

# **EFEITOS DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE AMASSAMENTO NA RESISTÊNCIA DO CONCRETO**

Trabalho apresentado como requisito à obtenção do grau de Técnico do Curso de Tecnologia em Concreto , na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Curitiba.

**CURITIBA  
ABRIL DE 2013**

**DANIEL CESAR ANTUNES PAREDES  
JULIANO HENRIQUE BRONHOLO**

**EFEITOS DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE  
AMASSAMENTO NA RESISTÊNCIA DO CONCRETO**

Trabalho apresentado como requisito à obtenção do grau de Técnico do Curso de Tecnologia em Concreto, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Curitiba.

Orientador: Prof.Dr. Wellington Mazer

**CURITIBA  
ABRIL DE 2013**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradecemos primeiramente a Deus, que nos proporcionou força para seguir vencendo todos os obstáculos para a conclusão desta pesquisa.

À empresa CASSOL Pré-Fabricados, que forneceu materiais e equipamentos para a elaboração de todos os ensaios necessários para a realização deste trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná, em especial ao Prof.Dr. Wellington Mazer pela boa vontade e atenção dedicada à nossa orientação neste trabalho.

Aos nossos familiares que sempre souberam dividir os tempos de lazer com os tempos dedicados a esta pesquisa e sempre dando apoio não nos deixando desistir.

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

### **EFEITOS DA TEMPERATURA DA ÁGUA DE AMASSAMENTO NA RESISTÊNCIA DO CONCRETO**

Por

Daniel Cesar Antunes Paredes  
Juliano Henrique Bronholo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Concreto, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, defendido e aprovado em 22 de abril de 2013, pela seguinte banca de avaliação:

---

Prof. Orientador – Wellington Mazer  
UTFPR

---

Profa. Helena Akemi Umezawa  
UTFPR

---

Tecnóloga Mariana Perussolo Lopes  
Intertechne Consultores S.A.

**Paredes, Daniel Cesar Antunes**

**Bronholo, Juliano Henrique**

Efeitos da temperatura da água de amassamento na resistência do concreto.

45 p.

Trabalho de Diplomação – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curso de Tecnologia em Concreto

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Efeito da Temp. sobre a cinética de hidratação do Cimento Portland	08
Figura 2 – Processo de aglomeração do cimento	09
Figura 3 - Modelo diagramático dos tipos de água associada	13
Figura 4- Difusão de água livre	14
Figura 5- Modelagem do concreto	16
Figura 6- Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica	18
Figura 7- Esquema da Taxa de libertação de Calor de hidratação	21
Figura 8- Betoneira de eixo vertical	25
Figura 9- Corpo de prova à 5°C	26
Figura 10 Corpo de prova à 20°C	27
Figura 11 Corpo de prova à 60°C	27

## ÍNDICE DE TABELAS E GRÁFICO

Tabela 1 -Caracterização dos materiais	24
Tabela 2 - Resistência a compressão média e evolução da resistência	28
Tabela 3 – Temperaturas e Slump	29
Gráfico – Comparativo de resistências	33

## LISTA DE SIGLAS

ABNT- associação Brasileira de Normas Técnicas

BSI – British Standards Institution

NBR - Norma Brasileira aprovada pela ABNT

Aft= etringita

Afm= monossulfato

$Al_2O_3$  – oxido de alumínio ou Alumina

C= CaO = óxido de cálcio

C-S-H = silicato de cálcio hidratado

$C_3S$ = silicato tricálcico

$C_2S$ = silicato dicálcico

$C_3A$  =Aluminato tricálcico

$C_4AF$ = Ferro Aluminato Tetracálcico

CP-V ARI RS= Cimento Portland de Alta resistência inicial resistente a sulfatos

H=  $H_2O$  = água

S= $SiO_2$  = Óxido de silício ou Sílica

$\bar{S}$  = sulfato

## LISTA DE SÍMBOLOS

A,B,C,D= concentrações de produtos e reagentes

a,b,c,d= coeficientes de reação

K= constante de equilíbrio

% =porcentagem

## LISTA DE UNIDADES

$^{\circ}C$ = grau Celsius

KCal= quilocaloria

Kg= quilograma

m= metro

nm= nanômetro

MPa= megaPascal

k= Kelvin

J=Joule

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VI
ÍNDICE DE TABELAS E GRÁFICO .....	VI
LISTA DE SIGLAS .....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	VII
LISTA DE UNIDADES.....	VII
SUMÁRIO.....	7
RESUMO.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 OBJETIVOS .....	11
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	11
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	12
2.1 A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND.....	12
2.2 TERMODINÂMICA QUÍMICA .....	14
2.2.1 CINÉTICA QUÍMICA .....	14
2.2.2 EQUAÇÃO DE ARREHNIOUS .....	17
2.3 MECANISMO DA HIDRATAÇÃO.....	19
2.4 PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER .....	20
2.4.1 A ÁGUA NO CIMENTO HIDRATADO.....	22
2.4.2 DIFUSÃO DE ÁGUA LIVRE ATRAVÉS DE CAMADAS DE HIDRATAÇÃO .....	24
2.4.3 ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA HIDRATAÇÃO.....	27
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS .....	33
4. RESULTADOS E ANÁLISES .....	38
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	41
5.1 CONCLUSÕES .....	41
5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	42
REFERÊNCIAS.....	43

## RESUMO

Existem muitos estudos referentes à influência da temperatura ambiental e da temperatura de cura sobre as propriedades do concreto endurecido. Por ser muito importante a influência da temperatura no desenvolvimento da resistência à compressão do concreto, o presente estudo demonstra que o aumento da temperatura da água de amassamento promoveu uma evolução nas resistências iniciais do concreto. Este trabalho apresenta comparação de resultados práticos, envolvendo influência de temperatura e taxa de hidratação dos concretos. Além disso, relaciona-se os efeitos ocorridos devido a variação de temperatura da água de amassamento com as alterações microestruturais supostamente ocorridas.

Palavras chave: temperatura da água de amassamento, taxa de hidratação, microestrutura.

## **ABSTRACT**

There are observed many studies “o the influence of environmental temperature and cure temperature on the properties of hardened concrete, however, considering the importance of temperature influence on the development of concrete’s compressive strength , this study demonstrates that the temperature increase of mixing water promoted an evolution in the early strength of concrete. The present study sought to compare the results with practical work involving the influence of temperature and rate of hydration of concrete. Furthermore, this study sought to relate the effects occurring by temperature variation of mixing water with the microstructural changes supposedly occurred.

Keywords: mixing water temperature, rate of hydration, microstructure.

# 1 INTRODUÇÃO

Segundo Metha (1994), a temperatura de cura é um fator que exerce influência nas propriedades do concreto, dentre elas resistência à compressão, tempos iniciais e finais de pega, etc. Malhotra (1956) cita a influência das temperaturas iniciais de cura na maturidade do concreto, sendo que o aumento da temperatura acelera o processo de hidratação do cimento. Joss e Reinhart (2002) verificaram que o incremento da temperatura produz uma melhora na permeabilidade do concreto.

Observam-se muitos estudos (LAGUNA e IKEMATSU 2009; LAI, W.L et al, 2009 e Gardner, 2005), referentes à influência da temperatura ambiental e da temperatura de cura sobre as propriedades do concreto, no entanto, considerando a importante influência da temperatura no desenvolvimento da resistência à compressão do concreto, pretende-se avaliar se o aumento da temperatura da água de amassamento acelera o processo de hidratação do cimento, auxiliando no aumento de resistências iniciais do concreto.

## **1.1 OBJETIVOS**

### Objetivo Geral

O objetivo principal do trabalho consiste em analisar a influência da temperatura da água de amassamento nas propriedades do concreto fresco e endurecido.

### Objetivos Específicos

Avaliar a consistência através do abatimento do tronco de cone;

Analisar a resistência a compressão a 1,3, 7 e 28 dias, em concretos preparados nas temperaturas de 5°C, 20°C e 60°C.

## **1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO**

Este trabalho está dividido em 5 capítulos e seu conteúdo distribuído em conformidade com a descrição a seguir.

O primeiro capítulo, introdutório onde apresenta o objetivo da pesquisa.

O segundo capítulo, fundamentos teóricos está subdivididos em 6 subitens, sendo eles:

- a) Hidratação do cimento portland
- b) Mecanismo da hidratação
- c) Princípio de Le Chatelier
- d) A água no cimento hidratado
- e) Difusão de água livre
- f) Aspectos físico químicos da hidratação

O terceiro capítulo, procedimentos metodológicos apresenta como foram preparados os corpos de prova e como foram executados os ensaios de compressão.

