UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Implementação de Modelo Matemático de Nucleação e Crescimento e Simulação da Hidratação de Cimento Portland

Autor: João Francisco de Carvalho Neto
Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Fevereiro/2016

João Francisco de Carvalho Neto

IMPLEMENTAÇÃO DE MODELO MATEMÁTICO DE NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO E SIMULAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PORTLAND

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Herman Sander Mansur

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2016

À Amanda Martins Mariz de Carvalho

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram para realização deste trabalho, em especial aos que deram suas contribuições indiretamente, pois esses aqui não serão citados.

Herman Sander Mansur, pela oportunidade, orientação, paciência e conselhos.

André Monat, pelo incentivo.

Telassim de Carvalho, Isis de Carvalho e Lucinda de Carvalho, pela irmandade infinita.

Colegas e alunos do IFMG e da UNIUBE.

Colegas do LASMAT.

Pedro Gama, pela amizade acadêmica.

Marcelo Greco, pelo exemplo de pesquisador e mestre.

Denise Urashima, pela paciência e carisma.

CAPES e CNPq pelo fomento durante a pesquisa.

Maria Aparecida Pacheco, pelo carinho e atenção durante essa etapa.

Gerson Silva de Carvalho, por tudo.

Pedro Mariz Carvalho, pelos conselhos matinais.

Amanda, pelo carinho, compreensão e incentivo diários.

GADU, pela família, saúde e vontade de seguir adiante ∴

Só se vê bem com o coração, o
essencial é invisível aos olhos.
(ANTOINE de SAINT-EXUPÉRY)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS I

LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS VII

RESUMO X

ABSTRACT XI

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 14

2.1 OBJETIVO GERAL 14

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14

3 REVISÃO TEMÁTICA 15

3.1 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND 15

3.1.1 Silicato Tricálcico (C_3S) 16

3.1.2 Beta Silicato Dicálcico (β - C_2S) 17

3.1.3 Hidratação dos Silicatos de Cálcio 17

3.1.4 Aluminato Tricálcico (C_3A) 20

3.1.5 Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF) 20

3.1.6 Hidratação dos Aluminatos 21

3.2 NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE CRISTAIS 21

3.2.1 Solubilidade em Sistemas Sólido-Líquido 22

3.2.2 Nucleação 25

3.2.3 Largura da Zona Metaestável 31

3.2.4 Crescimento de Cristais 34

3.3 MODELOS MATEMÁTICOS 39

3.3.1 Classificação de Modelos Matemáticos 39

3.4 MODELO BNG - BOUNDARY NUCLEATION AND GROWTH 44

3.4.1 Limitações do Modelo BNG 56

3.4.2 Grau de Hidratação, Fração de Volume e Retração 60

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 63

3.5.1 Difração de Raios-X (DRX) 63

3.5.2 Fluorescência de Raios-X (FRX) 64
3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)..... 65
3.5.4 Finura e Área Superficial..... 65
3.5.5 Granulometria a LASER 66
3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 66
3.5.7 Análises Térmicas 68

4 PROCEDIMENTOS DE SIMULAÇÃO 71

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS 71
4.2 SIMULAÇÃO HYDRAC 76
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 81
4.3.1 Simulação de Hidratação com Taxa de Nucleação Constante 83
4.3.2 Simulação de Hidratação com Números de Núcleos Constante 85
4.3.3 Simulação de hidratação com variação do grau de anisotropia..... 88
4.3.4 Simulação de hidratação com variação do fator a/c 91
4.3.5 Hidratação com Número Constante de Núcleos e Comparativo de Dados .. 95

5 CONCLUSÃO..... 97

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... 98

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99

8 ANEXOS 105

8.1 ANEXO I - CÓDIGOS DE FUNÇÕES NUMÉRICAS 105

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1- Resistência à compressão para os principais compostos do cimento Portland no tempo (PETRUCCI, 1978). 16
Figura 3-2 - Comportamento térmico do processo de hidratação da alita (a\c = 0,4). Estágio 1 e 2, dissolução e indução; estágio 3, aceleração (formação do C-S-H); estágio 4, desaceleração, estágio 5, hidratação lenta em idades avançadas (Adaptado de SCRIVENER e NONAT, 2011). 18
Figura 3-3 – Formas para criação de supersaturação. 1- Resfriamento; 2- Evaporação isotérmica; 3- Resfriamento adiabático (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001). 23
Figura 3-4 - Métodos convencionais para medida de supersaturação (adaptado de LOFFEMANN e MERSMANN, 2002). 24
Figura 3-5– Curvas típicas de solubilidade. 1- Fortemente dependente da temperatura; 2- Moderadamente dependente; 3- Negativamente dependente (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001). 24
Figura 3-6– Mecanismos de nucleação (adaptado de MULLIN, 2001). 26
Figura 3-7 – Formação de cluster por adição/aglomeração de unidade elementares (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001). 26
Figura 3-8 – Diagrama de energia livre para nucleação (adaptado de COSTA; ANDRADE, 2014). 28
Figura 3-9- Principais características dos mecanismos de nucleação secundária (adaptado de MULLIN, 2001). 31
Figura 3-10 - Diagrama de solubilidade para sistema com forte dependência com a temperatura e representação da zona metaestável (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001). . 33
Figura 3-11 – Larguras de zona metaestável para os mecanismos de nucleação (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001). 33
Figura 3-12 – Crescimento das faces com permanência das características geométricas de um cristal classificado como invariante (adaptado de MULLIN, 2001). 36
Figura 3-13 – Crescimento de cristal com eliminação por superposição (*overllaping*) de faces com altas taxas de crescimento (adaptado de MULLIN, 2001). 36
Figura 3-14– Modelo matemático simplificado de um processo (adaptado de GARCIA, 2009). 39

Figura 3-15- Hidratação do C_3S – (1) rápida liberação de calor; (2) indução; (3) aceleração e (4) desaceleração (adaptado de BIERNACKI e XIE, 2011). 44
Figura 3-16 - Ilustração esquemática da nucleação e crescimento na superfície do grão de cimento (adaptado de SCHERER *et al*., 2012). 48
Figura 3-17 - Partícula com formato elipsoidal a partir de diferentes taxas de crescimento ortogonais com plano de interseção a uma distância *y* do substrato (adaptado de SCHERER *et al*., 2012). 49
Figura 3-18 - MEV-A da hidratação do C_3S após 15 horas. Formação de agulhas de C-S-H e de cristais C-H (THOMAZ, 2014). 53
Figura 3-19 - MEV-A da formação de etringita após 75 minutos de hidratação (THOMAZ, 2014). 53
Figura 3-20 - Crescimento a partir da superfície do substrato com possibilidade de bloqueio/superposição (*overlapping*) na plataforma µic (BISHNOI *et al.* , 2009). 54
Figura 3-21 - Crescimento de fases aciculares e esféricas na plataforma µic (BISHNOI *et al.*, 2009). 54
Figura 3-22 - Crescimento simultâneo de diversas fases (acicular e esférica) na plataforma µic (BISHNOI *et al.* , 2012).. 55
Figura 3-23 - Crescimento de diversas fases (acicular e esférica) em partículas na plataforma µic (BISHNOI *et al.*, 2012). 55
Figura 3-24 - Representação do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante (MANSUR, 2002). 64
Figura 3-25 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (OLIVEIRA, D.M.F., 2009). 67
Figura 3-26 - Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra (MANSUR, 2002). 68
Figura 3-27 - Curvas típicas de TGA (a) Ausência de decomposição com liberação de voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (c) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa (MANSUR, 2002). 70
Figura 4-1– Fluxograma de simulação na plataforma HydraC com variação da taxa de nucleação e taxa de crescimento G_y com incrementos de x10 e 0,01, respectivamente. 74

Figura 4-2– Fluxograma de simulação na plataforma HydraC com número de núcleos constante a cada passo iterativo e variação do fator de anisotropia, incrementos de 10% e 0,2, respectivamente. 75
Figura 4-3– Interface gráfica no software HydraC com taxa de nucleação constante.... 78
Figura 4-4– Interface gráfica no software HydraC com número de núcleos constante.. 79
Figura 4-5– Interface gráfica no software HydraC para simulação de diversas variáveis com incremento..... 80
Figura 4-6– Resposta numérica para simulação com taxa de nucleação constante $I_B=10^{-1}$ e número de núcleos constante N_s = 0,187 no início da hidratação para grau de anisotropia g = 0,249. 81
Figura 4-7– Diagrama ilustrativo da nucleação e crescimento no plano de substrato com as principais etapas da hidratação de cimento (tempo em escala logarítmica). A área ocupada no plano segue o comportamento da variável de área estendida X_e..... 81
Figura 4-8– Resposta numérica para simulação de retração com taxa de nucleação constante e número de núcleos constante no início da hidratação para grau de anisotropia g = 0,249 e fator de A = -0,081..... 82
Figura 4-9– Diagrama esquemático do fenômeno de retração do cimento (adaptado de NEVILLE (1996))..... 82
Figura 4-10– Fração de material transformado para diversos valores de taxa de nucleação I_B e fator de anisotropia g = 0,249. 83
Figura 4-11– Retração para diversos valores de taxa de nucleação I_B com grau de anisotropia g = 0,249 e fator A = -0,081..... 84
Figura 4-12– Diagrama ilustrativo de nucleação e crescimento de cristais para diversas taxas de nucleação constante no tempo. A área ocupada no plano segue o comportamento da variável de área estendida X_e, sendo proporcional à taxa de nucleação. 84
Figura 4-13– Resposta numérica para simulação com diversos valores de número de núcleos constante no início da hidratação para relação a/c = 0,4. 85
Figura 4-14– Retração para diversos valores de N_s com grau de anisotropia g = 0,249, relação a/c = 0,4 e fator A = -0,081. 86
Figura 4-15– Representação ilustrativa da influência do número de núcleos constante na fração de material hidratado em função do tempo. 86

Figura 4-16– Diagrama ilustrativo da relação entre o número constante de núcleos N_s e a área superficial S com a condição de concentração constante. 87
Figura 4-17– Diagrama ilustrativo da relação entre o número constante de núcleos N_s e a área superficial S com a condição de concentração variável. 88
Figura 4-18– Resposta numérica para simulação com taxa de nucleação constante de 10^{-2} para diversos valores de grau de anisotropia. 89
Figura 4-19– Resposta numérica para simulação com taxa de nucleação constante de 10^{-4} para diversos valores de grau de anisotropia. 89
Figura 4-20– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,187 μm^{-2}) para diversos valores de grau de anisotropia. ... 90
Figura 4-21– Representação esquemática da baixa influência do fator de anisotropia na fração de material hidratado em função do tempo. 90
Figura 4-22– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,187 μm^{-2}) para grau de anisotropia g = 0,249 e diversos valores de a/c. 92
Figura 4-23– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,617) para grau de anisotropia g = 0,249 e diversos valores de a/c. 92
Figura 4-24– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,116 μm^{-2}) para grau de anisotropia g = 0,249 e diversos valores de a/c. 93
Figura 4-25– Retração para diversos valores de a/c com grau de anisotropia g = 0,249, número de núcleos constante durante a hidratação N_s = 0,187 μm^{-2} e fator A = -0,081. 93
Figura 4-26– Retração para diversos valores de a/c com grau de anisotropia g = 0,249, número de núcleos constante durante a hidratação Ns = 0,116 μm^{-2} e fator A = -0,081. 94
Figura 4-27– Retração para diversos valores de a/c com grau de anisotropia g = 0,249, número de núcleos constante durante a hidratação Ns = 0,116 μm^{-2} e fator A = -0,081. 94
Figura 4-28– Retração com número de núcleos constante Ns = 0,187 μm^{-2} com grau de anisotropia g = 0,249, ajuste de fator A = -0,030. Comparativo com dados experimentais

de retração para cimento do tipo H com fator a/c = 0,35 a 25º C (SCHERER *et al.* 2012). 95
Figura 4-29 – Retração com número de núcleos constante N_s = 0,187 μm^{-2} e taxa de nucleação $I_B = 10^{-1}$ com grau de anisotropia g = 0,249, ajuste de fator A = -0,030. Comparativo com dados experimentais de retração para cimento do tipo H com fator a/c = 0,35 a 25º C (SCHERER *et al.* 2012). 96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	*American Society for Testing and Materials*
ASE	Área Superficial Específica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BNG	*Boundary Nucleation and Growth*
CEMBUREAU	*European Cement Association*
CPI	Cimento Portland tipo I
CPII	Cimento Portland tipo II
CPIII	Cimento Portland tipo III
CPIV	Cimento Portland tipo IV
CPV	Cimento Portland tipo V
DRX	Difração de Raios-X
DTA	*Differential Thermal Analysis*
DTG	*Thermogravimetric Analysis*
FTIR	*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
FRX	Fluorescência de Raios-X
IDE	*Integrated Development Environment*
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov
LASER	*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*
LOI	*Loss on Ignition*
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-A	Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental
PSD	*Particle Size Distribution*

LISTA DE NOTAÇÕES E SÍMBOLOS

C_3S	silicato tricálcico ($3CaO \cdot SiO_2$)
β-C_2S	beta silicato dicálcico (β $2CaO \cdot SiO_2$)
C_3A	aluminato tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$)
C_4AF	ferroaluminatotetracálcico ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)
C-S-H	Silicato Hidratado de Cálcio
$C_6AS_3H_{32}$	Etringita
$\mu_1^{'}$	Potencial Químico do Componente (1) na Fase Líquida
$\mu_1^{''}$	Potencial Químico do Componente (1) na Fase Sólida
a_1	Atividade do Componente Anidro Puro
γ_1	Coeficiente de Atividade
x_1	Fração Molar
R	Constante dos gases ideais (8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$)
L^*	Tamanho Crítico de Crescimento do Cluster
a	Unidade elementar de Cristal na Formação do Cluster
Δt	Intervalo de tempo
N_N	Velocidade de Nucleação
ΔG	Energia Livre de Gibbs
T	Temperatura absoluta (K)
k’	Constante pré-exponencial para velocidade de nucleação
k	Constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23}$ JK^{-1})
ΔG_S	Energia livre de Gibbs superficial
ΔG_V	Energia livre de Gibbs volumétrica
γ	Tensão superficial
r	Raio de partícula esférica
A	Constante de proporcionalidade da equação de Arrhenius para taxa de nucleação tridimensional
c(r)	Solubilidade da partícula em função de r
c	Solubilidade normal do sistema
v	Número de moles de íons formado para um mol de eletrólito
S	Supersaturação relativa

J	Taxa de nucleação
ΔT	Variação de temperatura
a_i	Área da i-ésima face de um cristal
g_i	Energia livre superficial da i-ésima face de um cristal
f_i	i-ésima face de um cristal
$v(f_i)$	Velocidade crescimento da i-ésima face de um cristal
a	Área de um núcleo
v	Volume de um núcleo
r_c	Raio crítico de crescimento bi e tridimensional
h	Altura de um disco de crescimento superficial em um cristal
B	Constante de proporcionalidade da equação do tipo Arrhenius para taxa de nucleação bidimensional
$X(t)$	Fração volumétrica temporal de material transformado
p	Número de dimensões nas quais ocorre o crescimento
q	Tipo de nucleação considerando se é contínua (q = 1) ou saturada (q = 0)
s	Tipo de controle de taxa (podendo ser de fronteira ou de difusão com valores de 1 e 2)
Y_e	Fração área estendida
X_e	Fração volume estendido
y	Distância entre o plano infinito de nucleação A e um plano paralelo B
I_S	Taxa de nucleação homogênea do modelo BNG
τ	Tempo para o início do crescimento do grão
G_i	Taxa de crescimento do modelo BNG na direção i
x, y, z	Dimensões de crescimento do grão
A_E	Área de interseção para crescimento anisotrópico
g	Grau de anisotropia
$V(y)$	Volume da partícula compreendida entre o substrato e o plano de coordenada y
I_B	Representa a taxa de nucleação constante por unidade de área de substrato por unidade de tempo
u	Variável de crescimento dada por: $\frac{y}{G_2 t}$
r_G	Fator de simetria de crescimento em relação à superfície do substrato

O_v^B	Área de substrato por unidade de volume de pasta
a/c	Relação água e cimento
V_0	Volume total de partículas originadas por unidade de área de substrato
R_{wc}	Razão água e cimento (a/c)
ρ_w	Densidade da água
ρ_c	Densidade dos grãos de cimento
ρ_H	Densidade dos produtos da hidratação
m_c	Massa de cimento consumida durante a hidratação
m_w	Massa de água consumida durante a hidratação
m_H	Massa de produtos da hidratação
ΔV_H	Volume do produto de material hidratado
s	Retração química da pasta de cimento
α	Grau de hidratação
c	Razão entre a retração s e o grau de hidratação α
W_n	Perda de massa normalizada à temperatura n
LOI	Perda de massa normalizada para o cimento não hidratado
N_s	Número constante de núcleos
F_D	Função F de Dawson

RESUMO

A hidratação do cimento Portland é considerada uma reação complexa em virtude do número de processos concomitantes e variáveis envolvidas no decorrer da hidratação. Alguns questionamentos sobre os mecanismos que controlam o fenômeno da hidratação de cimento – em especial nas primeiras idades - são discutíveis e as respostas baseadas em procedimentos experimentais e modelos teóricos permanecem inconclusivas.

