin, P.J. McDonald, A.C.A. Muller, K.L. Scrivener, Influence of curing temperature on cement paste microstructure measured by <sup>1</sup>H NMR relaxometry, *Cem. Concr. Res.* 122 (2019) 147–156. doi:10.1016/j.cemconres.2019.05.002.
- [21] K.K. Aligizaki, *Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, Interpretation and Requirements*, CRC Press, 2014.