O quarto capítulo, apresenta os resultados obtidos e análise

O quinto capítulo apresenta as conclusões e considerações finais

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

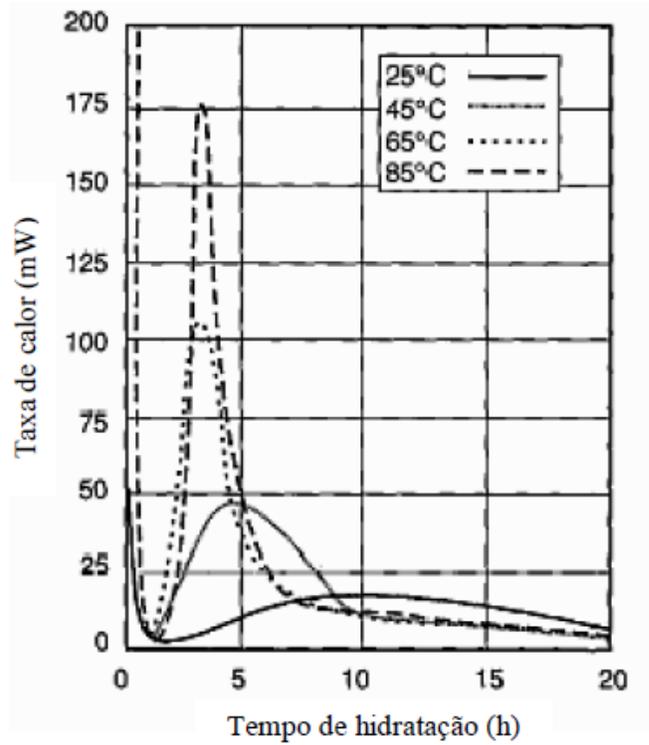
Recentemente, o início das reações de hidratação do cimento portland tem sido área de estudo muito ativa (METHA E MONTEIRO,1994). A transformação da pasta de cimento ou de concreto de líquido a sólido é normalmente observada durante as primeiras horas após a mistura, e inicia quando a primeira estrutura torna-se rígida. É geralmente acordado que as reações de hidratação são responsáveis por definir a estrutura deste compósito, mas ainda é desconhecido o processo dessas reações. É importante compreender os processos químicos (hidratação) e microestrutural (consolidação) e de que maneira estes se relacionam durante as primeiras horas de hidratação, podendo assim prever e controlar o comportamento do concreto fresco. Embora o desenvolvimento de produtos de hidratação seja muito lento durante as primeiras horas, imediatamente após o cimento e a água entrarem em contato, uma camada gelatinosa aparece na superfície das partículas. Esta camada espessa à medida que prossegue a hidratação, formando um produto coloidal amorfo rico em óxido de cálcio, sílica e água. Este gel também é rico em alumina e contém quantidades substanciais de sulfato. Depois de umas poucas horas de hidratação, é possível identificar silicato de cálcio hidratado sobre a superfície dos grãos de cimento.

A cinética de hidratação durante as primeiras horas também é bastante complexa para se estudar através de métodos clássicos. Durante este intervalo de tempo, a hidratação é muito lenta, é comumente chamada de período de indução.

A temperatura é o fator que mais afeta a cinética de reação na hidratação do cimento Portland. A taxa de hidratação do cimento, a estabilidade e a morfologia dos produtos de hidratação são fortemente dependentes deste parâmetro e a temperatura elevada acelera a hidratação do cimento.

Este fato pode ser observado na figura abaixo, em que as curvas de calorimetria mostram que o período de hidratação entre o início e final de pega é curto e a taxa de hidratação durante o processo é superior (NELSON, 1990).

**Figura 1** Efeito da temperatura sobre a cinética de hidratação do Cimento Portland



Fonte: adaptada de Nelson, 1990

## 2.2 TERMODINÂMICA QUÍMICA

A primeira lei da termodinâmica diz que a energia não pode ser criada ou destruída. Ela somente pode mudar de forma.

Na química, a energia em forma de calor move de um lugar para outro, ou então fica armazenada entre os constituintes químicos.

Calor é definido como a energia que é transferida, como resultado de uma diferença de temperatura entre um sistema e o meio que o envolve.

É representado pela letra  $q$ . Se  $q$  é positivo, dizemos que a reação é endotérmica (ocorre com absorção de calor), em caso contrário, se  $q$  é negativo a reação é exotérmica (ocorre com a liberação de calor). A energia é denominada de cinética, quando associada ao movimento das partículas envolvidas em uma reação, e potencial quando associada a posição em que a partícula ocupa no espaço..

A energia livre do sistema é representada pela letra  $G$ , sendo definida com a energia de um sistema que não realiza trabalho (com temperatura e pressão constantes)(CARVALHO, 2002).

$$G = H - TS \quad (1)$$

onde:

$G$  = energia livre (às vezes chamada de energia livre de Gibbs);

$H$  → entalpia;

$T$  → temperatura;

$S$  → entropia do sistema.

### 2.2.1 Cinética Química

É a parte da química que se preocupa com as taxas de reações. O termo taxa é utilizado para descrever uma alteração em determinada quantidade por unidade de tempo. Seria, por exemplo, a mudança na concentração de um dos componentes de certa reação, num período de tempo (mol/segundo). Se  $X$  é uma

função que determina a concentração de um reagente em uma reação, e  $t$  o tempo, então a taxa de reação para um pequeno intervalo será dado por  $dt$  (CARVALHO, 2002).

$$\text{Taxa de reação} = \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

A taxa de reação a cada ponto de uma curva de concentração por tempo, é diretamente proporcional à concentração naquele momento. Esta equação resultante, traduz uma lei experimental que descreve a taxa dessa reação, e é conhecida como lei de reação. A constante de proporcionalidade que rege esta lei é a taxa constante ( $k$ ). As reações podem ser classificadas em termos da sua ordem. A ordem da reação indica se ela depende de um ou mais reagentes. Por exemplo, uma equação de ordem um, implica que a reação depende da concentração de somente um reagente; de ordem dois depende da concentração de dois reagentes e assim sucessivamente. O expoente que acompanha o reagente na equação da taxa de reação, é que fornece a ordem da reação. Caso tenhamos vários compostos, a soma de todos os expoentes, fornece a ordem da reação global. Por exemplo, a decomposição do  $N_2O_5$  é uma reação de primeira ordem, pois a taxa de reação depende exclusivamente da concentração do  $N_2O_5$  (CARVALHO, 2002).

1

$$\text{Taxa de reação} = k[N_2O_5]^1 \quad (3)$$

onde:

$k \rightarrow$  é a taxa constante, um valor que depende da temperatura;

$[N_2O_5] \rightarrow$  concentração do reagente.

Esses expoentes são obtidos através de ensaios experimentais realizados em laboratório. Existem fatores que determinam a taxa de uma reação, um deles é expresso pela teoria da colisão. Este modelo assume que a taxa de cada reação

depende da frequência das colisões entre as partículas envolvidas na reação. Para que as moléculas reajam entre si, elas precisam: (i) colidirem; (ii) ter certa quantidade de energia; (iii) possuir determinada geometria.

Para se aumentar a taxa de reação, é necessário que mais moléculas reajam.

Isto é possível alterando-se fatores tais como:

- aumentar a área de superfície (dos sólidos) – isto permitiria mais colisões, e também cresceria o número de moléculas com a geometria ideal;
- aumentar a temperatura – forneceria mais moléculas com a energia correta para reagir (energia de ativação);
- aumentar a concentração (para gases e soluções) – permitiria mais colisões e mais moléculas com a geometria ideal para reagir;
- usar uma catálise – seria uma forma de ajudar as moléculas a obterem a geometria ideal.

A taxa de reação pode também ser representada por meio de uma equação geral como descrito a seguir:

$$\text{Taxa de reação} = k[A]^a[B]^b \quad (4)$$

onde:

$[A]$ ,  $[B]$ , ... → concentração dos reagentes;  $k$  é a taxa constante, um valor que depende da temperatura;  $a$ ,  $b$ , ... → são os coeficientes encontrados através de ensaios em laboratório.

Se tivermos uma reação na qual A, B e C são reagentes, então podemos descrever a ordem da reação com sendo: (i) Taxa de reação =  $k[A]$  se a taxa de reação depender somente da concentração de A, implica que a reação é de primeira ordem; (ii) Taxa de reação =  $k[A][B]$  se a taxa de reação depender da concentração de A e B, implica que a reação é de segunda ordem; (iii) Taxa de reação =  $k[A][B][C]$  se a taxa de reação depender da concentração de A, B e C, implica que a reação é de terceira ordem.

Nestes dois últimos casos, a ordem da reação é definida com sendo a soma dos expoentes dos reagentes. Em geral, equações de primeira ordem são mais comuns.

Equações de ordem zero, são aquelas em que a mudança na reação independe da concentração de qualquer reagente. É possível determinar a ordem de uma reação, e conseqüentemente sua taxa de reação, usando-se a taxa de informação inicial, na qual inclui a concentração dos reagentes e a velocidade em que seus produtos são formados.

### 2.2.2 EQUAÇÃO DE ARREHNIUS

Uma maneira quantitativa de se examinar a taxa constante é através de uma equação empírica denominada de equação de ARRHENIUS, que estabelece:

$$k(T) = A.e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (5)$$

onde:

$k(T)$  → taxa constante;

$A$  → constante dada pela geometria (fator pré-exponencial);

$Ea$  → energia de ativação;

$R$  → constante universal dos gases (8.316 J/mol.K)

$T$  → temperatura absoluta (K).

Se tivermos uma geometria simples  $A$  será grande. Se  $Ea$  for alto, então o expoente será mais negativo e  $k(T)$  decresce. Aumentando-se a temperatura o expoente diminui e  $k(T)$  cresce.

O valor de  $k(T)$  não é constante, pois varia de acordo com a temperatura.