A fim de se analisar a formulação matemática do modelo BNG (*Boundary Nucleation and Growth*), foram realizadas a implementação e simulações com parâmetros significativos de entrada baseados em dados recentes da literatura para diferentes valores da relação água e cimento (fator a/c), taxas de nucleação, hipóteses de surgimento de núcleos e anisotropia de crescimento.

O software HydraC desenvolvido neste trabalho foi utilizado nas simulações computacionais para obtenção de valores de fração de volume hidratado e retração química. Os resultados obtidos foram analisados sob os pontos de vista numérico e cinético em função das iterações dos parâmetros de entrada convenientemente utilizados.

A análise destes resultados indicou que as respostas numéricas de hidratação e retração apresentam coerência em relação às variações de parâmetros utilizadas. Sobretudo pelos comportamentos diretamente relacionados entre a taxa de nucleação, o número de núcleos, o fator a/c e os valores de fração de volume hidratado e variação volumétrica. Por outro lado, os resultados das simulações com variação de parâmetros de anisotropia indicam baixa sensibilidade do modelo para a faixa de valores simulados.

PALAVRAS CHAVE: modelos matemáticos, simulação, hidratação de cimento, nucleação, crescimento, clínquer, retração química.

ABSTRACT

The hydration of Portland cement is considered a complex reaction due to the number of variables involved and processes for complete hydration. Some questions about the mechanisms that control the cement hydration phenomenon - especially at early ages - are questionable and responses based on experimental procedures and theoretical models remain unclear.

In order to analyze the mathematical formulation of the BNG model (Boundary Nucleation and Growth), were performed implementation and simulations with meaningful parameters based input on recent data of literature for different stoichiometric values of water and cement (factor w/c), nucleation rates, rise of hypothesis nuclei and growth anisotropy.

The HYDAC software developed in this work was used in computer simulations to obtain hydrated volume fraction values and chemical shrinkage. The results for the output variables have been analyzed from the numeric perspective and kinetic according to the used iterations of input parameters.

Analysis of these results indicates that numeric responses hydration and retraction are consistent with the use of parameter variations, and are directly related to each nucleation rate, the number of nuclei, the factor w/c and the values of transformed volume fraction and volumetric variation. Furthermore, the simulation results with a variation of anisotropy parameters indicate low sensitivity model for the proposed range of simulated values.

KEYWORDS: mathematical model, simulation, cement hydration, nucleation, growth, clinker and chemical shrinkage.

1 INTRODUÇÃO

O elevado consumo mundial de cimento Portland pode ser associado a fatores como abundância de sua matéria prima, facilidade de processamento, propriedades mecânicas satisfatórias, reação espontânea com a água e outros mais. Patenteado em 1824 pelo químico britânico Joseph Aspdin – que o batizou em homenagem à ilha de Portland– o cimento é utilizado pelo homem desde o período de dominação do império romano e atualmente apresenta uma produção mundial em torno de 4 bilhões de toneladas ao ano, o que representa um consumo médio aproximado de 500 kg de cimento por habitante; segundo dados da CEMBUREAU (*European Cement Association*) para o ano de 2013.

Constituído por uma mistura íntima de calcário, argila ou outros materiais silicosos, alumina e materiais que contenham óxido de ferro (NEVILLE, 2013), o cimento Portland tem suas propriedades aglomerantes associadas à hidratação de seus principais compostos. Estes compostos, responsáveis pela resistência adquirida em determinadas fases das reações de hidratação, são resultantes do processo denominado clinquerização, no qual a queima das matérias primas em forno rotativo a temperatura de 1400 ºC, seguida de rápido arrefecimento, produz o material sinterizado (clínquer) que posteriormente é moído com adição de gipsita. O clínquer é composto essencialmente por óxidos de silício, cálcio, ferro, magnésio e alumínio.

Os mecanismos de hidratação do cimento são considerados de alta complexidade devido ao número de compostos presentes e, principalmente, pela interação entre esses compostos. Os produtos da hidratação são originados pela nucleação e crescimento de cristais dos óxidos hidratados na superfície dos grãos de clínquer. Considerando-se a dependência das características finais desejadas do cimento Portland com a água, estudos sobre os mecanismos de hidratação são de grande relevância. De maneira geral, pesquisas recentes como SCHERER *et al.* (2012) e THOMAS *et al.* (2011) são fundamentadas na modelagem das etapas de nucleação e crescimento com a aplicação de modelos clássicos (CAHN, 1956), cujos conteúdos para interpretação da cinética de hidratação são baseados na teoria de Avrami para nucleação (ZHANG *et al.* 2010). O estado da arte relativo à

hidratação do cimento Portland lida com adaptações de variáveis e considerações relacionadas a propriedades como anisotropia, assimetria, impedimento espacial e taxas de crescimento (SCHERER *et al.*, 2012). De acordo com ARTIOLI e BULLARD (2013) algumas questões a respeito da hidratação de cimentos ainda necessitam de apropriado entendimento, os autores citam:

- ✓ **Mecanismos de Controle de Hidratação**: devido à complexidade, modelos são propostos com o intuito de estabelecer a compreensão sistêmica dos mecanismos e as peculiaridades de cada etapa do processo de hidratação;
- ✓ **Controle de Reologia**: sendo as reações de hidratação determinantes na microestrutura resultante da pasta de cimento e essa relacionada diretamente com a reologia. A interação entre a superfície dos produtos de hidratação com possíveis, e cada vez mais utilizados, aditivos plastificantes ainda necessita de entendimento na relação de compostos orgânico-inorgânicos;
- ✓ **Estrutura Atômica e Molecular do C-S-H**: sendo um dos produtos mais relevantes da hidratação do cimento a completa compreensão sobre sua estrutura amorfa ou constituída por fases definidas ainda é insuficiente (GARRAULT, 1999).

No presente estudo, propôs-se a aplicação do modelo BNG (*Boundary Nucleation and Growth*) ao fenômeno de hidratação do cimento Portland utilizando-se clínquer puro por motivos de simplificação. Por meio da implementação do modelo e da simulação computacional com variações de parâmetros, foram analisados os resultados numéricos da fração de material hidratado e retração química obtidos nas simulações. Por fim, discutiu-se alterações e/ou adequações na formulação levando em consideração as limitações de sua aplicação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Implementação, simulação e análise da aplicação de modelo de nucleação e crescimento com parâmetros de fronteira para hidratação do cimento Portland.

2.2 Objetivos Específicos

- Implementação do modelo matemático de nucleação e crescimento BNG;
- Simulação do fenômeno de hidratação do cimento Portland determinando parâmetros de anisotropia de crescimento e de fator água cimento (a/c);
- Obtenção de resultados para fração de material hidratado e variação volumétrica (retração) com diferentes hipóteses de nucleação e varredura de valores para taxas de crescimento e nucleação;
- Análise da aderência dos resultados numéricos das simulações de hidratação em relação ao comportamento esperado em virtude da variação de parâmetros proposta.

3 REVISÃO TEMÁTICA

O conhecimento do fenômeno de hidratação do cimento Portland pode ser considerado o cerne do desenvolvimento de novos produtos que apresentem melhores rendimentos e propriedades (SCRIVENER e NONAT, 2011). Levando-se em conta o grande número de variáveis envolvidas, sejam elas de caráter físico, químico ou relativas à constituição do material. A hidratação é considerada complexa e vários estudos procuram com o uso de modelos matemáticos compreender os mecanismos constituintes da hidratação e, sobretudo, estabelecer os parâmetros que determinam as etapas dessa reação. Desta feita, alguns tópicos relativos e de conteúdo relevante ao estudo serão abordados neste texto (BISHNOI e SCRIVENER, 2009; THOMAS *et al.* 2011; SCHERER *et al.* 2012).

3.1 Hidratação do Cimento Portland

O termo hidratação na química do cimento, segundo TAYLOR (1990), é relativo a qualquer mudança do cimento anidro (seco) e/ou em uma de suas fases constituintes quando em contato com a água. De maneira geral os principais componentes do produto final envolvidos na hidratação do cimento Portland são o silicato tricálcico ($3CaO{\cdot}SiO_2$), beta silicato dicálcico (β-$2CaO{\cdot}SiO_2$), aluminato tricálcico ($3CaO{\cdot}Al_2O_3$) e o ferroaluminatotetracálcico ($4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$). Estes compostos são usualmente abreviados e descritos como C_3S, β-C_2S, C_3A e C_4AF, respectivamente. As proporções dos silicatos e aluminatos – e outras adições como escória e pozolana - determinam o tipo de cimento Portland na classificação genérica de CPI, CPII, CPIII, CPIV e CPV e, consequentemente, propriedades de interesse como calor de hidratação, ganho temporal de resistência à compressão, tempo de pega, resistência química a sulfatos, coloração e expansividade.

De acordo com TAYLOR (1990) a hidratação do cimento consiste na reação dos silicatos e aluminatos com a água da mistura denominada pasta (água + cimento) e tem como fator principal a relação estequiométrica entre as quantidades de água e de cimento (a/c). Dentre os compostos envolvidos na hidratação os silicatos de cálcio C_3S, β-C_2S são considerados os mais relevantes sob o aspecto de resistência da pasta de cimento durante

a hidratação, Figura 3-1. Em função disso, utiliza-se maiores valores percentuais desses compostos no cimento, entre 70 a 85% da massa total. A hidratação do C_3S produz o composto hidratado $3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O$ (doravante denominado $C_3S_2H_3$) e cal na forma cristalina ($Ca(OH)_2$), sendo os produtos devidos à hidratação do β-C_2S equivalentes, porém apresentando menores quantidades de hidróxido de cálcio (NEVILLE, 2013).

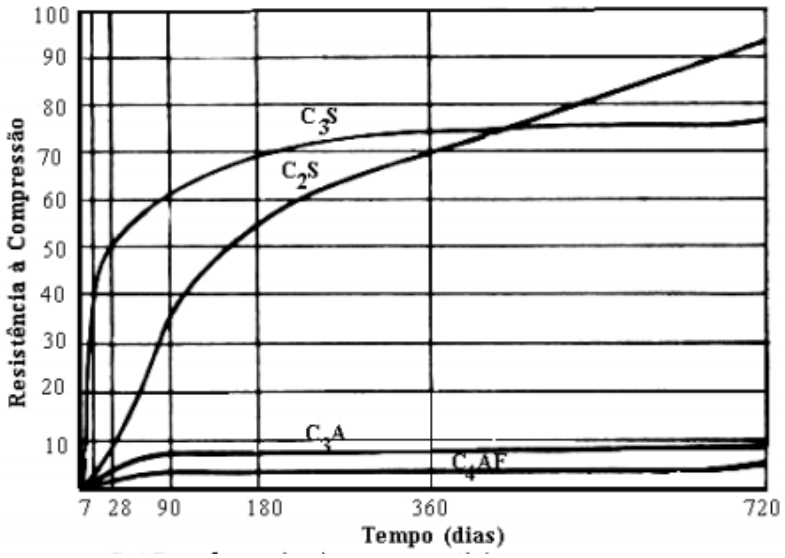

Figura 3-1- Resistência à compressão para os principais compostos do cimento Portland no tempo (PETRUCCI, 1978).

3.1.1 Silicato Tricálcico (C_3S)

Dentre os compostos encontrados no cimento o silicato tricálcico pode ser considerado o de maior relevância. Em concordância ao maior percentual de C_3S na composição total do cimento, em geral na faixa de 50 a 70%, sua influência em propriedades como resistência e calor de hidratação o qualificam como componente fundamental do cimento Portland. Denominado na classificação mineralógica como alita, a temperatura ambiente o C_3S apresenta estrutura triclínica e no clínquer uma mistura de estruturas monoclínicas (predominantemente) e triclínica, sendo essas estruturas originadas pela incorporação de íons na rede cristalina, como Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Al^{3+} e Fe^{3+} (TAYLOR, 1990; HEWLET *et. al* 1988).

3.1.2 Beta Silicato Dicálcico (β - C_2S)

Constituinte percentual na faixa de 15 a 30% do cimento, o silicato dicálcico incorporado de íons é classificado como belita e, no clínquer, é encontrado em sua fase polimórfica β. Assim como o C_3S apresenta alta reatividade com a água, no entanto, nas primeiras idades não proporciona notável ganho de resistência à pasta hidratada de cimento; embora seja o principal responsável pelo ganho contínuo embora comparativamente mais lento de resistência do cimento no tempo. Atingindo valores de resistência equivalentes e ou superiores aos do C_3S em idades próximas a um ano (TAYLOR, 1990; HEWLET *et al.* 1988).

3.1.3 Hidratação dos Silicatos de Cálcio

Sendo os silicatos de cálcio os compostos diretamente relacionados ao ganho de resistência da pasta hidratada de cimento nas idades iniciais (C_3S) e avançadas (β-C_2S), a compressão do processo de hidratação desses compostos é fundamental no entendimento de todo o sistema. Alguns autores avaliam separadamente a hidratação dos silicatos, em especial o C_3S, considerando os maiores valores percentuais na composição do cimento. A já citada influência global dos silicatos de cálcio nas propriedades como endurecimento, ganho de resistência e calor de hidratação permitem que se estabeleçam relações diretas entre o grau de hidratação desses compostos e valores experimentalmente mensuráveis (TAYLOR, 1990; BISHNOI *et al*, 2009).

De maneira geral, o processo de hidratação de cimento e de seus constituintes pode ser particionado como mostra a Figura 3-2, na qual 5 estágios são representados baseando-se no fluxo de calor para completa hidratação. Um estágio inicial com rápida liberação de calor é seguido por um período denominado indução, cujo significado está associado ao início da hidratação efetiva. Posteriormente, há um estágio de aceleração seguido da desaceleração e, por fim, o estado de lenta hidratação; correspondendo principalmente a hidratação do β-C_2S em idades avançadas.