Grande parte das moléculas que se envolvem em reações químicas, não reage o tempo todo. Elas precisam colidir entre si, mas a velocidade entre elas é muito alta. De fato, é necessário que elas possuam uma certa energia (velocidade), para que possam romper uma barreira e reagirem. Esta barreira é dita energia de ativação. Podemos entender que esta energia é dada pelo calor molecular das moléculas. Esta energia de ativação precisa ser superada para que aconteça a

reação, e a velocidade da reação depende de sua magnitude. Segundo ARRHENIUS (citado por ATKINS, 1998), LAIDLER e MEISER (1999), e ainda LEVINE (1995), para todas as reações químicas ordinárias (reações simples como a do cimento Portland) e a maioria das reações complexas, a energia de ativação é um parâmetro considerado constante. Sendo assim, ela pode ser obtida através de uma equação de uma reta na forma da equação de ARRHENIUS. Para as demais reações complexas, onde a energia de ativação é considerada dependente da temperatura, deve-se utilizar uma outra equação (não a de ARRHENIUS), para se determinar  $E_a$  (ATKINS, 1998).

O fator pré-exponencial  $A$  depende da temperatura, e mede a taxa de colisões entre as moléculas, e o fator exponencial é a fração das colisões que tem energia cinética suficiente para levar à reação (energia maior que a energia de ativação). Assim sendo, o produto de  $A$  pelo fator exponencial, dá a taxa de colisões que são bem sucedidas.

Se for necessário saber a mudança na taxa constante entre duas temperaturas, conhecendo-se o valor da energia de ativação, e assumindo-se que o fator  $A$  é constante teremos:

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = e^{-\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} \quad (6)$$

onde:

$k(T_1)$  e  $k(T_2)$  → taxa constante da reação na temperatura  $T_1$  e  $T_2$ ;

$E_a$  → energia de ativação;

$R$  → constante universal dos gases;

$T_1$  e  $T_2$  → temperaturas  $T_1$  e  $T_2$  da reação em Kelvin.

## 2.3 MECANISMO DA HIDRATAÇÃO

Durante o século passado, existiam duas correntes divergentes da Química do Cimento. A corrente defendida por Lê Chatelier interpretava o fenômeno da hidratação como sendo um fenômeno de solução e outra corrente que defendia a teoria do estado sólido (GREENBERG,1964). A partir do estudo de pastas de cimento com o auxílio de Microscópio Eletrônico de Varredura foi possível concluir que nos estágios iniciais de hidratação predomina o mecanismo contínuo de dissolução-precipitação. Em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, a hidratação da partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido (METHA E MONTEIRO,1994). O principal mecanismo de hidratação do cimento é considerado como a difusão da água livre através das camadas de produtos de hidratação. A figura abaixo ilustra o processo de aglomeração de uma partícula de cimento durante o fenômeno de hidratação..

Figura 2- Processo de aglomeração do cimento



## 2.4 PRINCÍPIO DE LE CHÂTELIER

Henri Louis Le Châtelier, químico e professor francês (1850 – 1936) estudou as perturbações/fatores que influenciam a evolução do sistema reacional e é a ele que se deve o Princípio de Le Châtelier , também conhecido como Princípio de Le Châtelier-Braun, que cita:

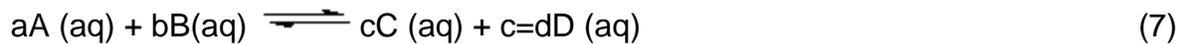
*“Se um sistema em equilíbrio é sujeito a uma variação na pressão, na temperatura ou na quantidade química de um componente, haverá tendência para a evolução da reação no sentido em que se reduz o efeito dessa alteração.”*

Na formulação desse princípio, Le Chatelier se baseou nos trabalhos de J. H. Van't Hoff e nas ideias a respeito dos fenômenos recíprocos (Gold e Gold, 1985; Treptow, 1980). Ao estudar a evolução de sistemas em equilíbrio devido a alterações de temperatura, Van't Hoff (1884) enunciou uma lei conhecida como “princípio do equilíbrio móvel” que afirma que: **“uma diminuição de temperatura, a volume constante, desloca um equilíbrio químico para a formação do sistema que desenvolve calor”**. Lippmann (apud Quílez-Pardo, 1995), baseado no princípio de Lenz que expressava a “reciprocidade” entre fenômenos elétricos, propôs um princípio geral no qual afirma: **“o sentido no qual ocorre um fenômeno é sempre tal que o fenômeno recíproco tende a se opor à produção do fenômeno primitivo”**. Assim, baseado nessas ideias, Le Chatelier generalizou a lei de van't Hoff para mudanças em variáveis de condensação, ou seja, pressão e concentração. (CANZIAN E MAXIMIANO,2010)

Atualmente sabe-se que as reações estudadas em química não resultam de uma conversão completa de reagentes em produtos, pois todas elas podem alcançar um equilíbrio, mesmo que isto nem sempre seja evidente. No estado de equilíbrio, a razão entre a concentração de reagentes e produtos é constante, o que significa dizer que a velocidade da reação direta é igual á velocidade da reação inversa e, por isso, não se observa modificações macroscópicas no

sistema em estudo. Diz-se que o equilíbrio químico é dinâmico, pois as reações, direta e inversa continuam a ocorrer com velocidades iguais, porém opostas. (CANZIAN E MAXIMIANO,2010)

As concentrações das substâncias em equilíbrio, numa determinada temperatura, guardam entre si uma relação definida que é expressa pela equação genérica da constante de equilíbrio “ K”



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (8)$$

A constante de equilíbrio K é, portanto, a razão das concentrações dos produtos da reação (C e D) e das concentrações dos reagentes da reação (A e B), todas elevadas a expoentes que correspondem aos coeficientes da reação (a,b,c e d).

A relação da concentração no equilíbrio químico, ou seja, a posição do equilíbrio é independente da forma como este foi alcançado. Entretanto, esta posição é alterada pela aplicação de forças externas, tais como mudanças de temperatura, de pressão (se houve reagentes ou produtos gasosos) de volume ou na concentração total de um reagente ou produto. O primeiro princípio de Lê Chatelier estabelece que o deslocamento do equilíbrio sempre ocorrerá na direção que neutralize ou minimize a ação de uma força externa aplicada ao sistema. Isto significa que se houver aumento da temperatura de um sistema reacional, provoca-se a reação química que contribui para resfriar o sistema (consumindo energia térmica). Ou ainda se houver aumento proposital de um dado reagente ou produto, o equilíbrio favorecerá a reação de consumo desta substância em excesso até que seja retomado um novo equilíbrio. (CANZIAN E MAXIMIANO,2010)

### 2.4.1 A ÁGUA NO CIMENTO HIDRATADO

A água é um constituinte essencial da pasta de cimento e o seu papel na coesão é muito importante. É útil classificar a água segundo o grau de dificuldade com que se liberta para o exterior:

1) **Água quimicamente combinada** correspondente a água de hidratação do cimento nas reações referidas anteriormente. No processo de secagem da pasta de cimento endurecida esta água não se liberta.

Só é possível retirar esta água por aquecimento a temperaturas superiores a 1000 °C às quais o material se decompõe (MEHTA E MONTEIRO, 2005).

2) **Água zeolítica ou intersticial** – Água ligada também à rede cristalina, mas que se interpõe nas lamelas do gel da pasta de cimento hidratada (nos poros de gel inferiores a cerca de 2,6 nm  $\rightarrow$  1nm =  $10^{-9}$ m), de modo que a sua saída ou entrada, não modifica a estrutura, apenas é alterado o espaçamento entre as camadas cristalinas ou lamelas. As propriedades cristalinas não sofrem alterações quando a água zeolítica é eliminada pois o cristal mantém a sua estrutura. A água zeolítica pode ser retirada, por exemplo, por secagem intensa a temperaturas elevadas ou reduzindo a umidade relativa do ambiente a valores inferiores a 10%, embora a perda desta água leve a uma retração considerável pois as Forças de Van der Waals conseguem aproximar as camadas cristalinas ou lamelas (MEHTA E MONTEIRO, 2005). A saída desta água é reversível e se novamente em atmosfera úmida o gel retoma gradualmente a água, afastando as placas ou lamelas.

3) **Água (fisicamente) adsorvida** – A superfície dos produtos da hidratação do cimento é muito grande, dadas as pequenas dimensões dos cristais. A enorme quantidade de átomos à superfície de tais cristais, cujas forças não estão totalmente saturadas pelos átomos vizinhos, cria as chamadas forças de superfície, de adsorção ou de Van der Waals, que atraem as moléculas dos fluidos da sua vizinhança. As moléculas de água são fortemente atraídas pela superfície dos cristais dos componentes hidratados do cimento podendo constituir até 5 camadas moleculares correspondendo então a uma espessura de 1,3 nm .

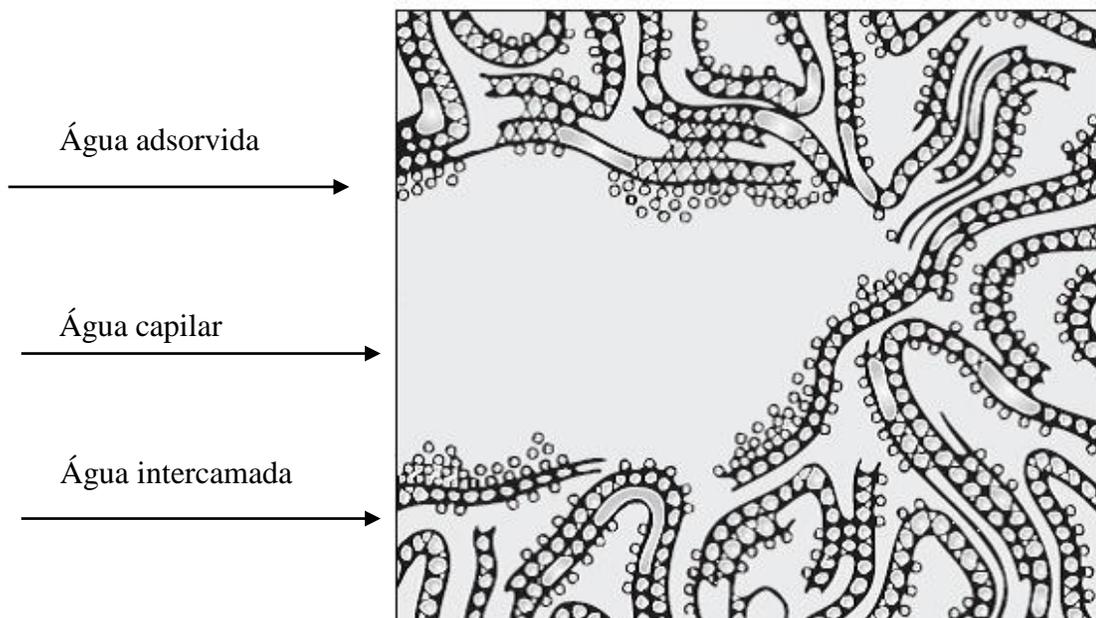
Quando a umidade relativa baixa a cerca de 30% uma parte desta água pode ser perdida correspondendo a uma importante parcela da retração por secagem (MEHTA E MONTEIRO, 2005)

4) **Água capilar** – É a água que ocupa o espaço nos capilares e é livre da ação das forças de adsorção: resulta da condensação do vapor de água nos capilares e nos poros de gel maiores (5 nm); a sua quantidade varia com a umidade relativa da atmosfera e com o raio capilar. A entrada e saída são reversíveis, dependendo da tensão de vapor e da temperatura (Coutinho, 1988; Soroka, 1993).

5) **Vapor de água** – Os poros maiores podem estar parcialmente cheios com água e os restantes espaços contém vapor de água à pressão de equilíbrio com a umidade relativa e temperatura do ambiente circundante (MEHTA E MONTEIRO, 2005).

6) **Água livre** – É toda a água que está na pasta de cimento ou no concreto, sem sujeição a quaisquer forças, ficando livre de se evaporar durante o endurecimento da pasta ou do concreto (encontra-se nos poros de dimensão superior a cerca de 50 nm). A figura abaixo representa um modelo diagramático dos tipos de água associada com o silicato de cálcio hidratado.

Figura 3- Modelo diagramático dos tipos de água associada com o silicato de cálcio hidratado

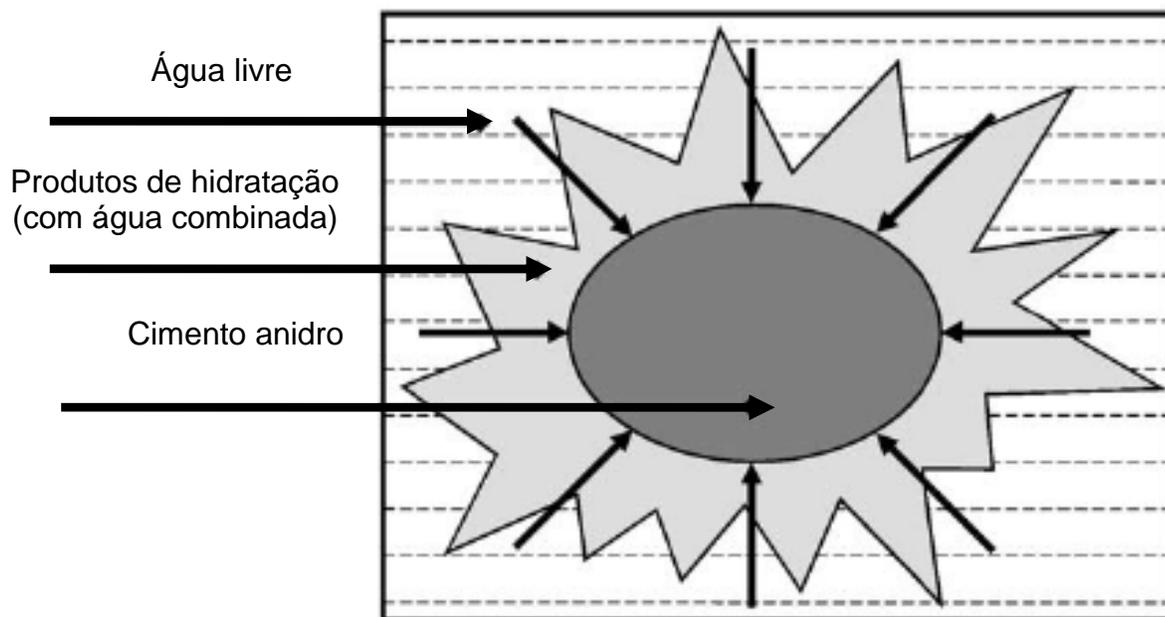


## 2.4.2 DIFUSÃO DE ÁGUA LIVRE ATRAVÉS DE CAMADAS DE HIDRATAÇÃO

A Hidratação do cimento é admitida como sendo uma série de reações químicas que ocorrem pela combinação da água livre presente nos macro-poros, atuando como reagente de fase, tornando-se água quimicamente ligada como uma fase do produto (METHA E MONTEIRO, 1994).

O processo de hidratação se apresenta, desde o nível macroscópico, como uma reação química em que a água livre, na fase reativa, se combina com o cimento, para formar como produto, água combinada nos hidratos (METHA E MONTEIRO, 1994). A figura 4 representa o processo de difusão de água livre

**Figura 4 Difusão de água livre,**



Fonte: ULM, F. J.; COUSSY, O, 1995

A baixa condutividade do concreto e os fenômenos de radiação e convecção com o meio ambiente podem gerar gradientes térmicos importantes. A restrição

externa, aliada ao processo evolutivo de construção e a baixa resistência à tração nas primeiras idades, podem produzir fissuras. Por outro lado, as características de deformabilidade do concreto, variam com o tempo. Estes efeitos reológicos não podem ser desprezados e são de uma natureza extremamente complexa. A consideração destes efeitos adquire particular importância quando se estuda o comportamento de estruturas protendidas, esbeltas ou com grande volume de concreto (METHA E MONTEIRO,1994).

As razões mencionadas no parágrafo anterior põem em evidência que muitas das solicitações mais prejudiciais a que se pode submeter o concreto são as de origem térmica. (METHA E MONTEIRO,1994). De acordo com Prato (1999), para poder quantificar corretamente este tipo de ação, é necessário conhecer em detalhes três aspectos básicos: as propriedades térmicas da mistura utilizada, as condições ambientais e as condições de execução da obra.

A propriedade mais importante que se deve ter em conta é a capacidade de liberação de calor durante o processo de hidratação do cimento. A velocidade de hidratação, a velocidade de liberação de calor e a quantidade total de calor gerado durante o processo de cura dependem basicamente do tipo e quantidade de cimento utilizado e da temperatura inicial do ambiente. A capacidade de dissipar o calor gerado depende das propriedades térmicas (calor específico e condutividade) do concreto e fundamentalmente das condições ambientais e de execução (METHA E MONTEIRO,1994).

Muitos dos fatores anteriormente mencionados afetam diretamente o processo de hidratação do cimento e, por consequência, a ação térmica a que será submetida à estrutura. Contudo, a hidratação do cimento é a responsável pelo processo de endurecimento e pelo aumento de resistência e rigidez do concreto, ou seja, é responsável também pela capacidade do concreto em resistir às citadas ações de origem térmica.

Nos últimos tempos notou-se que a evolução das propriedades mecânicas do concreto está condicionada não somente ao grau de avanço da reação de hidratação, mas também pela cinética da mesma. Foi verificado experimentalmente que o valor da resistência à compressão e, por consequência,

o valor da resistência à tração e o módulo de elasticidade no final do processo de cura dependem da temperatura máxima na qual foi curado o material (ULM, F. J.; COUSSY, O, 1995).

Olivier Coussy e Franz-Josef Ulm publicaram diversos trabalhos em conjunto, sobre a modelagem computacional do comportamento do concreto nas primeiras idades. O modelo proposto por eles, publicado no *Journal of Engineering Mechanics (ASCE)* nos anos de 1995 e 1996, serviu de base para as publicações de Cervera et al. (2002) e de Mang et al. (2003). No modelo proposto por Ulm e Coussy, como pode ser observado na figura 5, o concreto é modelado como um meio poroso quimicamente reativo. Na fase fluida há presença de água livre, esqueleto de hidratos e cimento anidro. À medida que água reage com o cimento, a água livre reduz e o esqueleto de hidrato aumenta proporcionalmente. Resistência e rigidez (macroscopicamente) aumentam proporcionalmente ao montante de produtos de hidratação, mas no nível microscópico da matéria, estas propriedades não se alteram. O concreto é um sistema composto pela superposição de um esqueleto sólido e de uma solução intersticial contínua dentro de um sistema poroso associado.