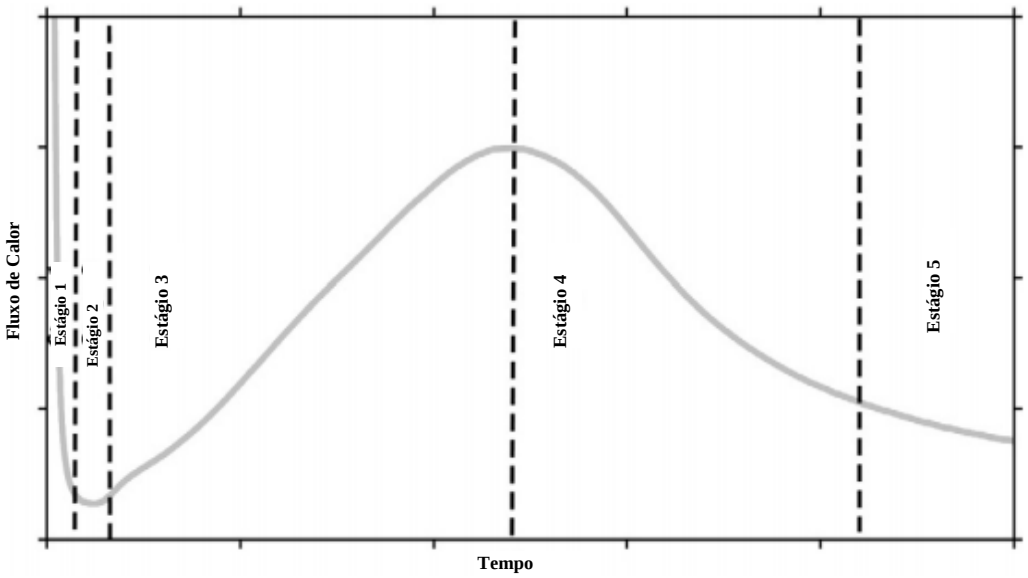

Figura 3-2 - Comportamento térmico do processo de hidratação da alita (a\c = 0,4). Estágio 1 e 2, dissolução e indução; estágio 3, aceleração (formação do C-S-H); estágio 4, desaceleração, estágio 5, hidratação lenta em idades avançadas (Adaptado de SCRIVENER e NONAT, 2011).

Por meio de técnicas de caracterização, como difração de raios-X, pode-se determinar o grau de hidratação dos silicatos. Isso se deve à cristalização resultante da hidratação, com valores de relação água/cimento (a/c) compreendidos entre 0,3 a 0,6 relativos à massa de água por massa de cimento. Sabe-se que para o C_3S aproximadamente 70% de todo a matéria passível de hidratação já se consolida em reação no período de 28 dias e esse valor é algo acima de 95% após um ano (TAYLOR, 1990).

Como produto da reação de hidratação do cimento Portland obtém-se o silicato de cálcio hidratado e o hidróxido de cálcio cristalino $Ca(OH)_2$. O silicato de cálcio hidratado amorfo ou com baixo grau de cristalinidade é representado genericamente por C-S-H, sendo esta a representação usual em ampla literatura de ciência e engenharia de materiais (CALLISTER,2002; ASKELAND,2008; VAN VLACK,1984). A reação aproximada de hidratação do C_3S é dada pela Equação 3.1.

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \qquad (3\text{-}1)$$

Por se tratar de uma reação aproximada os coeficientes dos termos podem ser ajustados dependendo dos valores de densidade dos reagentes e produtos. Por exemplo, BISHNOI e SCRIVENER (2009) adotaram valores de densidade 3,15 g/cm^3 para alita, 1,0 g/mL de água, 2,0 g/cm^3 para o C-S-H apresentando a mesma reação escrita com as devidas alterações nos coeficientes na Equação 3.2.

$$C_3S + 5.3H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 1.3CH \quad (3\text{-}2)$$

Para o caso do β-C_2S o comportamento de hidratação é similar, embora a quantidade estequiométrica produzida de CH em estado cristalino seja consideravelmente menor. Enquanto proporcionalmente a quantidade C-S-H é maior, o que justifica o ganho constante, mesmo que lento, de resistência com a lenta hidratação do β-C_2S. Em torno de 30% de toda a quantidade de β-C_2S disponível para hidratação encontra-se reagida em 28 dias e aproximadamente 90% em um intervalo de um ano (NEVILLE e BROOKS, 2008). Observa-se que o grau de hidratação dos silicatos evidencia diretamente a contribuição de ambos na resistência adquirida da pasta de cimento. A reação aproximada de hidratação β-C_2S dada pela Equação 3.3, como no caso do C_3S, pode sofrer alterações nos coeficientes dos termos envolvidos dependendo dos valores de densidade dos produtos e reagentes.

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad (3\text{-}3)$$

Comparando-se as reações expostas nas equações 3.1 e 3.3 percebe-se a diferença nos produtos de hidratação dos silicatos. NEVILLE e BROOKS (2008) sugerem relações de 0,75 e 0,99 entre as massas de C-S-H produzidas e os respectivos reagentes C_3S e C_2S. Evidenciando uma relação praticamente de 1:1 da hidratação do C_2S, o que o torna importante no ganho de resistência em idades avançadas e, de certa maneira, contribui no melhor desempenho da pasta de cimento endurecida sob o aspecto de resistência à compressão. Para o caso do produto CH, os autores indicam que valores iguais de massas dos dois silicatos produzem valores muito diferentes; sendo que o C_3S produz mais que o dobro de CH que o C_2S (NEVILLE e BROOKS, 2008; TAYLOR, 1990; HEWLET *et al.* ,1988).

3.1.4 Aluminato Tricálcico (C_3A)

A baixa relevância do C_3A para a resistência final do cimento, em contraponto, não representa a importância desse composto em relação à liberação de calor durante a hidratação. Segundo NEVILLE e BROOKS (2013), o calor de hidratação do C_3A puro quando comparado aos demais compostos fundamentais do cimento é relativamente elevada. Assim, o valor de 867 J/g, como mostrado na Tabela 3-1, corresponde a 1,7 vezes o calor de hidratação do C_3S e sua rápida reação com a água é responsável pelo endurecimento da pasta nas idades iniciais causando o efeito chamado *pega instantânea*; este efeito é prevenido pela adição de sulfato de cálcio ao clínquer (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Tabela 3-1: Calor de hidratação dos compostos puros (adaptado de NEVILLE e BROOKS, 2008)

Calor de hidratação	
Composto	**J/g**
C_3A	867
C_3S	502
C_4AF	419
C_2S	260

3.1.5 Ferro Aluminato Tetracálcico (C_4AF)

Com uma composição que pode variar entre $C_2(A_{0.7}F_{0.3})$ e $C_2(A_{0.3}F_{0.7})$, o C_4AF contém cerca de 46% de CaO, 21% de Al_2O_3 e 33% de Fe_2O_3. Esse composto é o de menor presença no clínquer (<10% do total) e assim como C_3A apresenta baixa contribuição na resistência à compressão. Seu calor de hidratação enquanto puro, apesar de relativamente elevado, não contribui de maneira significativa em virtude da baixa quantidade em relação aos demais compostos. Ressalta-se a hidratação do C_3S pode ser acelerada pela presença do sulfoferrito de cálcio, que é produto da reação do C_4AF com a gipsita (TAYLOR, 1990; HEWLETT et. al. 1988).

3.1.6 Hidratação dos Aluminatos

De maneira geral a hidratação dos aluminatos depende das condições constituintes do cimento, pois a presença de sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e hidróxido de cálcio influencia diretamente na taxa de hidratação dos aluminatos. Na ausência desses compostos a hidratação dos aluminatos ocorre de maneira célere e com elevada liberação de calor. Diversas teorias buscam explicar a mudança no mecanismo de hidratação de aluminatos em presença de gipsita a fim de se compreender o período de dormência, ou desaceleração. A teoria mais aceita considera a formação de uma camada de etringita ($C_6AS_3H_{32}$) na superfície do C_3A, o que diminuiria, mesmo que não completamente, a disponibilidade do aluminato para a hidratação.

Contudo, alguns autores como MEHTA (1976), consideram a teoria da camada de etringita indevida por ressaltar que a camada cristalina depositada na superfície do C_3A não seria densa o bastante para promover um retardamento da hidratação. SKALNY e TADROS (1977) consideram que a dissolução do C_3A forma uma camada rica em alumínio e, assim, a adsorção de íons Ca^{2+} reduziria o número de sítios de ativos para hidratação, implicando consequentemente em menor hidratação. Embora a taxa de hidratação em presença de sulfato de sódio não seja afetada (COLLEPARDI *et. al* 1979). FELDMAN e RAMACHANDRAN (1966) atribuem o período de dormência à adsorção de íons SO_4^{2-} na superfície do C_3A que seria coberta pela etringita. Enfim, as teorias concordam que o período de dormência seria finalizado pela eliminação de uma camada de impedimento (seja ela qual for) na superfície do C_3A, no entanto, divergem quanto aos mecanismos de formação e constituição de tal camada.

3.2 Nucleação e Crescimento de Cristais

A hidratação do cimento Portland consiste na reação de formação de cristais hidratados de silicatos e aluminatos atendendo a certas condições de saturação dos compostos anidros em meio aquoso. Nesse sistema os processos de nucleação e crescimento dos cristais seguem leis fundamentais de termodinâmica e dependem de propriedades como concentração, tamanho e forma dos cristais, presença de partículas e outras (MULLIN,

2001). A compreensão dos mecanismos determinantes da hidratação do cimento Portland a partir dos conceitos nucleação e crescimento é fundamental nos modelos que se propõe a representar as fases desse complexo processo. No que segue, tópicos considerados relevantes a respeito de nucleação e crescimento de cristais são tratados a fim de se conceituar aspectos fundamentais.

3.2.1 Solubilidade em Sistemas Sólido-Líquido

Considerando-se um sistema solvente (0) e soluto (1), o componente (1) pode cristalizar em certa espécie química resultando na ocorrência de duas fases em equilíbrio. Observa-se que o fato do componente cristalizar indica que o soluto não forma soluções sólidas com o solvente. Assim, a condição termodinâmica para o equilíbrio pode ser expressa pela igualdade dos potenciais químicos de ambas as fases, Equação 3.4.

$$\mu_1^{'} = \mu_1^{''} \tag{3-4}$$

Onde μ_1' é o potencial químico do componente 1 no líquido (‘) e na fase sólida (‘’), sendo dado por meio da Equação 3.5 (SOUZA JUNIOR e NASCIMENTO, 2011).

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RTlna_1 = \mu_1^0 + RTln\gamma_1 x_1 \tag{3-5}$$

Onde a_1, γ_1, μ_1^0 e x_1 são a atividade do componente anidro puro, o coeficiente de atividade, o potencial químico do componente (1) no estado padrão e sua fração molar na solução, respectivamente. De maneira geral a produção de cristais está associada ao grau de supersaturação da solução, que pode ser obtida por alterações nas condições físicas ou químicas como:

- ✓ Resfriamento;
- ✓ Evaporação;
- ✓ Mudança de meio (adição de outro sólido ou solvente);
- ✓ Reação química (precipitação, neutralização, reação eletroquímica).

Segundo NÝVLT *et. al* (2001) as formas de obtenção de supersaturação, Figura 3-3, dependem do formato da curva de solubilidade no diagrama de fases. Segundo LOFFELMANN e MERSMANN (2002), a supersaturação é o parâmetro mais decisivo em processos de cristalização e apesar de ser obtida por meio de diferentes técnicas, é sempre determinada por propriedades físicas como densidade, viscosidade ou condutividade elétrica (Figura 3-4).

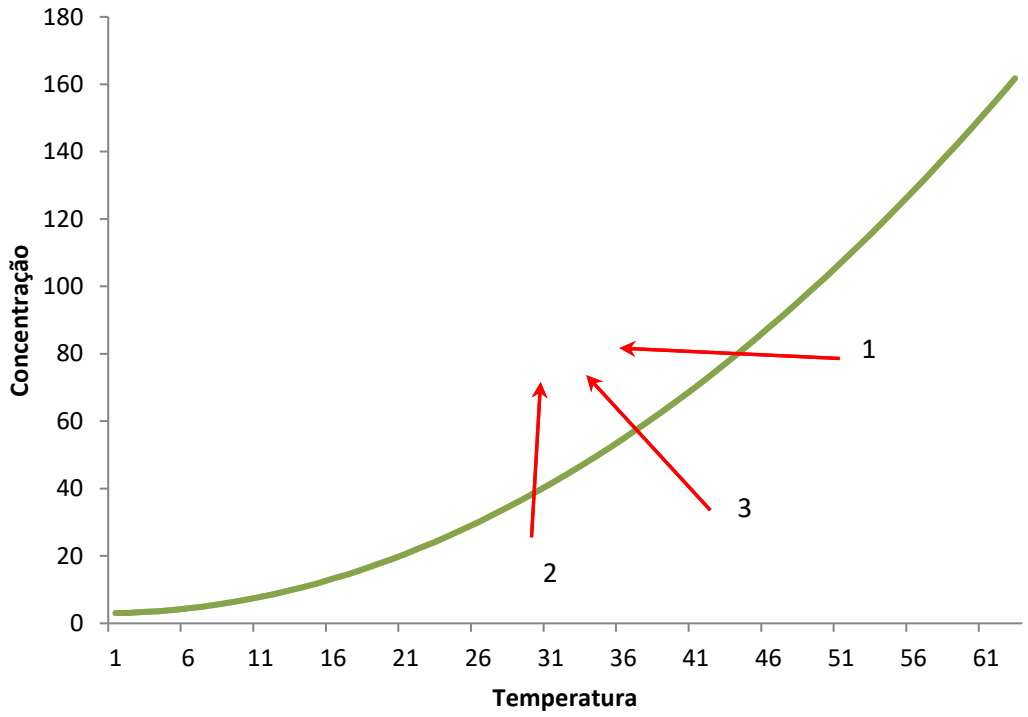

Figura 3-3 – Formas para criação de supersaturação. 1- Resfriamento; 2- Evaporação isotérmica; 3- Resfriamento adiabático (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001).

A Figura 3-5 apresenta curvas típicas de solubilidade, sendo que para curvas mais sensíveis à variação de temperatura a cristalização deve ser realizada por resfriamento (curva 1); para curvas moderadamente sensíveis por resfriamento adiabático (curva 2) e para curvas com dependência negativa em relação à temperatura o mais adequado método para cristalização – supersaturação - será a evaporação isotérmica (curva 3) (NÝVLT *et. al* ,2001; CHENG *et al.* 2013; MULLIN, 2001).

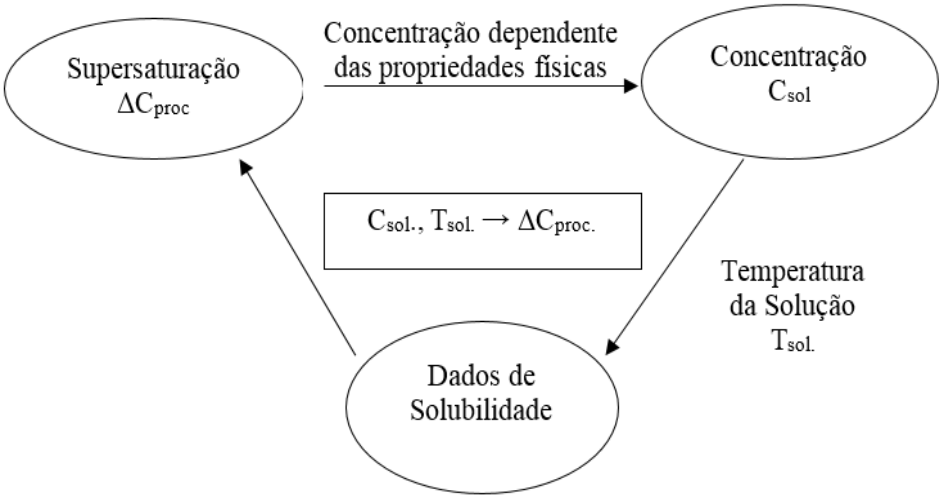

Figura 3-4 - Métodos convencionais para medida de supersaturação (adaptado de LOFFEMANN e MERSMANN, 2002).

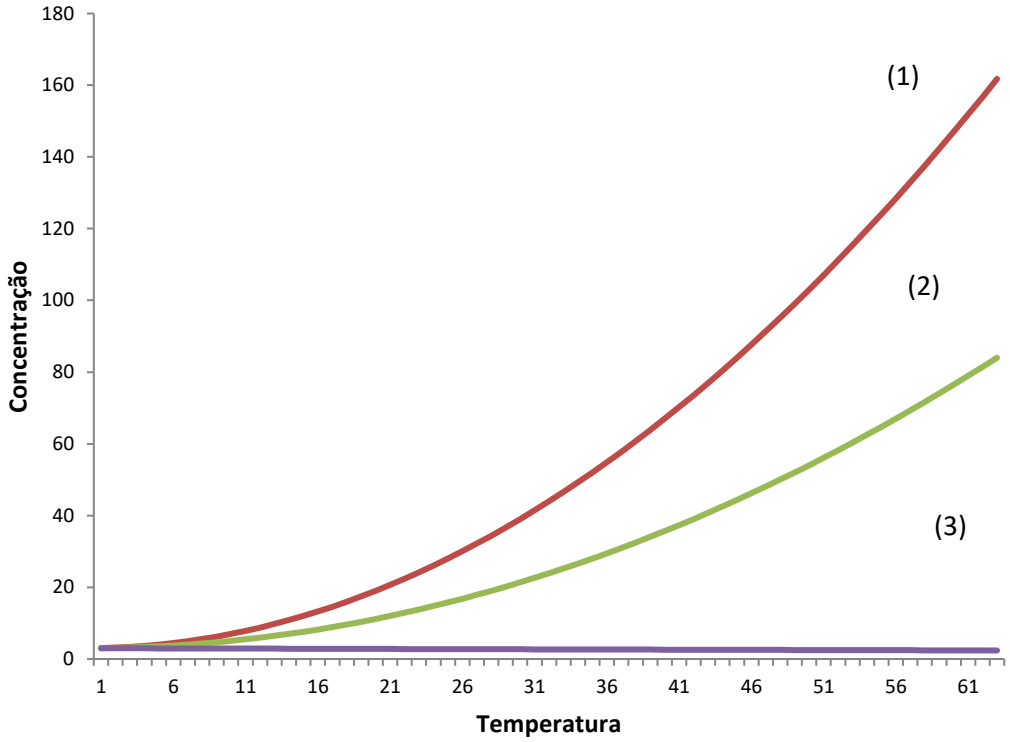

Figura 3-5– Curvas típicas de solubilidade. 1- Fortemente dependente da temperatura; 2- Moderadamente dependente; 3- Negativamente dependente (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001).

3.2.2 Nucleação

A ocorrência do fenômeno de cristalização depende da condição básica de supersaturação do sistema. Contudo, a formação dos núcleos cristalinos é fundamental para o desencadeamento do processo de crescimento e das características como tamanho, propriedades físicas e pureza dos cristais formados (NÝVLT *et. al* 2001). O número de cristais gerados está diretamente relacionado com a taxa de nucleação que, por sua vez, está diretamente relacionada à supersaturação, apresentando comportamento diretamente proporcional. De maneira geral a nucleação pode ocorrer, ou ser induzida, por agitação da solução, contato mecânico, atrito, altas pressões e outros meios menos convencionais como campos magnéticos, irradiação com raios-X e luz ultravioleta. Na Figura 3-6 estão representadas as classificações dos mecanismos de nucleação com base na forma de aparecimento dos núcleos, sendo espontânea ou induzida.

Para o caso de uma solução de elevada pureza, alta supersaturação e ausência de cristais ocorre a nucleação homogênea. De forma geral, a nucleação homogênea é uma aproximação ideal das condições necessárias para a formação de núcleos e seus mecanismos são aplicáveis à modelagem do processo de nucleação devido ao menor número de influências na formação dos cristais. Por outro lado, caso a nucleação ocorra na presença de outras substâncias estranhas ao sistema como pós, coloides e até mesmo as paredes do recipiente, denomina-se nucleação heterogênea. Em geral, os sistemas de cristalização (cristalizadores) operam com suspensões cristalinas a fim de se obter melhor rendimento nos processos de cristalização; neste caso ocorre a nucleação secundária. Por ser praticamente uma consequência do desenvolvimento dos primeiros cristais a nucleação secundária prevalece tanto nos cristalizadores industriais quanto no processo natural de cristalização. Ocorre ainda que a nucleação secundária pode ser obtida por diferentes mecanismos físicos e químicos como adições de catalisadores, fratura de cristais, adição de núcleos, cisalhamento hidrodinâmico e outros apresentados na seção 3.2.2.2 (NÝVLT *et. al* ,2001; MULLIN, 2001).

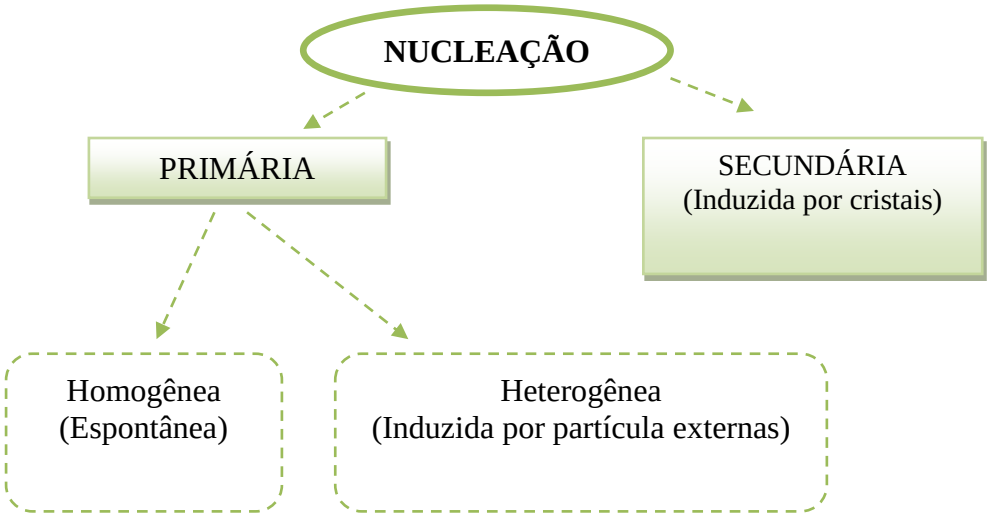

Figura 3-6– Mecanismos de nucleação (adaptado de MULLIN, 2001).

3.2.2.1 Nucleação Primária

A condição de supersaturação é fator primordial para o surgimento de núcleos estáveis que têm sua solubilidade associada ao tamanho das partículas, naturalmente cristais maiores apresentam valores de solubilidade menores. Estes cristais podem ser tratados como unidades elementares e são denominados pela teoria clássica de nucleação por *clusters*. A adição das unidades elementares *a* na formação dos *clusters* é responsável pela estabilidade até que seja alcançado um tamanho crítico *L**, no qual as forças atrativas são preponderantes na aglutinação das partículas adjacentes e, a partir disso, o *cluster* transforma-se em um cristal, como o esquema da Figura 3-7 (NÝVLT *et. al* ,2001).

$$a + a \rightarrow a_1$$

$$a_1 + a \rightarrow a_2$$

$$a_2 + a \rightarrow a_3$$

$$\vdots$$

$$a_{n-1} + a \rightarrow a_n \quad (L^* \text{ crítico do cluster})$$

Figura 3-7 – Formação de cluster por adição/aglomeração de unidade elementares (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001).

Observa-se que o número de núcleos gerados em um intervalo de tempo unitário (Δt) em solução contendo certa quantidade unitária de solvente é dado pela velocidade de

nucleação N_N, cuja relação direta com a temperatura e a variação da energia livre de Gibbs ΔG denota o caráter termodinâmico da formação de núcleos. A velocidade de nucleação é dada pela Equação 3.6.

$$N_N = k' e^{\frac{-\Delta G^*}{kT}} \tag{3-6}$$

Onde k' é uma constante de proporcionalidade e *k* a constante de Boltzmann.

A relação entre a energia livre de Gibbs e a nucleação primária homogênea, Equação 3.7, pode ser tratada ao se considerar que a energia livre de uma partícula esférica de raio r e o soluto em solução é a soma das energias superficial e volumétrica ΔG_S e ΔG_V, respectivamente.

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \tag{3-7}$$

Por essas definições ΔG_S representa a variação de energia livre entre a superfície da partícula e seu próprio volume, assumindo uma relação de proporcionalidade de r^2 e dependendo da tensão superficial γ entre a superfície da partícula cristalina e a solução supersaturada. Observa-se o fato de ΔG_S assumir valores positivos, o que evidencia a contribuição negativa sob o aspecto de espontaneidade da parcela de energia superficial. Por outro lado, a relação entre a energia de uma partícula de raio muito grande para a condição de supersaturação ($r = \infty$) e as dimensões predominantes no sistema é dada pela parcela ΔG_V, cuja relação de proporcionalidade com r^3 e os valores negativos contribuem fortemente para a espontaneidade da nucleação.

Sendo opostos os sinais das parcelas de energias superficial e volumétrica, e diferentes as relações das mesmas com o raio *r* da partícula, o balanço final dessas contribuições de ΔG apresentará um valor máximo de variação denominado valor crítico ΔG^*, cujo ponto pode ser obtido pela relação diferencial $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ (Equação 3.8). Nessa condição o valor do raio da partícula é denominado raio crítico r_c, a partir do qual o crescimento do *cluster* é espontâneo dado as condições de supersaturação da solução.

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0 \tag{3-8}$$

O gráfico da Figura 3-8 apresenta o comportamento entre as parcelas de energia livre de Gibbs e o ponto de raio crítico (MULLIN, 2001; SOUZA JUNIOR e NASCIMENTO, 2011).

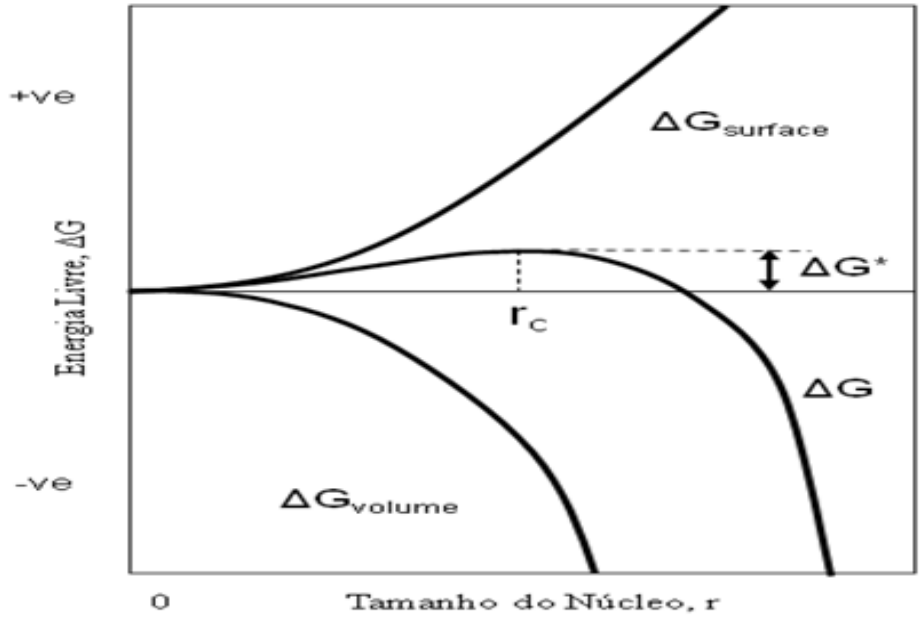

Figura 3-8 – Diagrama de energia livre para nucleação (adaptado de COSTA; ANDRADE, 2014).

Pela relação diferencial o valor de raio crítico pode ser calculado pela Equação 3.9.

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \tag{3-9}$$

Então o valor crítico de energia livre ΔG^* é dado por:

$$\Delta G_{crítico} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \tag{3-10}$$

Dado que o padrão de estados de energia em uma solução supersaturada apresenta flutuações e, portanto, é caracterizado por uma distribuição estatística, e que a formação de núcleos está associada à disponibilidade de energia, conclui-se que no volume da solução a formação de núcleo se dá em regiões de maior facilidade. Naturalmente a definição de condições uniformes para formação é, de fato, a média do estado dinâmico de energia no volume da solução. Assim, a taxa de formação de núcleos por unidades de

volume e tempo, ***J***, pode ser expressa pela equação de Arrhenius, Equação$J=\boldsymbol{A}e^{\frac{-\Delta G}{kT}}$ (3-11

$$J = Ae^{\frac{-\Delta G}{kT}} \tag{3-11}$$

Onde ***k*** é a constante de Boltzmann, ***T*** a temperatura absoluta e ***A*** uma constante de proporcionalidade associada à velocidade de reação. De acordo com MULLIN (2001, p.108) "*A relação entre tamanho da partícula e solubilidade, originalmente derivada para pressão de vapor de em um sistema líquido-vapor por Thomson (que se tornaria Lorde Kelvin em 1982)...*" pode ser expressa pela Equação 3.12.

$$ln\left[\frac{c(r)}{c^*}\right] = \frac{2M\gamma}{vRT\rho r} \tag{3-12}$$

Onde $c(r)$ é a solubilidade da partícula em função do raio r, c^* é a solubilidade do sistema normal, R a constante dos gases ideais, T a temperatura absoluta, ρ a densidade do sólido em solução, γ a tensão superficial do sólido em contato com a solução e v é o número de moles de íons formado para um mol de eletrólito. Considerando um não-eletrólito ($v = 1$), o conceito de supersaturação relativa ($S = \frac{\boldsymbol{c(r)}}{\boldsymbol{c^*}}$) e aplicando a equação 3.12 nas Equações 3.9 e 3.10 chega-se às Equações 3.13 e 3.14.

$$-\Delta G_v = \frac{2\gamma}{r} = \frac{kT \ln S}{v} \tag{3-13}$$

$$\Delta G_{crítico} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(kT \ln S)^2} \tag{3-14}$$

Pela equação 3.11 a taxa de nucleação pode ser dada pela Equação 3.15.

$$J = Aexp\left[\frac{-16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3T^3(\ln S)^2}\right] \tag{3-15}$$

Esta relação indica que as variáveis mais relevantes na taxa de nucleação são a temperatura, a tensão superficial e o grau de supersaturação (NÝVLT *et. al*., 2001; MULLIN, 2001).