**Figura 5 – Modelagem do concreto**



Fonte: Ulm e Coussy (1995).

### 2.4.3 ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA HIDRATAÇÃO

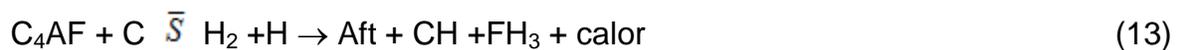
O cimento portland é composto predominantemente por CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No estudo da química do cimento, convencionou-se adotar as formas simbólicas abreviadas: C para CaO, S para SiO<sub>2</sub>, A para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e F para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além destes compostos, a H<sub>2</sub>O e o SO<sub>3</sub> são abreviados respectivamente como H e  $\bar{S}$  respectivamente.

Assim sendo, a reação genérica de hidratação do cimento portland é representada de forma simplificada a seguir:



Onde CSH simboliza os silicatos de cálcio hidratados e CH o hidróxido de cálcio, também chamado Portlandita.

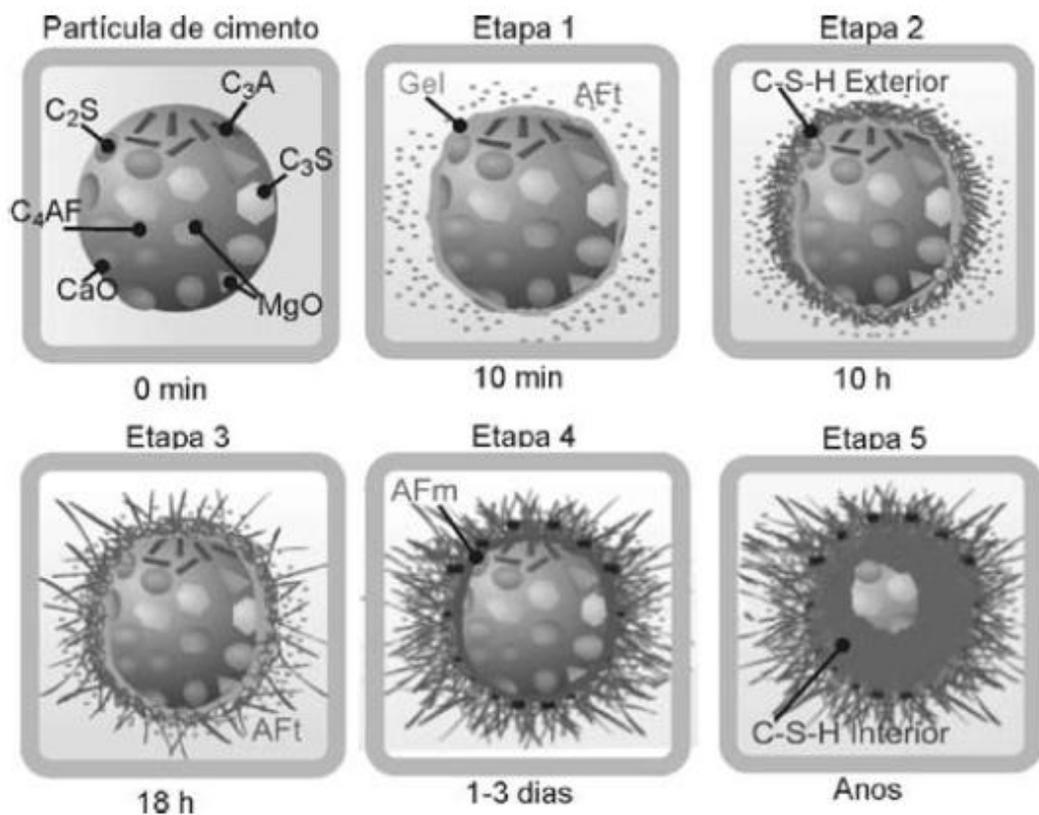
Entretanto, é de consenso que as reações de hidratação sejam representadas por várias equações simultâneas, abaixo representadas:



Sendo Aft a representação para a etringita e a Afm representação do monossulfato.

A figura a seguir ilustra a representação das etapas do processo de hidratação do Cimento Portland, onde  $C_3S$ - Silicato tricálcico;  $C_2S$  – Silicato dicálcico;  $C_3A$  – Aluminato tricálcico;  $C_4AF$  –Aluminato tetracálcico; C-S-H –Silicato de cálcio hidratado; AFt –tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado;AFm- mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado.Dimensões : partícula de cimento – 1 a 90  $\mu\text{m}$ ;  $C_3S$  – 25  $\mu\text{m}$  a 65  $\mu\text{m}$ ;  $C_2S$  – 20 a 40  $\mu\text{m}$ ;  $C_3A$  – 1 a 60  $\mu\text{m}$ .

Figura 6 - Etapas de hidratação de uma partícula de cimento poliminerálica



Fonte: C.COSTA et al,2009

Deste modo, a hidratação do cimento portland contempla um conjunto de reações simultâneas interdependentes de suas fases distintas e com cinéticas

diferentes, através das quais os grãos de cimento anidro são progressivamente dissolvidos gerando uma estrutura que incorpora moléculas de água que darão origem a uma matriz cujas características são coesão e porosidade.

Segundo Funchal (2004), o desenvolvimento da reação de hidratação corresponde ao aumento progressivo no número de hidratos que formam o esqueleto poroso proporcionando o aumento da rigidez e da resistência do material. Devido ao caráter exotérmico da reação de hidratação, o calor total gerado fornece uma resposta macroscópica da evolução das reações químicas que envolvem o processo de hidratação, apesar destas gerarem diferentes taxas de evolução de calor. Considera-se que o calor de hidratação gerado durante a hidratação completa de um cimento é aproximadamente uma função aditiva dos calores gerados na hidratação dos compostos individuais do cimento, ponderados pelos teores dos compostos (METHA e MONTEIRO,1994).

Segundo Lothenbach et al (2007), o aumento da temperatura de hidratação promove ganhos na resistência inicial. Em fases posteriores, no entanto, a resistência dos cimentos hidratados à temperatura elevada é reduzida em comparação com os hidratados à temperatura ambiente. O aumento da temperatura de hidratação faz com que ocorra mais rápida a precipitação dos produtos de hidratação nas primeiras horas e dias, as quais são responsáveis pela resistência observada no início de desenvolvimento. Esta hidratação rápida na fase inicial leva a uma distribuição mais heterogênea dos produtos de hidratação como os hidratos precipitados ao redor das partículas de clínquer e a construção de uma rede interna densa ao redor do grão. Em baixa temperatura, a hidratação começa muito lentamente, o que permite aos íons dissolvidos mais tempo para a difusão antes da precipitação dos hidratos e conduz para um C-S-H menos denso, uma distribuição mais uniforme de produtos da hidratação e menor porosidade. Diferentes temperaturas não somente induzem as mudanças na morfologia das fases sólidas, mas também influenciam na composição da fase líquida.

Segundo Poyet (2009), a temperatura de cura é um dos principais fatores que alteram as propriedades de microestrutura do concreto, influenciando na

durabilidade do mesmo. Topcu e Toprak (2005) observaram que o aumento da temperatura apresenta ganhos na resistência à compressão nas idades iniciais do concreto. Já Gardner e Barr (2004) estudaram a influência da temperatura na permeabilidade do concreto observando que o aumento da temperatura conduziu a uma melhora na propriedade estudada.

Lai et al (2009) estudaram o efeito de um concreto submetido a águas com altas temperaturas, observando uma deterioração mais rápida do mesmo. Sioulas e Sanjayan (2000) observaram que a diminuição do gradiente térmico na massa de concreto é benéfica para as propriedades do concreto endurecido. Uma das formas de controlar esse gradiente térmico pode ser através da água de amassamento.

Laguna e Hikematsu (2009) citam que durante o processo de hidratação do cimento Portland, a intensidade de calor liberado durante as primeiras idades influencia a velocidade de hidratação. Essa quantidade de calor é denominada de calor de hidratação e é bastante importante para a evolução das resistências. (METHA E MONTEIRO,1994).

A hidratação dos silicatos forma o C-S-H. O início da aglomeração é caracterizado pelo processo de formação de cristais de etringita, que são responsáveis pelo início de pega e desenvolvimento da resistência inicial. A reação de hidratação é um processo exotérmico, ou seja, durante a reação com água ocorre liberação de calor (METHA E MONTEIRO,1994).

Quando se trabalha com baixas temperaturas ambientais (inferiores a 15°C) ou com temperatura de água de dosagem abaixo de 20°C, é gerado o chamado “baixo nível de calor de hidratação”, que causa o retardamento das resistências iniciais (METHA E MONTEIRO,1994).