3.2.2.2 Nucleação Secundária

A nucleação secundária consiste na adição deliberada de cristais de soluto em uma solução supersaturada a fim de favorecer a nucleação pela presença dos sólidos da espécie solubilizada. Na seção 3.2.2.1 evidenciou-se ser necessário romper uma barreira energética elevada para o desencadeamento da nucleação primária. Portanto, o uso de recursos que minimizem a demanda de energética no processo de nucleação faz com que os processos industriais utilizem largamente os meios que possibilitem a nucleação secundária em virtude de maior produtividade. Os mecanismos de nucleação secundária mais conhecidos são:

- ✓ ***Nucleação secundária aparente*** – baseada na introdução de núcleos na solução com supersaturação relativamente baixa. Micro cristais aderidos à superfície de cristais maiores por capilaridade ou forças eletrostáticas são desprendidos na solução como novos núcleos;

- ✓ ***Nucleação por contato*** – sendo a superfície dos cristais não completamente lisa, mas sim formada por picos e vales microscópicos, o impacto de um corpo sólido com essas superfícies ocorre em áreas muito pequenas e possibilita o desprendimento de micro cristais que funcionarão como núcleos. Outros mecanismos caracterizados como de contato são a geração de dendritos e o cisalhamento do fluido que possibilita o desprendimento de micro cristais;

- ✓ ***Nucleação na camada intermediária*** – consiste na formação de núcleos a partir da superfície dos cristais, seja por remoção de clusters da camada intermediária (interface cristal-solução), favorecimento da nucleação pela alteração da estrutura da

solução aderida e consequente aumento da supersaturação e, por fim, uso de aditivos que retardem a nucleação global favoreçam a formação de núcleos próximos à superfície dos cristais. A

- ✓ Figura 3-9 apresenta as características de desenvolvimento dos mecanismos típicos de nucleação secundária. (MULLIN, 2001; NÝVLT *et al.*, 2001).

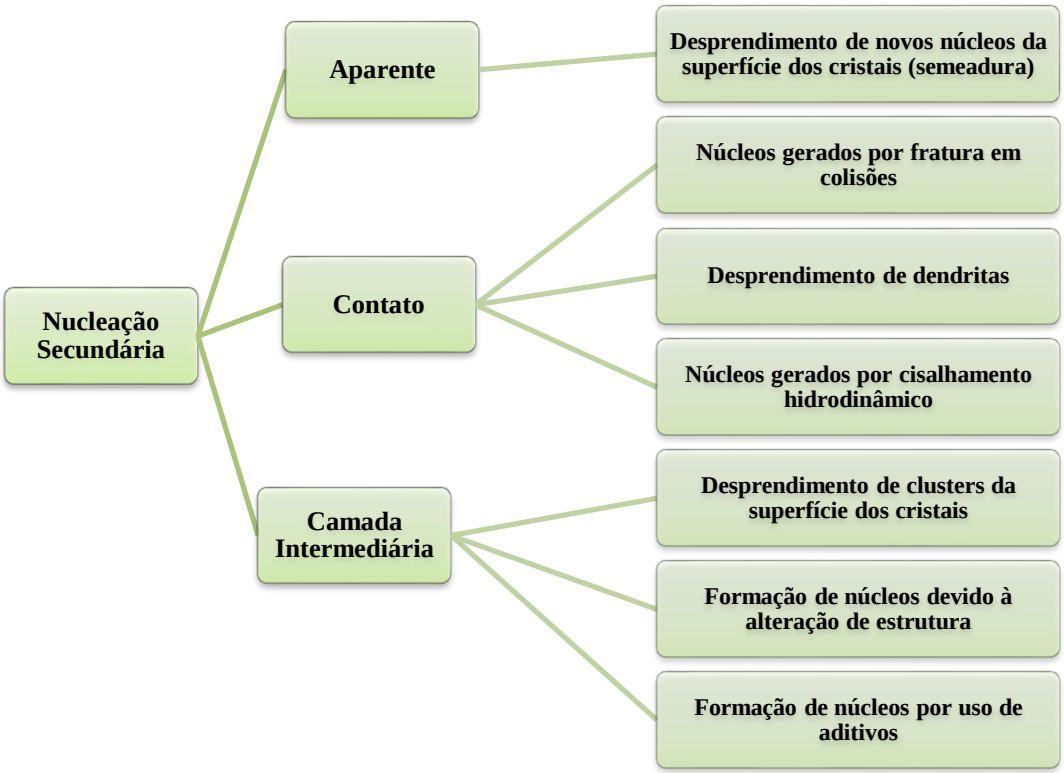

Figura 3-9- Principais características dos mecanismos de nucleação secundária (adaptado de MULLIN, 2001).

3.2.3 Largura da Zona Metaestável

É definida como zona metaestável a região compreendida entre o ponto da curva de solubilidade e o ponto no qual ocorre a formação de cristais em condição de supersaturação. Observa-se na Figura 3-10 que o ponto I está localizado na região insaturada do diagrama e a passagem deste ponto para o ponto II, no qual o sistema apresenta o limite de solubilidade, pode ser realizado por meio de resfriamento. No ponto

II a solução está saturada e corresponde ao equilíbrio entre a fase sólida da solução. O segmento que conecta o ponto II ao ponto III está contido na região na qual a solução está supersaturada e, portanto, existe a probabilidade da formação de cristais pelas condições estabelecidas. Embora o princípio da supersaturação seja atendido para a formação dos primeiros cristais a partir do ponto II no trajeto entre I e II por meio do resfriamento ΔT (método politérmico), na prática se observa que esta formação ocorre apenas no ponto III. O mesmo efeito pode ser observado entre os pontos III e IV, cuja diferença de supersaturação ΔS desenvolvida em regime isotérmico também ocorre em uma região do diagrama não qual há probabilidade de formação dos núcleos. Pelo método isotérmico o período de indução da nucleação t_N é estabelecido como o tempo de formação dos primeiros cristais em função da supersaturação ΔS e, claramente, dependerá do método de medida utilizado para sua medição (NÝVLT *et al.*, 2001).

O limite da largura da zona metaestável está relacionado ao grau de pureza da solução e, portanto, serão diversos para diferentes naturezas de nucleação, como mostra a Figura 3-11. Observa-se ainda a relação da largura da zona metaestável com a energia, ou barreira energética, a ser transposta para a formação dos núcleos. Para nucleação secundária a barreira energética a ser transposta na formação dos núcleos é menor quando comparada à nucleação primária devido aos mecanismos já citados que favorecem a formação de núcleos e, por isso, desencadeiam mais facilmente o processo de cristalização. A nucleação primária heterogênea apresenta menor barreira energética – menor largura da zona metaestável – em relação à nucleação homogênea em virtude da presença de impurezas ou contato direto com superfícies favorecendo o termo de variação de energia livre de Gibbs relativo ao volume e menor $\Delta G_{crít.}$. Por fim, o mecanismo de nucleação com maior largura de zona metaestável é o de nucleação homogênea (NÝVLT *et. al* ,2001; SOUZA JUNIOR e NASCIMENTO, 2011; MULLIN, 2001).

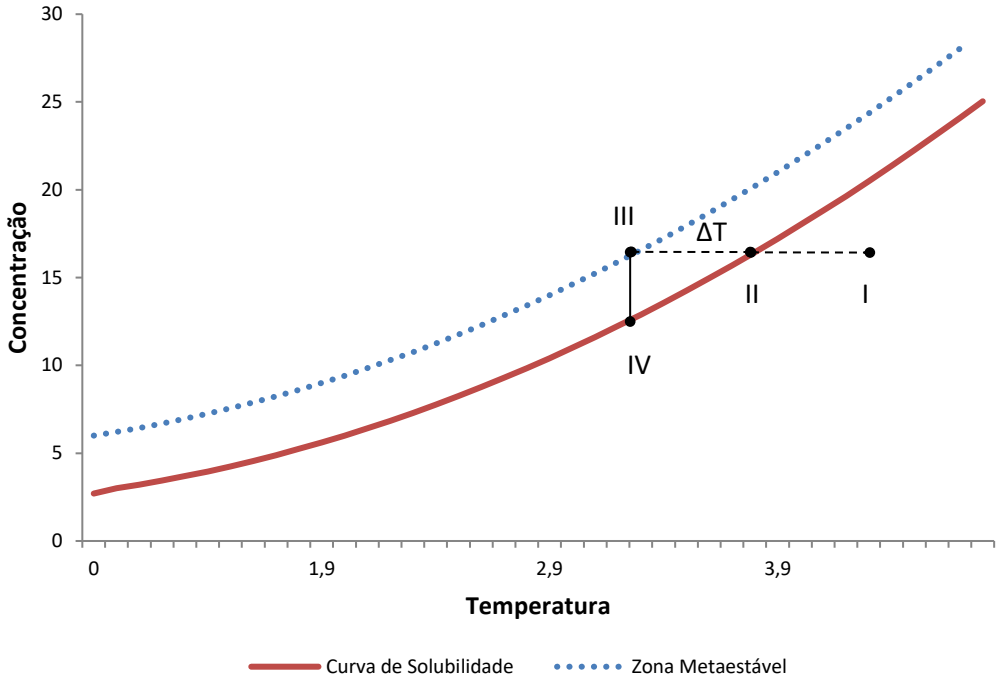

Figura 3-10 - Diagrama de solubilidade para sistema com forte dependência com a temperatura e representação da zona metaestável (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001).

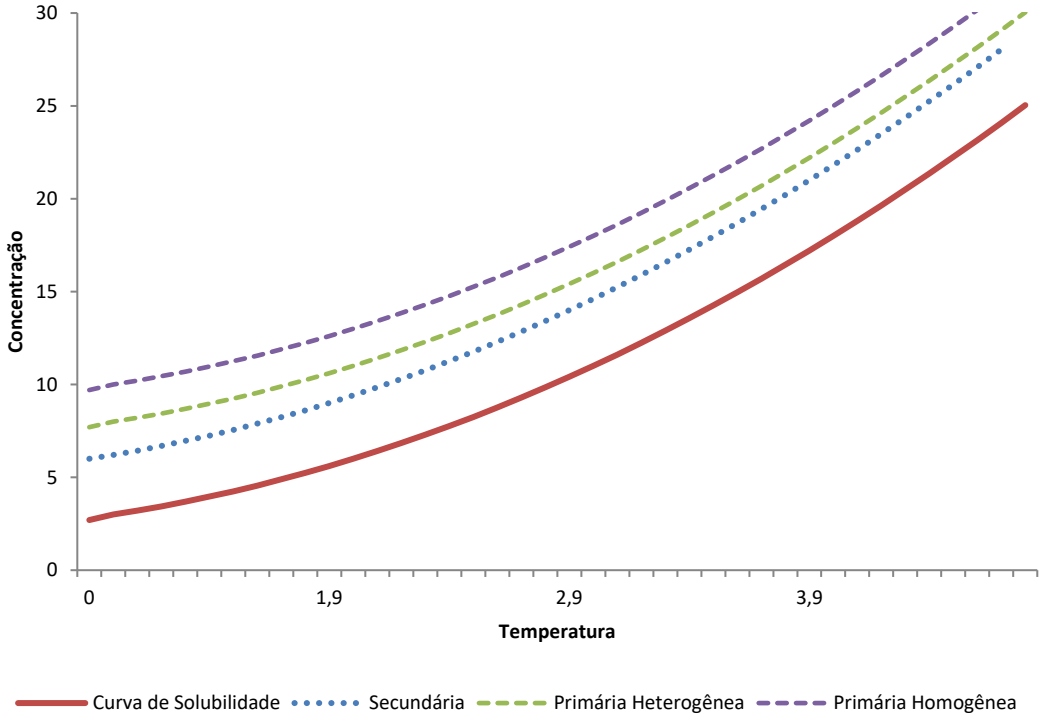

Figura 3-11 – Larguras de zona metaestável para os mecanismos de nucleação (adaptado de NÝVLT *et al.*, 2001).

3.2.4 Crescimento de Cristais

O crescimento dos cristais formados a partir da nucleação é diretamente relacionado, a rigor, à disponibilidade energética favorável do sistema para o crescimento. Em outras palavras, o crescimento dos cristais se desenvolve pelo caráter espontâneo do sistema como mostrado na Figura 3-8, cuja preponderância do valor negativo da variação de energia livre de Gibbs disponibiliza ao sistema a espontaneidade necessária ao crescimento dos cristais (LIU *et al*. ,2004).

Do ponto de vista geométrico, o crescimento dos cristais pode ser baseado nas velocidades de crescimento de suas faces. Pelo princípio de que a estabilidade de uma pequena quantidade de matéria fluida depende de mínimas energia superficial e área. Considerando o crescimento de um cristal um caso especial deste princípio GIBBS (1948) *apud* MULLIN (2001, p. 216) "*a energia livre total de um cristal em equilíbrio com suas vizinhas, com temperatura e pressão constantes, deve ser mínima para dado volume*". Considerando que a energia por unidade de volume é constante em todo o cristal:

$$\sum_{i=1}^{n} a_i g_i = \min_{V} \Delta G_V \qquad (3\text{-}16)$$

Onde a_i e g_i são, respectivamente, a área e a energia livre superficial da i-ésima face de um cristal com n faces. De acordo com MULLIN(2001, p. 217) "*se o crescimento de um cristal é permitido em um meio supersaturado, esse deve desenvolver uma morfologia de 'equilíbrio'...*". Assim, o desenvolvimento das várias faces deve ser tal a garantir uma mínima energia de toda a superfície de determinado volume. A analogia com a pequena quantidade de matéria fluida (gota) é incipiente ao se observar o fato de que a estrutura randômica e dinâmica dos átomos e moléculas em um material fluido é dessemelhante à estrutura organizada e direcional em cristais (CHENG *et al.* 2013).

Pela teoria clássica para crescimento de cristais, a taxa de crescimento de uma face de determinado cristal é proporcional ao valor de sua energia livre superficial. Contudo, os valores da energia superficial e da taxa de crescimento de uma face são inversamente proporcionais à densidade reticular dessa face. Assim, faces com menor densidade

reticular tendem a apresentar maiores valores de velocidade de crescimento e, por isso, são destinadas a desaparecer durante o crescimento devido ao maior valor de energia livre superficial.

Dado que a velocidade de crescimento de uma face é considerada como a velocidade de crescimento perpendicular a mesma, um elevado valor de velocidade desenvolverá uma condição geométrica determinada pela compatibilidade entre as faces do cristal. Assim, a face com maior velocidade de crescimento terá sua dimensão proporcionalmente reduzida em relação às demais faces do cristal. Geometricamente uma face genérica i com alta velocidade de crescimento em relação às demais faces do cristal, tenderá ao "desaparecimento" em um intervalo de tempo Δt suficientemente longo.

A Figura 3-12 apresenta um exemplo de um cristal denominado invariante, pois durante o crescimento a geometria inicial, número de faces, é mantida. No caso proposto os pares de faces f_2 e f_3 mantêm a mesma taxa de crescimento, sendo a velocidade $v(f_3) > v(f_2)$; o que proporciona um aumento da área de f_2 em relação à f_3. A face f_4, de menor área superficial, apresenta a maior velocidade de crescimento e tende a favorecer o crescimento das áreas de f_2 (NÝVLT *et. al* ,2001; MULLIN, 2001).

Forma semelhante de comportamento das faces dos cristais é observada no processo de dissolução em um solvente, embora de maneira inversa; a face f_4 desapareceria mais rapidamente. Observa-se que o termo 'desaparecer' é aqui utilizado com diferentes conotações, pois, no caso do crescimento ocorre, de fato, o desenvolvimento espacial das faces adjacentes à face de elevada velocidade, fazendo com que esta seja muito menor que as demais. Para o caso da dissolução a maior tensão superficial das faces de menor área favorece a solvência dessas regiões prioritariamente (MULLIN, 2001).

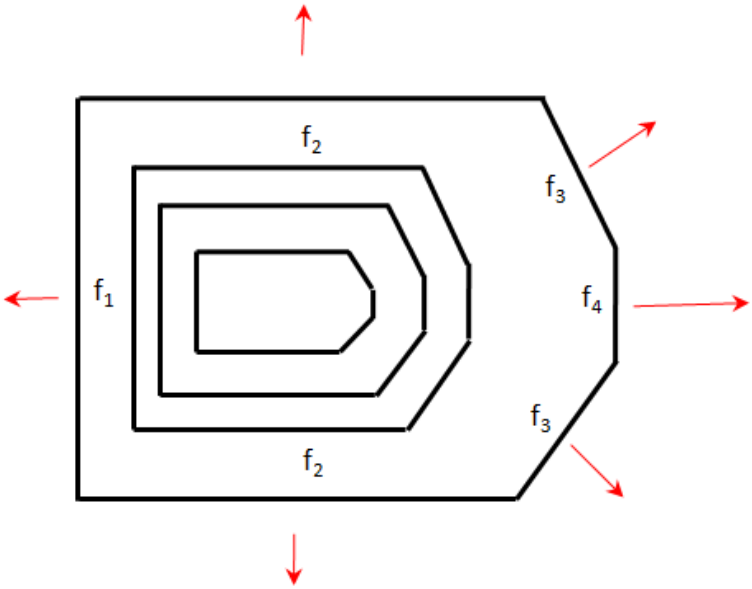

Figura 3-12 – Crescimento das faces com permanência das características geométricas de um cristal classificado como invariante (adaptado de MULLIN, 2001).

De maneira geral os cristais tendem a não permanecerem com a mesma geometria durante o crescimento, ocorrendo assim o efeito de superposição (*overlapping*) das faces durante o crescimento. Assim, as faces f_1 e f_2 que possuem menor área e maiores valores de taxa de crescimento tendem a serem eliminadas pela aguda expansão das faces adjacentes. Nesse tipo de crescimento o padrão observado nos estágios posteriores à formação do *cluster* não permanece durante o crescimento e novas geometrias são observadas com o passar do tempo, Figura 3-13.

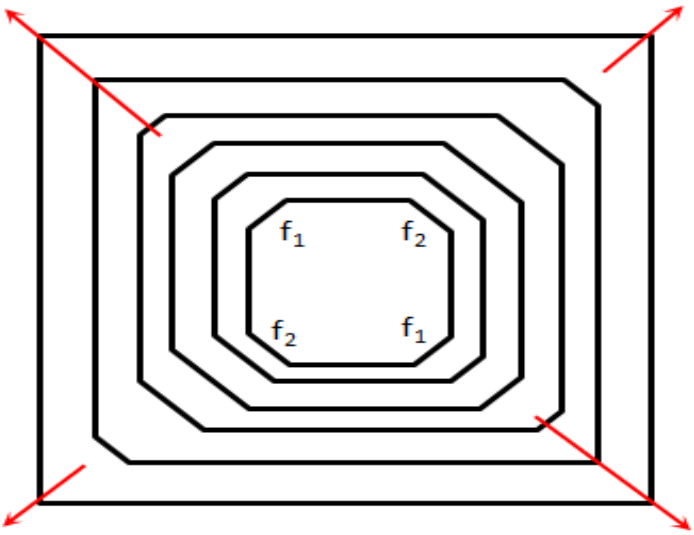

Figura 3-13 – Crescimento de cristal com eliminação por superposição (*overllaping*) de faces com altas taxas de crescimento (adaptado de MULLIN, 2001).

O desenvolvimento das etapas de crescimento de cristais, intuitivamente, depende de condições favoráveis à continuidade do fenômeno que, como visto, é baseado em condições energéticas. Por aspectos termodinâmicos a teoria clássica para o crescimento de Gibbs-Volmer considera que átomos ou moléculas do soluto quando em contato com a superfície do cristal têm redução de um grau de liberdade e a possibilidade de difundir nesta superfície (*ad-átomos*).

Posteriormente, as unidades adsorvidas se associam devido aos centros de ligação com força de atração e, a partir disso, a camada, ou nova camada pode ser formada. Trata-se, pois, de um processo iterativo iniciado com a presença de um centro de cristalização, que, a rigor, representa um núcleo bidimensional. Assim, a formação de uma camada dinâmica de tais unidades por adsorção forma uma "terceira fase" em equilíbrio com a solução, sendo a espessura dessa camada na faixa 1-10 nm (MULLIN, 2001).

A energia livre total para a nucleação bidimensional é dada pela Equação 3.17.

$$\Delta G = a\gamma + \nu\Delta G_v \tag{3-17}$$

Definindo a forma do núcleo como um disco circular de raio r e altura h conforme Equação 3.18.

$$\Delta G = 2\pi rh\gamma + \pi r^2 h\Delta G_v \tag{3-18}$$

De forma análoga ao desenvolvido para o caso tridimensional o raio crítico r_c é dado diferenciando a equação 3.18 em relação ao *r*, Equações 3.19 e 3.20.

$$\frac{\Delta G}{\Delta r} = 2\pi h\gamma + 2\pi rh\Delta G_v = 0 \tag{3-19}$$

$$r_c = -\frac{\gamma}{\Delta G_v} \tag{3-20}$$

A partir disso observa-se que o raio crítico do núcleo bidimensional é metade do valor para o caso tridimensional dado pela equação 3.9; o que denota a menor transposição de

barreira energética no estado de crescimento. Consequentemente para o caso bidimensional o valor de energia crítica será dado pela Equação 3.21.

$$\Delta G_{crítico} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \tag{3-21}$$

De forma análoga a desenvolvida na seção 3.2.2.1, a taxa de nucleação bidimensional pode ser dada pela Equação 3.22.

$$\Delta G_{crít.} = \frac{\pi h\gamma^2 v}{kT \ln S} \tag{3-22}$$

Pela Equação 3.15 a taxa de nucleação pode ser dada pela Equação 3.23.

$$J = Bexp\left[\frac{-\pi h\gamma^2 v}{k^2T^2 \ln S}\right] \tag{3-23}$$

Comparando-se as Equações 3.15 e 3.23 de taxas de nucleação para os casos tri e bidimensionais fica claro o que a supersaturação local necessária para formação de um núcleo no caso tridimensional é consideravelmente maior ($\frac{-16\gamma v}{3hkT \ln S}$) que para o caso bidimensional (NÝVLT *et. al* ,2001; MULLIN, 2001).

3.3 Modelos Matemáticos

Modelos matemáticos são abstrações que, quando aplicados à realidade de sistemas físicos, possibilitam a representação de fenômenos determinados com o adequado mapeamento de eventos dependentes e independentes. Portanto, possibilitam a simulação de eventos possíveis por meio de regras condicionadas às restrições do sistema modelado/simulado. SEBORG *et al.* (2004) consideram que um modelo a abstração de um processo real, enquanto DENN (1986) evidencia a representação de repostas de saída (dado um conjunto de entrada) do conjunto solução das equações propostas, Figura 3-14.

Pela definição de modelos matemáticos, conclui-se que, um modelo é uma aproximação do sistema real, com limitações em todas as dimensões; do nanométrico ao macroscópico. Dado o esforço de se modelar sistemas reais, deve-se estabelecer um limite para o grau de acurácia a ser adotado, pois caso contrário os recursos disponibilizados podem ser desnecessariamente aplicados; não melhorando o grau de fidelidade e, no pior dos casos, gerando instabilidade numérica no escopo já existente (GARCIA, 2009).

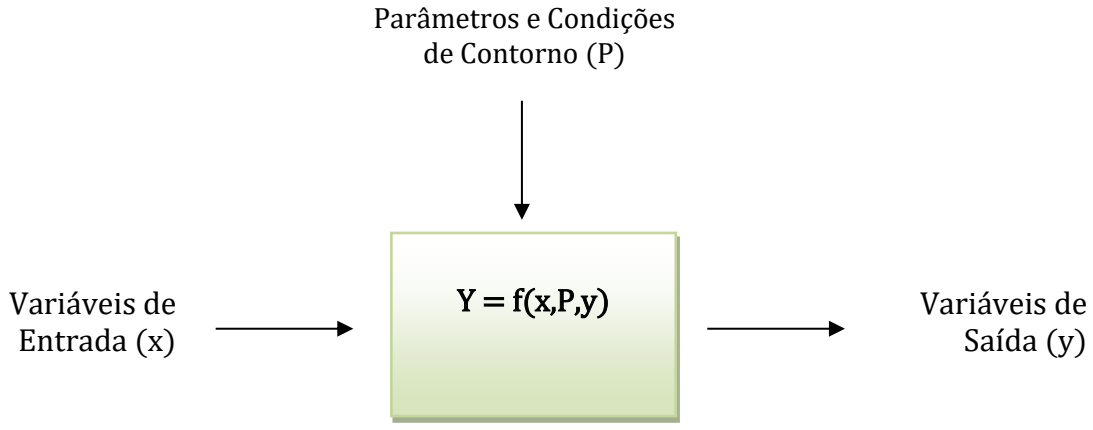

Figura 3-14– Modelo matemático simplificado de um processo (adaptado de GARCIA, 2009).

3.3.1 Classificação de Modelos Matemáticos

Os modelos matemáticos têm seus fundamentos baseados na natureza do sistema real. Assim, de maneira geral, as particularidades de certo modelo são vinculadas às particularidades do sistema ao qual se presta a representação. Nesse contexto, ocorre em

determinado modelo matemático a dualidade dessas características próprias numa relação excludente. Embora não seja apropriado determinar a impossibilidade de um modelo apresentar no desenvolvimento algorítmico características mutuamente excludentes em concomitância. Exemplo seria a consideração de linearidade baseada na Lei de Hooke para a modelagem do comportamento tensão (σ) x deformação específica (ε) de materiais na fase elástica. Tal propriedade linear poderia ser refutada/inadequada para determinada configuração de variáveis - como a variação de temperatura - no limite entre a fase elástica e a plástica em um consequente comportamento não-linear. Segue-se as possibilidades mais comuns para classificação de modelos matemáticos (GARCIA, 2009; GOLDBARG, 2000).

3.3.1.1 Modelo Estático *X* Modelo Dinâmico

Modelo estático, ou estacionário, é aquele cujas variáveis de entrada permanecem inalteradas no tempo, assim, os valores de saída apresentam resultados diferentes apenas quando os valores das variáveis de entrada são alterados durante o processo de simulação. Por outro lado, um modelo dinâmico, ou transiente, tem suas variáveis associadas à variável independente que é o tempo. Em geral as soluções completas desse tipo de modelo são baseadas nos regimes permanente e transitório apresentando relações diferenciais de diversas ordens (GARCIA, 2009; SORIANO, 2009).

3.3.1.2 Linear *X* Não-Linear

Modelos lineares são comuns em diversas aplicações de engenharia pela forma diretamente e relativamente simples para tratar de fenômenos físicos e/ou químicos. A dependência relacional direta desses modelos apresenta proporcionalidade em toda a faixa de experimentação de parâmetros de entrada (*input)* e valores de saída *(output)* e considera-se apenas a sua derivada de primeiro grau. A linearidade de um sistema pode ser observada pelas Equações 3.24 e 3.25.

$$f(x_1 + x_2) = f(x_1) + f(x_2) \tag{3-24}$$

$$f(Kx) = Kf(x) \tag{3-25}$$

O conceito de linearidade implica o Princípio da Superposição, possibilitando calcular os valores de saída de um sistema excitado por variáveis de entrada de forma independente por meio do particionamento do sistema total em subsistemas mais simples e, por fim, promover a aglutinação dos efeitos individuais.

Sistemas não-lineares apresentam interferência entre as variáveis de entrada e, por isso, os efeitos individuais de saída apresentam maior correlação. Por conta da eliminação das simplificações dos casos lineares, os modelos não-lineares representam mais fielmente o mundo real e, consequentemente, elevam o grau de complexidade sob o aspecto matemático e o esforço computacional. Segundo (GARCIA, 2009) a interpretação do comportamento de processos tem sido por meio de equações diferenciais dependentes das entradas u = u(t) e saídas y = y(t), como na Equação 3.26.

$$a_0 \frac{d^n t}{dt^n} + \cdots + a_{n-1} \frac{dy}{dt} + a_n \cdot y \ = b_0 \frac{d^m u}{dt^m} + \cdots + b_{m-1} \frac{du}{dt} + b_m + c \qquad (3\text{-}26)$$

Caso os coeficientes a_i i e b_j não apresentem dependência com *u* e *y* ou suas derivadas o sistema é dito linear. Em caso contrário, o processo é não-linear podendo ainda ser variante no tempo ou varilinear (EYKHOFF, 1974).

3.3.1.3 Paramétricos *X* Não-Paramétricos

Modelos paramétricos apresentam uma estrutura de família funções cujas concepções são baseadas em um conjunto de parâmetros. Os valores desses parâmetros determinam os resultados de saída das funções e do sistema podendo ser representados por equações diferenciais, em tempo contínuo, ou por equações de diferenças, quando em tempo discreto. É possível obter modelos, denominados não-paramétricos, por meio da resposta em frequência do processo, nesses casos os modelos correspondem a gráficos ou tabelas (GARCIA, 2009; GOLDBARG, 2000).

3.3.1.4 Invariantes no Tempo *X* Variantes no Tempo

Modelos variantes no tempo são aqueles nos quais seus parâmetros têm dependência temporal e, de maneira geral, exigem maior esforço computacional. Um exemplo são as análises dinâmicas em estruturas, nas quais o estado de tensão x deformação depende, entre outros fatores, da frequência da fonte de excitação ou força *F(t)*. Neste estudo, a consideração do tempo envolvido no processo de hidratação do cimento Portland é enorme importância, pois os fenômenos de nucleação, crescimento e as variáveis experimentalmente medidas são dependentes do tempo de reação (GARCIA, 2009; GOLDBARG, 2000).

3.3.1.5 Tempo Contínuo *X* Tempo Discreto

Em geral, os modelos de tempo discreto são tratados por equações de diferenças e o intervalo de tempo (Δt) é adotado como unidade de tempo e os pontos t_0, t_1, t_2... são considerados equidistantes. Para o caso de tempo contínuo, utilizam-se equações diferenciais no tratamento matemático por se estabelecerem intervalos infinitesimais e, assim, considerados contínuos em um determinado nível de precisão (GARCIA, 2009; GOLDBARG, 2000; SORIANO, 2009).

3.3.1.6 Parâmetros Concentrados *X* Parâmetros Distribuídos

Em modelos de parâmetros concentrados desprezam-se as variações espaciais de estado do sistema. Por exemplo, considerando-se um corpo prismático constituído por um material heterogêneo, pode-se considerar que a densidade no interior desse corpo é independente do ponto material genérico de coordenada (x, y, z) dentro desse corpo. Dessa maneira um número finito e, possivelmente, baixo de equações seria capaz de descrever os parâmetros do sistema com aproximações forçadas e, em alguns casos, distorcidas da realidade. Naturalmente a aplicação de modelos de parâmetros concentrados melhor se adapta aos casos em que os valores das variáveis não apresentam significativas variações espaciais e/ou temporais e se baseiam em propriedades intensivas de sistemas físicos.

Por outro lado, nos modelos de parâmetros distribuídos as alterações espaciais são consideradas. Assim, para o corpo prismático citado, poder-se-ia observar infinitos valores de densidade ρ em seu volume e, portanto, equações ordinárias ou diferenciais parciais, Equação 3.27 (GARCIA, 2009). Além do fato de ser dependente das coordenadas espaciais a densidade poderia ainda ser dependente do tempo; como no caso de materiais à base de cimento Portland.

$$\rho(x, y, z, t) \rightarrow \frac{\partial \rho(r,t)}{\partial r \partial t} \tag{3-27}$$

3.3.1.7 Determinísticos *X* Estocásticos

Modelos determinísticos possibilitam o cálculo dos valores de saída de forma exata diretamente pela aplicação dos valores de entrada, dada certas condições iniciais e de contorno. Para o caso de modelos estocásticos, considera-se a distribuição de probabilidade e os valores de saída são representados, em geral, em faixas de valores ou com desvios consideráveis; por fim não são obtidos valores exatos. Diversos sistemas físicos apresentam comportamentos estocásticos e de elevado grau de incerteza, como sistemas hidrológicos, flutuações de mercado financeiro, fenômenos climáticos, entre outros (GARCIA, 2009; SORIANO, 2009).