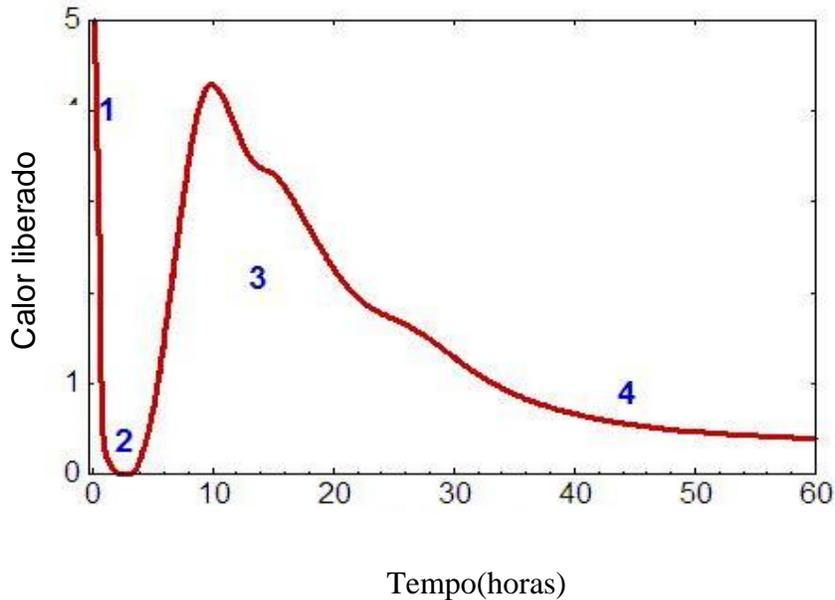
Se essas temperaturas chegarem a níveis inferiores a 10°C, além do retardamento, pode ocorrer a paralisação do início da pega do cimento, ou seja, o cimento não reage e fica no estado fresco (METHA E MONTEIRO,1994).

De uma forma geral, os tempos de início e fim de pega diminuem a medida que a temperatura de hidratação aumenta, o que está relacionado com o aumento

da taxa de hidratação do cimento com a temperatura, principalmente nos primeiros instantes (HEIKAL et al, 2005).

A Figura 7 mostra um gráfico da taxa de hidratação do cimento ao longo do tempo, com o processo de hidratação dividido em quatro fases arbitrárias.

**Figura 7: Esquema da taxa de liberação de calor de hidratação.**



Fonte: [http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5\\_1.html](http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5_1.html) - : *The Science of Concrete*

Como notado acima, alguns minerais e componentes de cimento são muito solúveis e, assim, quando o cimento e água são primeiramente combinados há um curto período de rápida reação e produção de calor. O cimento se dissolve em menos de um minuto (etapa 1). A Fase 1 é breve devido à rápida formação de uma camada amorfa de produto de hidratação ao redor das partículas de cimento, que os separa a partir da solução de poro e impede ainda mais rápida dissolução. Esta fase é seguida pelo período de indução, durante o qual quase não ocorre reação (Fase 2). O período de indução não é totalmente conhecido. Durante a Fase 3, o período de reação rápida, a velocidade da reação aumenta rapidamente, atingindo um máximo de cada vez que geralmente é inferior a 24 horas após a

mistura inicial, e diminui rapidamente a menos da metade do seu valor máximo. Este comportamento é devido predominantemente à hidratação do  $C_3S$ , e a taxa de hidratação é controlada pela velocidade a medida que a hidratação nucleada dos produtos cresce. Tanto a velocidade máxima de reação como o tempo em que ocorre dependem fortemente da temperatura e do tamanho médio das partículas de cimento. Este tempo de reação é, por vezes, dividido em duas fases (antes e depois da velocidade máxima), mas como o mecanismo de controle de taxa é a mesma (nucleação e crescimento), é preferível tratar esta fase como única. No final da fase 3 cerca de 30% do cimento inicial foi hidratado. Fase 3 é caracterizada por uma deposição contínua e relativamente rápida dos produtos de hidratação (principalmente CSH gel e CH) na porosidade capilar, que é o espaço originalmente ocupado pela água de mistura. Isto provoca uma grande diminuição do volume total de poros e um aumento concomitante na resistência. A microestrutura da pasta neste ponto, consiste em núcleos de partículas de cimento rodeadas por uma camada contínua de produto de hidratação que não reagiram, o qual tem uma porosidade interna muito fina, cheia com a solução de poros, e poros maiores chamados poros capilares. A fim de que a hidratação adicional possa ocorrer, os íons dissolvidos do cimento têm de se difundir para fora e precipitar nos poros capilares, ou a água deve difundir para dentro e atingir os núcleos de cimento que não reagiram. Estes processos de difusão se tornam cada vez mais lento, à medida que a camada de produto de hidratação ao redor das partículas de cimento se torna mais espessa. Este período final (Fase 4) é chamado o período de reação-difusão limitada.

### 3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Para efeito de estudo, foi considerada a temperatura de 20°C como temperatura de referência, por se tratar de uma temperatura média em laboratórios e também por ser a temperatura de base para a análise da maturidade do concreto, conforme Malhotra (1956). As demais temperaturas analisadas foram 5°C, por ser a menor temperatura aconselhada pelas normas britânicas (BSI) para a ocorrência da hidratação do cimento, e de 60°C, por ser a maior temperatura aconselhada pelo BSI. Deste modo, as temperaturas de análise foram de 5°C, 20°C e 60°C.

Neste trabalho, foi adotado o valor de 20 MPa como resistência à compressão de referência, por se tratar do menor valor permitido pelas normas brasileiras.

Dentre todos os componentes do concreto, a água de amassamento apresenta maior facilidade de ser aquecida. Além disso, tem a capacidade de armazenar cerca de cinco vezes mais calor do que a mesma massa de cimento ou agregado. Comparado ao calor específico médio da água que é de 1.0 Kcal/Kg.°C, o calor específico médio do cimento é de 0,22 Kcal/Kg.°C

A seguir são apresentados, na tabela 1, os dados de caracterização dos materiais.

Tabela 1- Caracterização dos Materiais

Traço discriminado						
Componentes	Massa específica $\gamma$	Massa Para 1m <sup>3</sup> (Kg)	Para 60 L	Componentes	Traço unitário	Temperatura
	(Kg/dm <sup>3</sup> )					
Cimento	3,11	380	22,8	Cimento	1	27°C
Areia Natural	2,66	388	23,3	Areia Natural	1,02	19°C
Areia de britagem de rocha	2,64	388	23,3	Areia de britagem de rocha	1,02	19°C
Brita 1	2,66	1063	63,8	Brita	2,8	19°C
Água	1	190	11,3	A/C	0,5	
Temperatura Ambiente						21°C

Fonte: Autoria Própria

Os concretos foram preparados em laboratório com betoneira estacionária de eixo vertical, conforme pode ser visto na Figura 8. O teor de argamassa foi fixado em 52%, relação água-cimento de 0,50 e a consistência, medida pelo abatimento do tronco de cone, mantida constante em  $80 \pm 10$  mm. O traço foi elaborado com areia média, areia de britagem de rocha, brita 1 e cimento CP V-ARI RS da Votorantim.

A figura a seguir ilustra o procedimento de preparação do concreto em betoneira estacionária.

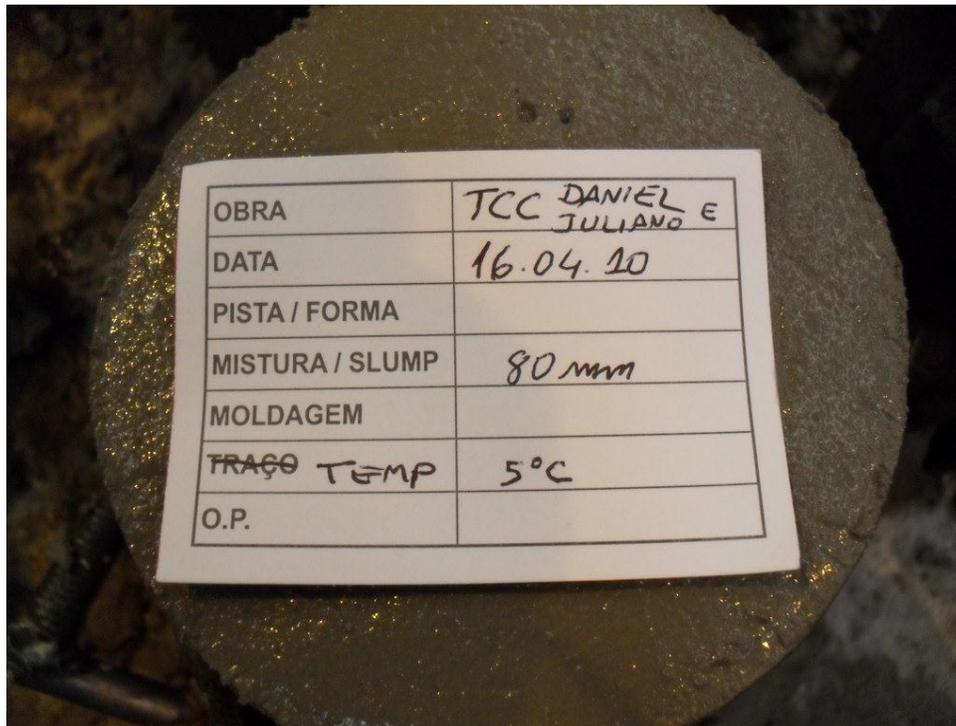
Figura 8 – Betoneira de eixo vertical , Fonte :Autoria própria