3.4 Modelo BNG - *Boundary Nucleation and Growth*

Por se tratar de um processo complexo e com ocorrência simultânea de várias reações químicas, a hidratação do cimento Portland gera muitos debates e controvérsias. De certa maneira, a fim de se estabelecer simplificações, os autores tratam do processo de hidratação do cimento por meio da compreensão da hidratação individual de seus constituintes; naturalmente o C_3S é o mais indicado. Um considerável número de modelos computacionais e matemáticos é proposto no intuito de responder questões sobre as singularidades da hidratação do C_3S, como taxas de aceleração de reação, período de indução, dormência, picos de reação, Figura 3-15 (BIERNACKI e XIE, 2011).

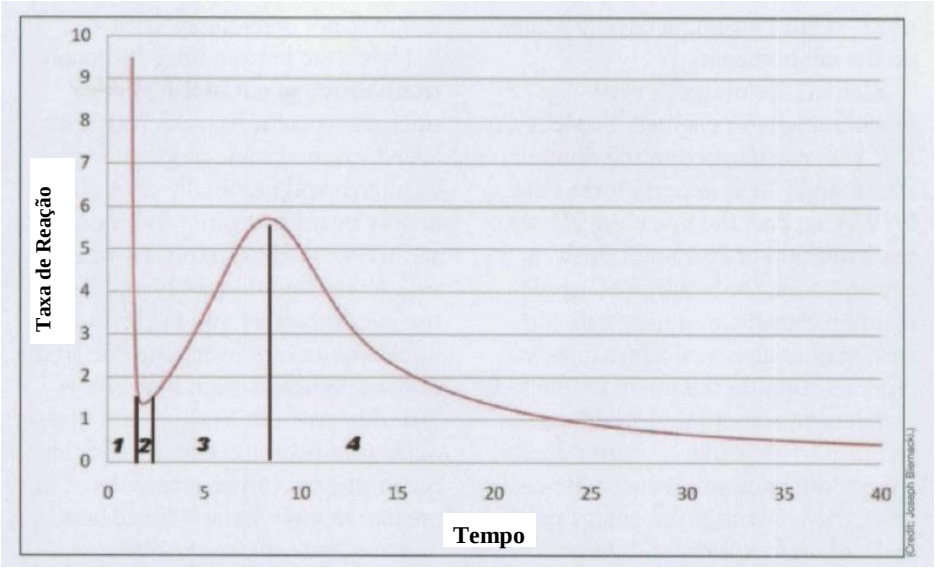

Figura 3-15- Hidratação do C_3S – (1) rápida liberação de calor; (2) indução; (3) aceleração e (4) desaceleração (adaptado de BIERNACKI e XIE, 2011).

O modelo convencional Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, doravante citado como JMAK, é tido como principal ponto de partida para a modelagem da hidratação do cimento Portland. No entanto, THOMAS (2007) aponta certas limitações na aplicação do modelo JMAK para o caso específico do cimento; sendo que a consideração de distribuição randômica dos núcleos é inadequada já que os núcleos ocorrem nas superfícies das partículas de cimento. A teoria prevê que o crescimento do material transformado pela reação obedecerá à lei da potência apenas nas idades iniciais do processo, sendo barrado pela colisão de diferentes núcleos em crescimento. Disso a

Equação 3.28 é a mais simples e amplamente utilizada conhecida como equação de Avrami ou de JMAK é:

$$X(t) = 1 - exp[-(kt)^m] \tag{3-28}$$

Onde *X(t)* é a fração volumétrica temporal de material transformado, *k* é uma taxa combinada constantes que associa as taxas de nucleação e crescimento e *m* é definido pela Equação 3.29 (THOMAS e JENNINGS, 1999).

$$m = \frac{p}{s} + q \tag{3-29}$$

Sendo p o número de dimensões nas quais ocorre o crescimento dependendo de sua morfologia e definido como:

$$\text{p} \rightarrow \begin{cases} 1, & \text{estrutura acicular;} \\ 2, & \text{estrutura planar;} \\ 3, & \text{crescimento isotrópico.} \end{cases}$$

O tipo de nucleação q considerando se é contínua (q = 1) ou saturada (q = 0) e s o tipo de controle de taxa; podendo ser de fronteira ou de difusão com valores de 1 e 2, respectivamente. Disso se observa que *m* adota valores na faixa de 0,5 a 4 e quando medido experimentalmente compromete os valores de *p*, *q* e *s* associados, THOMAS *et al.* (2011). Outro conceito para a tratativa do choque entre partículas em crescimento é o de fração volume estendido X_e, cujo significado é a soma do volume transformado de todos os grãos dividido pelo volume total disponível para crescimento. Assume-se que os grãos têm crescimento ilimitado e que mantenham a mesma taxa de nucleação do material não transformado. Por essas definições o valor de X_e pode exceder a unidade e percebe-se que a ausência de um parâmetro que estabeleça limites de crescimento, como por exemplo, se este estiver associado à taxa de consumo de material passível de transformação, indica uma aproximação bastante forçada para o sistema. Portanto, se a nucleação tem distribuição aleatória, a fração volume atual é dada pela Equação 3.30.

$$X = 1 - e^{-X_e} \tag{3-30}$$

Conceito semelhante pode ser adotado fração área estendida Y_e, que é a soma de todas as áreas de interseção dos grãos em crescimento com o plano de referência dividida pela área total do plano. Trata-se, pois, da representação do quão ocupada a região do plano está pelos grãos. Sendo randômica a distribuição das áreas, a fração área atual é dada pela Equação 3.31.

$$Y = 1 - e^{-Y_e} \tag{3-31}$$

Modelos como de CAHN (1956) propõem o conceito de fronteira e estabelece um plano infinito para formação dos núcleos na superfície do material (por exemplo, clínquer) com uma taxa de nucleação dada por I_s. Dessa maneira, considera-se um plano de nucleação infinito A e um plano arbitrário B paralelo a uma distância y de A. A partir disso o autor adota o crescimento em três dimensões com taxas iguais e, naturalmente, estruturas esferoidais de crescimento. Assim, considerando um tempo τ para o início do crescimento do grão, a superfície circular formada pelo material em crescimento e o plano B terá raio dado pela Equação 3.32.

$$\begin{matrix}[G^2(t-\tau)^2-y^2]^{\frac{1}{2}} \\ 0\end{matrix} \quad \begin{cases} para\ G(t-\tau) > y \\ para \quad G(t-\tau) < y \end{cases} \tag{3-32}$$

Onde G é a taxa de crescimento (igual nas três dimensões). Para o caso da fração área estendida Y_e, pela definição de plano infinito que impossibilita o equacionamento com base no valor de área total, pode-se obter o valor por meio da ocupação em um intervalo de tempo entre τ e $\tau+d\tau$, Equação 3.33.

$$dY_e = \begin{cases} \pi I_s d\tau[G^2(t-\tau)^2 - y^2] & para\ G(t-\tau) > y \\ 0 & para \quad G(t-\tau) < y \end{cases} \tag{3-33}$$

Assim:

$$Y_e = \int_0^t dY_e = \pi I_s \int_0^{t-\frac{y}{G}} [G^2(t-\tau)^2 - y^2]\, d\tau \tag{3-34}$$

Introduzindo a variável $x = y/Gt$, tem-se:

$$Y_e = \begin{cases} \pi I_s G^2 t^3 \left[\frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x)\right] & para\ x < 1 \\ 0 & para\ x > 1 \end{cases} \quad (3\text{-}35)$$

Assim, ainda pela proposta de CAHN (1956), a área total de interseção com plano B será dada pela Equação 3.31 e o volume ocupado pelos grãos por unidade de área do plano A será dado pela Equação 3.36.

$$V_0 = 2\int_0^\infty Y dy = 2Gt\int_0^1 1 - e^{-\pi I_s G^2 t^3\left[\frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x)\right]} dx \quad (3\text{-}36)$$

O modelo de CAHN (1956), conhecido como BNG (*Boundary Nucleation and Growth*) é reconhecidamente mais adequado ao processo de hidratação do cimento em virtude das considerações superficiais, dado que a nucleação proposta no modelo JMAK ocorre de forma randômica e em todo o volume disponível (nucleação homogênea). Portanto, sendo a nucleação da hidratação de caráter heterogêneo, é mais assertivo considerar os fundamentos do modelo BNG e diversos autores têm proposto alterações que aproximem a modelagem do caso real. SCHERER *et al.* (2012) propõem considerações a respeito da anisotropia e das taxas de crescimento, ressaltando que no caso geral de metais quando o crescimento ocorre na superfície dos grãos há simetria na estrutura desenvolvida, como mostra a Figura 3-16 (a). Enquanto que na hidratação do cimento, em virtude da maior presença de água na região externa ao grão, espera-se que o crescimento seja acentuado nesse sentido. Assim, podem-se observar três perfis característicos de crescimento no substrato com diferentes razões entre as taxas interna e externa.

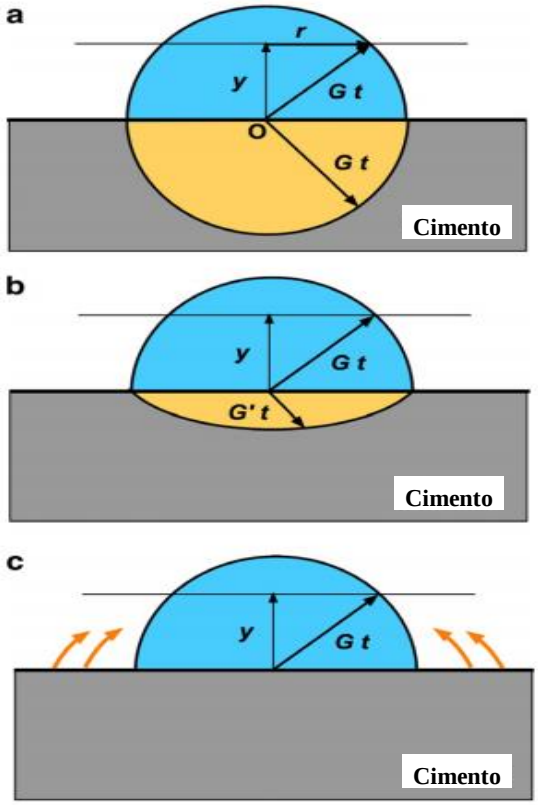

Figura 3-16 - Ilustração esquemática da nucleação e crescimento na superfície do grão de cimento (adaptado de SCHERER *et al*., 2012).

Outro aspecto considerado é a anisotropia observada no grão de C-S-H, que apresenta formato não esférico. Uma alternativa é considerar a formação de superfície elipsoidal cujas alterações na formulação geométrica de CAHN (1956) permitem a proposição de um grau indeterminado de configurações para o comportamento do crescimento na superfície do substrato, como representado na Figura 3-17 (JENNINGS, 2008 *apud* SCHERER *et al*., 2012), (NONAT, 2004 *apud* SCHERER *et al*., 2012).

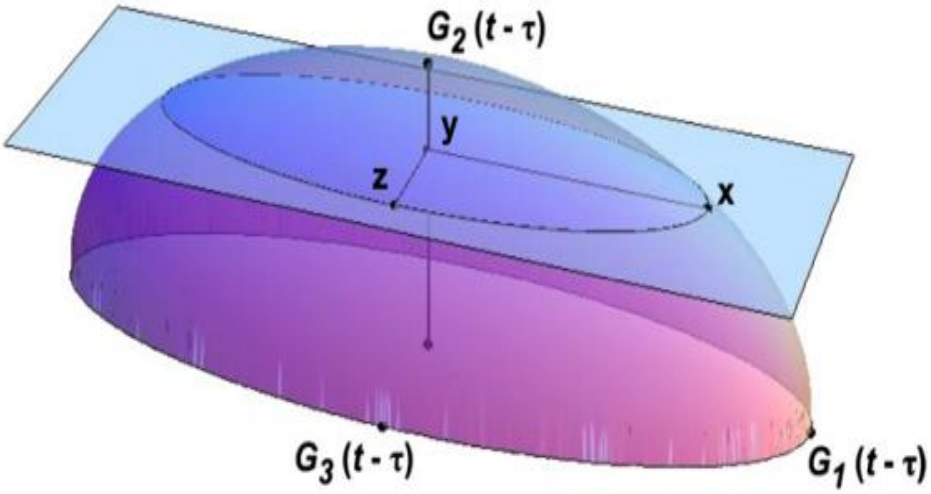

Figura 3-17 - Partícula com formato elipsoidal a partir de diferentes taxas de crescimento ortogonais com plano de interseção a uma distância *y* do substrato (adaptado de SCHERER *et al*., 2012).

Considerando as alterações propostas por SCHERER *et al.* (2012), as equações do modelo são modificadas nos aspectos referentes à geometria e ao comportamento assimétrico de crescimento. No caso da Figura 3-17 a superfície do elipsoide é dada pela Equação 3.37.

$$\left(\frac{x}{G_1(t-\tau)}\right)^2 + \left(\frac{y}{G_2(t-\tau)}\right)^2 + \left(\frac{z}{G_3(t-\tau)}\right)^2 = 1 \qquad (3\text{-}37)$$

Assim, pode-se representar os eixos maior e menor da superfície elíptica de interseção pelas Equações 3.38 e 3.39.

$$x = G_1(t-\tau)\sqrt{1-\left(\frac{y}{G_2(t-\tau)}\right)^2}, \qquad y \le G_2(t-\tau) \qquad (3\text{-}38)$$

e

$$z = G_3(t-\tau)\sqrt{1-\left(\frac{y}{G_2(t-\tau)}\right)^2}, \qquad y \le G_2(t-\tau) \qquad (3\text{-}39)$$

Sendo a área da interseção elíptica dada pela Equação 3.40.

$$A_E(y) = \pi xz = \begin{cases} \pi g(G_2^2(t-\tau)^2 - y^2), & y \le G_2(t-\tau) \\ 0, & y > G_2(t-\tau) \end{cases} \qquad (3\text{-}40)$$

O parâmetro g corresponde o grau de anisotropia da taxa de crescimento e é dado pela Equação 3.41.

$$g = \frac{G_1 G_3}{G_2^2} \tag{3-41}$$

O volume da partícula compreendida entre o substrato e o plano de coordenada y é dado pela Equação 3.42.

$$V(y) = \int_0^y A_E(y')dy' = \frac{\pi}{3} g y (3G_2^2(t-\tau)^2 - y^2), \quad G_2(t-\tau) > y \tag{3-42}$$

Por argumentos semelhantes aos usados na Equação 3.33 para representação da fração área estendida:

$$dY_e = A_E(y) I_B d\tau, \qquad para\ G_2(t-\tau) > y \tag{3-43}$$

O termo I_B representa a taxa de nucleação constante por unidade de área de substrato por unidade de tempo. Assim, a fração área estendida será dada pela Equação 3.44.

$$Y_E = \int_0^t A_E(y) I_B d\tau = \frac{\pi}{3} g G_2^2 I_B t^3 (1-u)^2 (1+2u), \qquad u = \frac{y}{G_2 t} < 1 \tag{3-44}$$

Considerando-se que os sítios de nucleação são randomicamente distribuídos e que os impingimentos devidos ao crescimento das partículas são minimizados pelo uso de razões de anisotropia relativamente baixas (~2/3) (BIRNIE e WEINBERG, 1995), as definições da Equação 3.31 são aplicáveis. Portanto, o volume total de partículas originadas por unidade de área de substrato é dado pela Equação 3.45.

$$V_0 = 2r_G \int_0^\infty Y dy = 2r_G G_2 t \int_0^1 1 - e^{-\frac{\pi}{3} g G_2^2 I_B t^3 (1-u)^2 (1+2u)} du \tag{3-45}$$

O fator r_G diz respeito à simetria de crescimento em relação à superfície do substrato, sendo igual a 1 para o modelo BNG, equivalente à representação da Figura 3-16 (a). Para o caso de não ocorrência de crescimento para o interior do substrato, que seria o caso de plena assimetria de crescimento o fator r_G será igual a ½. O modelo BNG considera que o crescimento em um dado núcleo pode ser bloqueado pelo crescimento de um núcleo adjacente ou distante. Segundo SCHERER *et al*. (2012) essa restrição não se aplica aos produtos de hidratação, pois uma condição fisicamente infactível seria observada já que os produtos internos da hidratação não podem ter seu crescimento bloqueado pelos produtos externos ou de grãos vizinhos/distantes. Assim, a Equação 3.45 é aplicada para valores de r_G válidos quando a taxa de nucleação é alta o bastante para que produtos internos formem bloqueios apenas no interior do grão de clínquer.