Fonte: Autoria própria

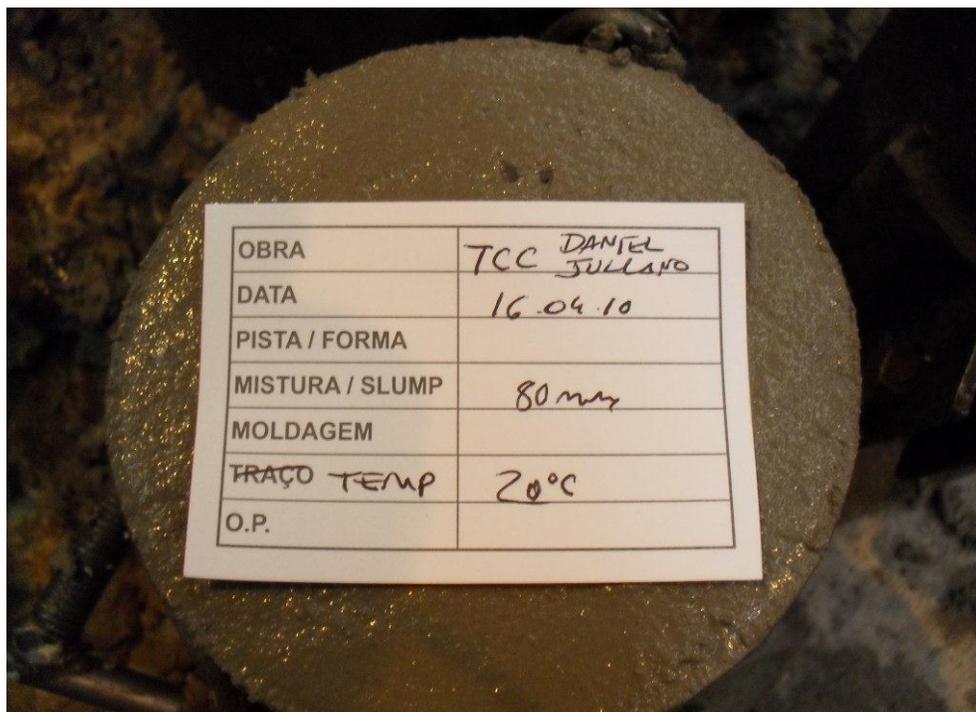
Para estes ensaios, foram confeccionados três corpos de prova para cada temperatura e idade, conforme Figuras 9, 10 e 11. Esses corpos foram rompidos a 1, 3, 7 e 28 dias respectivamente conforme as normas NBR 5738:2003 e NBR 5739:2007.

Figura 9 - Corpo de prova a 5°C Fonte :Autoria própria



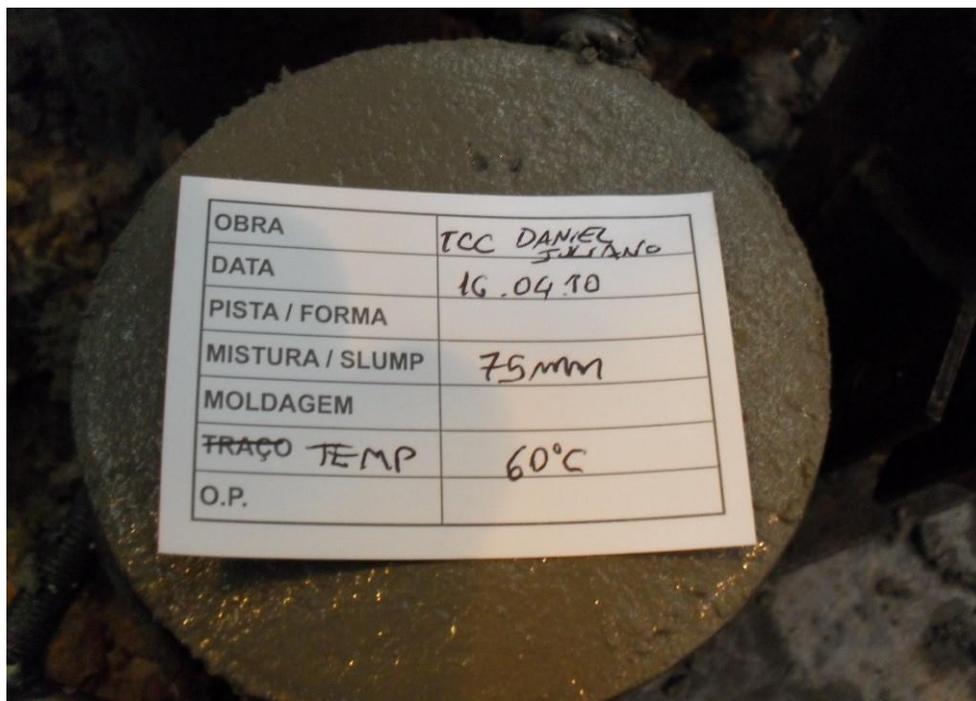
Fonte: Autoria própria

Figura 10 - Corpo de prova a 20°C.z



Fonte :Autoria própria

Figura 11 - Corpo de prova a 60°C



Fonte :Autoria própria

Ao término do estudo foram comparados os resultados das resistências obtidas com a elevação da temperatura da água de amassamento buscando correlaciona-los graficamente.

A água usada para esses experimentos foi fornecida pela Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR e contemplou os requisitos previstos na NM 137:97.

## 4. RESULTADOS E ANÁLISES

A seguir são apresentados os resultados obtidos, segundo orientação da NBR 12655:1996. A tabela 2 apresenta os valores obtidos pela média de 3 corpos de prova de cada temperatura e idade.

Tabela 2 Resistência à compressão média e evolução da resistência

<b>Temperatura da água de amassamento (°C)</b>	<b>Idade ( dias)</b>	<b>Fck (MPa)</b>
5	1	18,4
	3	27,8
	7	34,7
	28	40,1
20	1	24,2
	3	30,3
	7	34,6
	28	42,3
60	1	25,8
	3	31,7
	7	38,1
	28	45
Relação água-cimento:0,50	Teor de argamassa: 52%	

Fonte: Autoria própria

A tabela 3 apresenta a temperatura do concreto em relação à água de amassamento utilizada nos ensaios.

A temperatura do concreto é relacionada diretamente ao calor de hidratação de cada amostra, sendo que caso a temperatura da água de amassamento seja inferior a 5°C a reação química não inicia. Se a temperatura da água de amassamento for muito elevada ocorrem fissuras no processo de endurecimento do concreto (MEHTA E MONTEIRO, 2005)

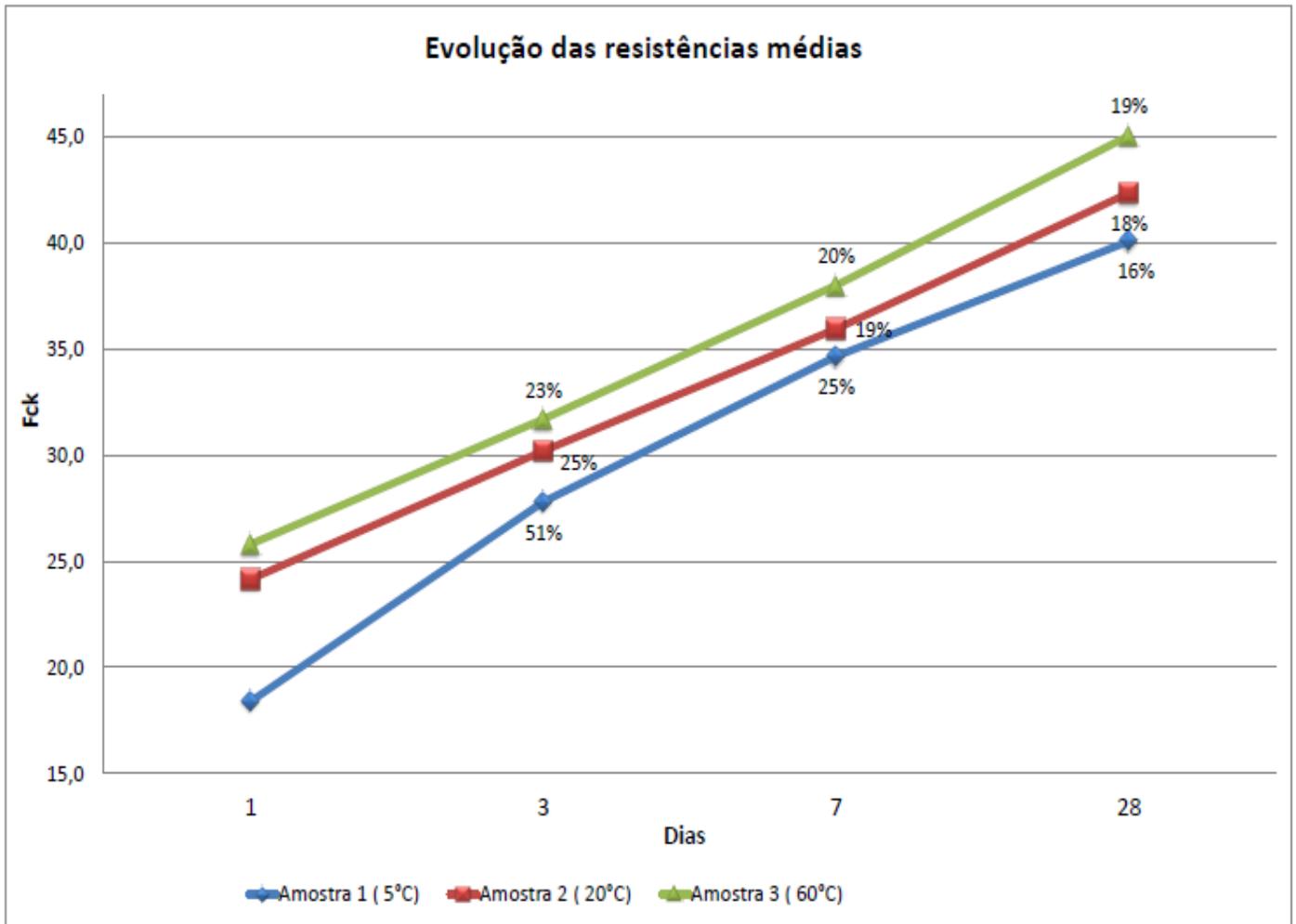
Tabela 3 – Temperaturas e slump

<b>Temperatura da água de amassamento (°C)</b>	<b>Temperatura do concreto (°C)</b>	<b>Slump do concreto (mm)</b>
5	15	80
20	24	80
60	35	75

Fonte: Autoria própria

A seguir são apresentados os dados no Gráfico comparativo de resistência

## Gráfico - Comparativo de resistência



Fonte: Autoria própria

A análise gráfica permite verificar que as amostras confeccionadas com água em temperaturas baixas (5°C e 20°C) apresentaram resistências médias iniciais menores em relação àquelas confeccionadas a temperatura mais elevada (60°C). Este comportamento se mantém por todo o intervalo analisado. Aos 7 dias nota-se uma tênue inflexão nas curvas destas amostras, mas aos 28 dias elas tendem a sofrer evoluções distintas.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1 CONCLUSÕES

A análise gráfica nos mostra que, para o intervalo em estudo, existe um ganho significativo na resistência inicial das amostras produzidas com água aquecida, desde as primeiras idades. É importante observar que, na avaliação do presente estudo, a variação de ganho de resistência tende a se manter um pouco mais tênue nas idades mais avançadas, à medida que a hidratação se consolida plenamente. Os resultados obtidos mostram que a temperatura da água de amassamento influenciou no processo de hidratação das amostras estudadas, apresentando coerência principalmente quando comparados aos artigos publicados por Topcu e Toprak (2005) que observaram que o aumento da temperatura apresenta ganhos na resistência à compressão nas idades iniciais do concreto. Além disso, também apresenta resultados razoáveis se comparado a estudos práticos de Heikal et al, (2005) que relaciona o aumento da taxa de hidratação com a temperatura.

É importante esclarecer que os resultados obtidos e discutidos no presente estudo devem ser restritos às condições analisadas, sendo necessários outros experimentos, impondo novas variáveis e envolvendo um número maior de amostras para comprovação generalizada das tendências apresentadas.

Quanto à ocorrência de inflexão, a mesma pode ser oriunda de falha de procedimento, uma vez que não se manteve nas verificações posteriores.

Quanto à viabilidade técnica de aplicação de tal procedimento, são necessários estudos comparativos com os procedimentos de cura convencional, haja vista que os ganhos obtidos podem não ser compensatórios. Além disso, o intervalo de tempo para investigação deve ser maior, o que pode demonstrar se ocorrerão mais mudanças estruturais importantes.

## 5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os diversos fatores envolvidos na evolução da resistência do concreto, é importante correlacioná-la a outros parâmetros tais como porosidade, permeabilidade, alterações de composição química e mineralógica. Para isso, pode-se usar técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Tomografia, difração de raios  $X$  e fluorescência de raios  $X$ . Tais parâmetros colaboram para um melhor entendimento sobre os eventos envolvidos no processo de hidratação. Além disso, é importante tentar correlacioná-los com a cinética química buscando conhecer e melhorar os processos de produção de concreto.

## REFERÊNCIAS

ATKINS, P; PAULA Julio de, **Physical Chemistry Volume 1: Thermodynamics and Kinetics** , 2010

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS **NBR 5738** - Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova-DEZ 2003

\_\_\_\_\_**NBR 5739** – Concreto –Ensaio de compressão de corpos- de- prova cilíndricos – JUN 2007

\_\_\_\_\_**NM 137:1997** - Argamassa e concreto - Água para amassamento e cura de argamassa e concreto de cimento portland.

CANZIAN, R; MAXIMIANO,F.A **Princípio de Le Chatelier**, Química Nova na Escola, vol 32, nº 2, Maio 2010 p.107

CARVALHO, Adriano dos Guimarães, **Energia de ativação dos Concretos: Experimentação e Modelagem** [Rio de Janeiro] 2002 VIII, 134p. (COPPE-UFRJ, M.Sc., Engenharia civil, 2000) Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

CERVERA, M.; FARIA, R.; OLIVER, J.; PRATO, T. **Numerical Modelling of Concrete Curing, Regarding Hydration and Temperature Phenomena. Computers & Structures**, V. 80, pp. 1511-1521, 2002.

COSTA, C; CARVALHO, P. ALMEIDA DE ; BORDADO, J.C; NUNES, A. **Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento**, Ciência & Tecnologia dos Materiais, Vol. 21, n.º 3/4, 2009 35

COUSSY, O.. **Mechanics of Porous Continua**, 1 ed. Chichester, John Wiley & Sons. 1995.

FELDMAN, RF e SEREDA PJ, *Eng °. J .A New model for hydrated Portland Cement and its practical implications. (Canada)*, Vol. 53, No. 8/9, 1970

FUNCHAL de Faria, E.; **Modelo de previsão da elevação adiabática de temperatura do concreto através de redes neurais artificiais**, 2004.

GARDNER, D.R.; BARR,R.J.L. **Effect of conditioning temperature on the strength and permeability of normal- and high-strength concrete**. Cement and Concrete Research, 2005.

GOLD, J.; GOLD, V. (1985) **Le Chatelier's Principle and the laws of van't Hoff**. Education in Chemistry, May, 82-85.

GREENBERG and T. N. CHANG **The Hydration of Tricalcium Silicate** *The Journal of Physical Chemistry Volume 69, Issue 2, 553 -561p February 1965*

HEIKAL, M ; MORSY,M.S; AIAD, I. "**Effect of treatment temperature on the early hydration characteristics of superplasticized silica fume blended cement pastes**", Cement Concrete Res. 35, 4 (2005) 680-687

JOSS, M; REINHARDT, H.W . **Permeability and diffusivity of concrete as function of temperature** Cement and Concrete Research 32 (2002) 1497–150

LAGUNA, L.A; HIKEMATSU, PAULA. **A influência da temperatura na desforma do concreto**, Revista Techne Edição 150, setembro de 2009 - [www.revistatechne.com.br/engenhariacivil/150/imprime151696.asp](http://www.revistatechne.com.br/engenhariacivil/150/imprime151696.asp) acessado em 20 de dezembro de 2011.

LAI, W.L., KOU, S.C., POON, C.S., TSANG, W.F., LAI, C.C. **Effects of elevated water temperatures on interfacial delaminations, failure modes and shear strength in externally-bonded CFRP-concrete beams using infrared thermography, gray-scale images and direct shear test**. Construction and Materials Building. 2009.

LIPPMANN G.**Annales de Chimie et de Physique 24** (1881)172.

LOTTHENBACH, B; WINNEFELD ,F.; ALDER,C.; WIELAND, E.; LUNK, P. **Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes**. Cement and Concrete Research 37 ,2007.

MALHOTRA, H.L. **Magazine of Concrete Research, London, v. 8, n. 23, p. 85-94, Aug. 1956.**

MEHTA, P. KUMAR.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. 4a Edição. São Paulo: Pini, 1994. 581p.

MEHTA, P. KUMAR and MONTEIRO, P. J.M. **Microstructure and Properties of Hardened Concrete**, McGraw-Hill Professional , 2005 . 651p

NELSON , E. B., 1990. **Well Cementing**. Houston, Schlumberger Educational Services

POYET, S., **Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete.** Cement and Concrete Research, 2009.

PRATO, T. G.. **Comportamiento del Hormigón en Edades Tempranas – Modelización y Aplicaciones.** Tese de Doutorado. Universidad Politécnica de Catalunya. 1999

QUÍLEZ-PARDO, J. **Una formulación para un principio: análisis histórico del principio de Le Chatelier.** *Revista Mexicana de Física*, v. 41, p. 586-598, 1995.

SANJAYAN, J.G, **Effect of pore size distribution on drying shrinking of alkali-activated slag concrete,** *Cement and Concrete Research Volume 30, Issue 9* , September 2000, Pages 1401–1406

SIOULAS ,B., SANJAYAN, J.G **Hydration temperatures in large high-strength concrete columns incorporating slag** *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1791–1799

THOMAS, J; JENNINGS, H. **The Science of Concrete,** [http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5\\_1.html](http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5_1.html), acessado em 16 de março de 2013,10h35min..

TOPCU, I.B\*, TOPRAK. M.U, . **Fine aggregate and curing temperature effect on concrete maturity,** *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 758– 762

ULM, F. J.; COUSSY, O.. **Modelling of thermochemomechanical couplings of concrete at early ages.** *Journal of Engineering Mechanics (ASCE)*, v. 121, n. 7, pp. 785-794, Jul. 1995

TREPTOW, R.S. (1980) **Le Chatelier's Principle: A reexamination and method of graphic illustration.** *J. Chem Educ.*, 57 (6), 417-420.

VAN'T HOFF, J.H. (1884). **Etudes de dynamique chimique,** Amsterdam, 1884