Considerando a área de substrato por unidade de volume de pasta O_v^B, como um envelopamento de cada partícula com água, tal que esse envelopamento tenha a espessura da relação a/c. A fração de volume estendido de produtos de hidratação da área de fronteira O_v^B de cimento por unidade de volume de pasta é dada pela Equação 3.46.

$$X_e = O_v^B V_0 = 2O_v^B r_G G_2 t \int_0^1 Y du \tag{3-46}$$

Sendo:

$$O_v^B = \frac{S}{\frac{R_{wc}}{\rho_w} + \frac{1}{\rho_c}} \tag{3-47}$$

Onde S é área superficial específica, R_{wc} a relação a/c, ρ_w a densidade da água e ρ_c a densidade dos grãos de cimento. Pode-se associar essa grandeza à região na qual reação de hidratação é possível.

Pelas definições da Equação 3.30, a fração de volume total de produto da hidratação será dada pela Equação 3.48.

$$X = 1 - e^{-X_E} \tag{3-48}$$

De acordo com SCHERER *et al*. (2012) as asserções para a aplicação da equação 3.48 são:

I. As superfícies dos grãos são randomicamente orientadas;
II. O fenômeno de impingimento durante o crescimento é insignificante (baixo fator de anisotropia);
III. O crescimento anisotrópico ocorra ortogonalmente à superfície (menor impingimento).

Com o intuito de auxiliar na modelagem e simulação da hidratação do cimento Portland, BISHNOI *et al*. (2009) desenvolveram uma plataforma denominada μic para modelar o desenvolvimento da microestrutura da pasta de cimento. Considerando as restrições sobre taxas de nucleação, velocidade de crescimento, parâmetros de anisotropia, ortogonalidade do crescimento e as demais simplificações.

A plataforma aberta trata dos mecanismos de nucleação e crescimento tratados nos modelos tradicionais e considera geometria esférica e acicular para crescimento dos cristais na superfície dos grãos de clínquer. Isto naturalmente é mais adequado às condições de crescimento observadas na hidratação do cimento por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental (Figuras 3-18 e 3-19). Os modelos factíveis de simulação na plataforma μic são apresentados nas Figura 3-20 a 3.24.

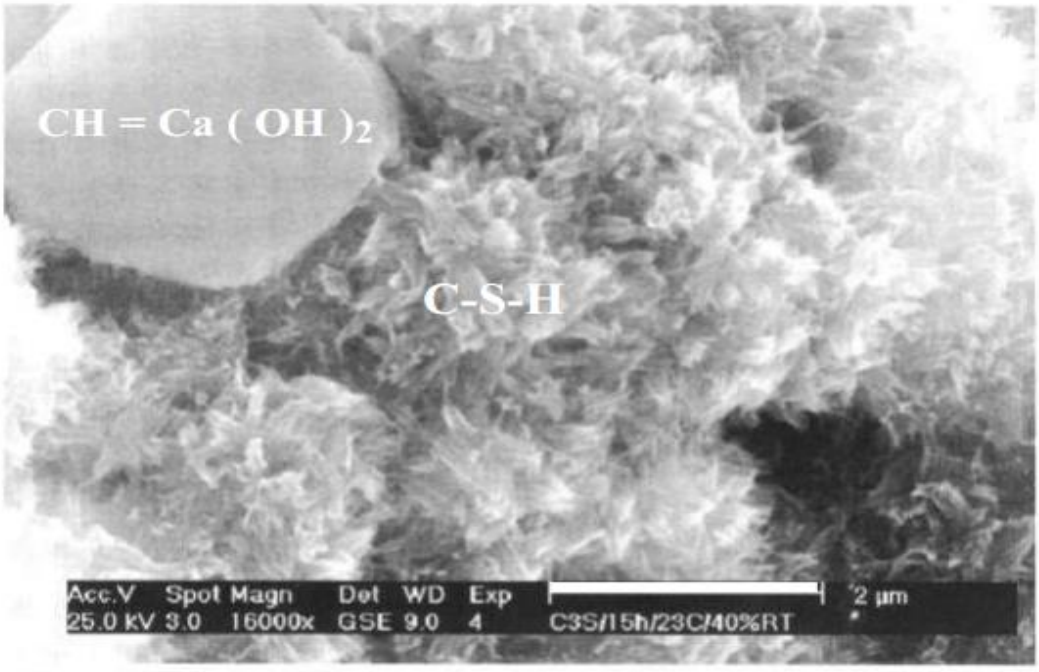

Figura 3-18 - MEV-A da hidratação do C_3S após 15 horas. Formação de agulhas de C-S-H e de cristais C-H (THOMAZ, 2014).

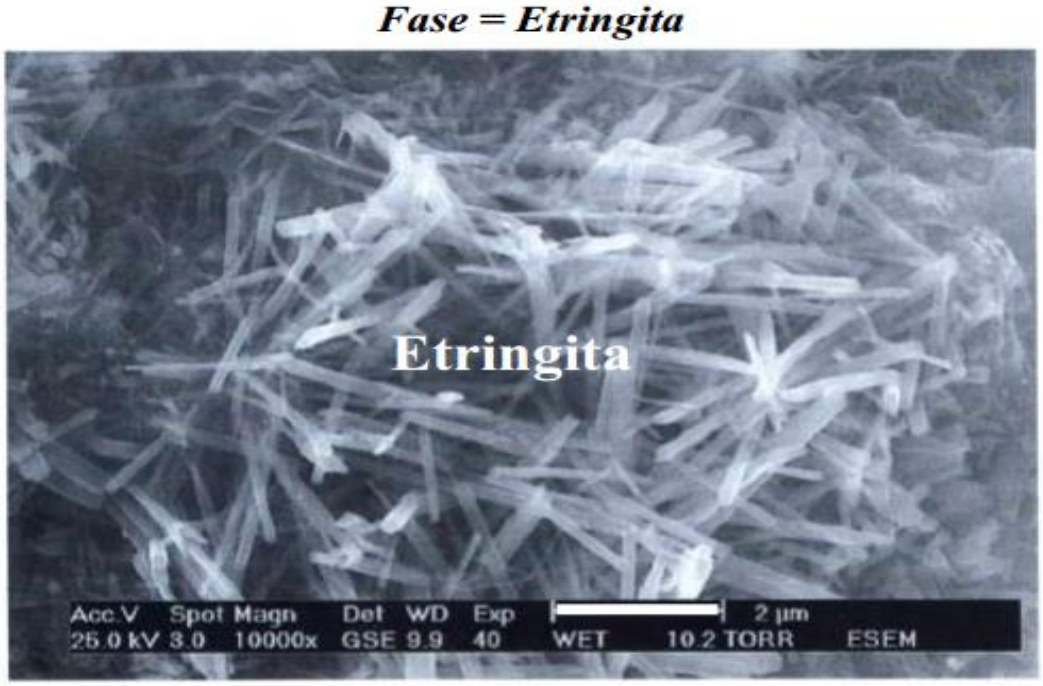

Figura 3-19 - MEV-A da formação de etringita após 75 minutos de hidratação (THOMAZ, 2014).

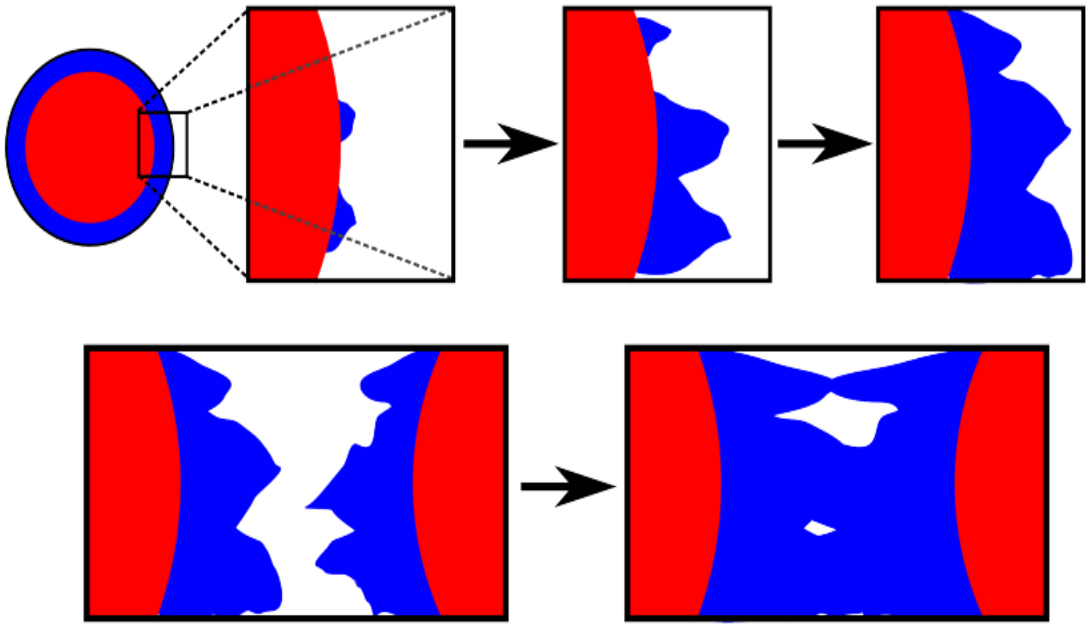

Figura 3-20 - Crescimento a partir da superfície do substrato com possibilidade de bloqueio/superposição (*overlapping*) na plataforma µic (BISHNOI *et al.* , 2009).

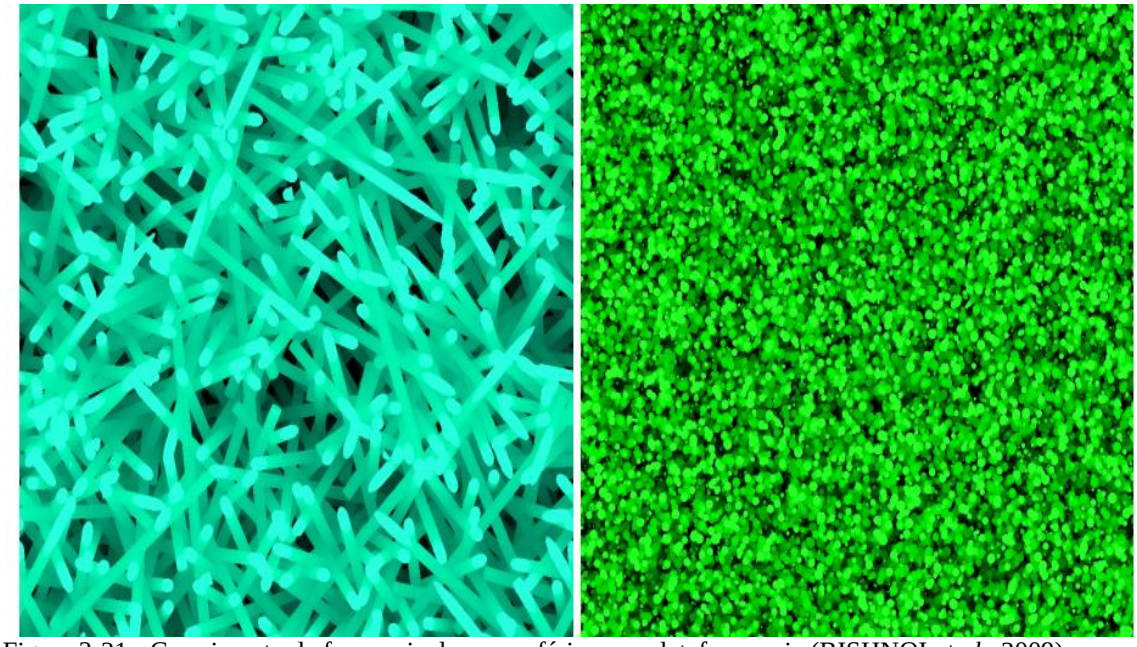

Figura 3-21 - Crescimento de fases aciculares e esféricas na plataforma µic (BISHNOI *et al.*, 2009).

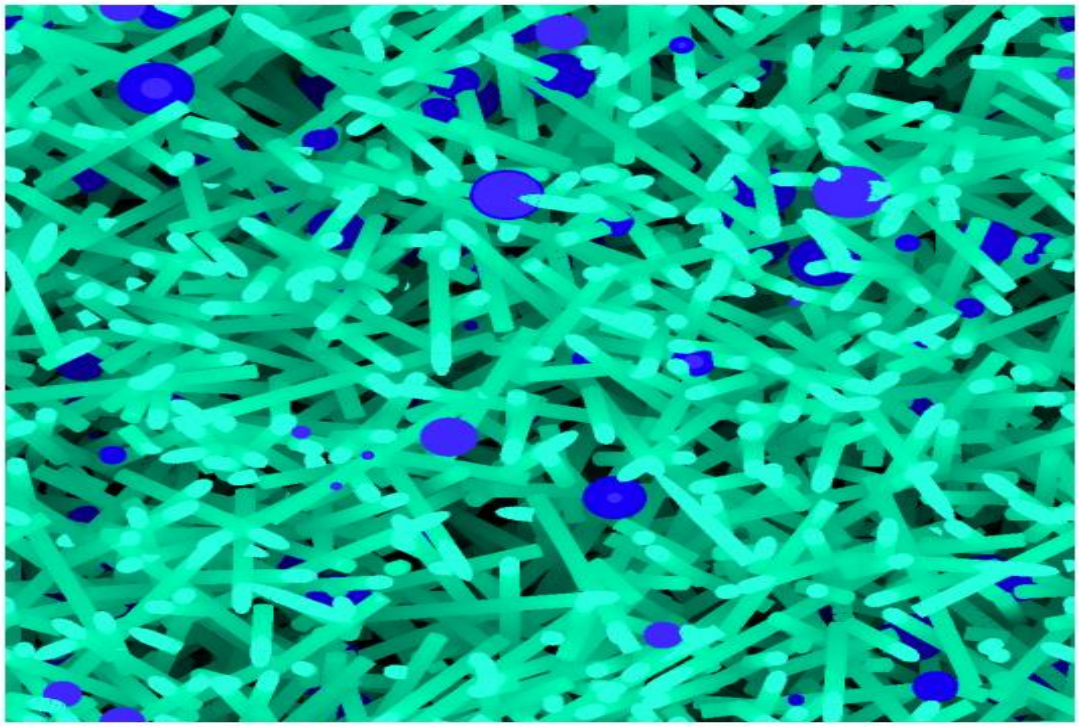

Figura 3-22 - Crescimento simultâneo de diversas fases (acicular e esférica) na plataforma μic (BISHNOI *et al.* , 2012)..

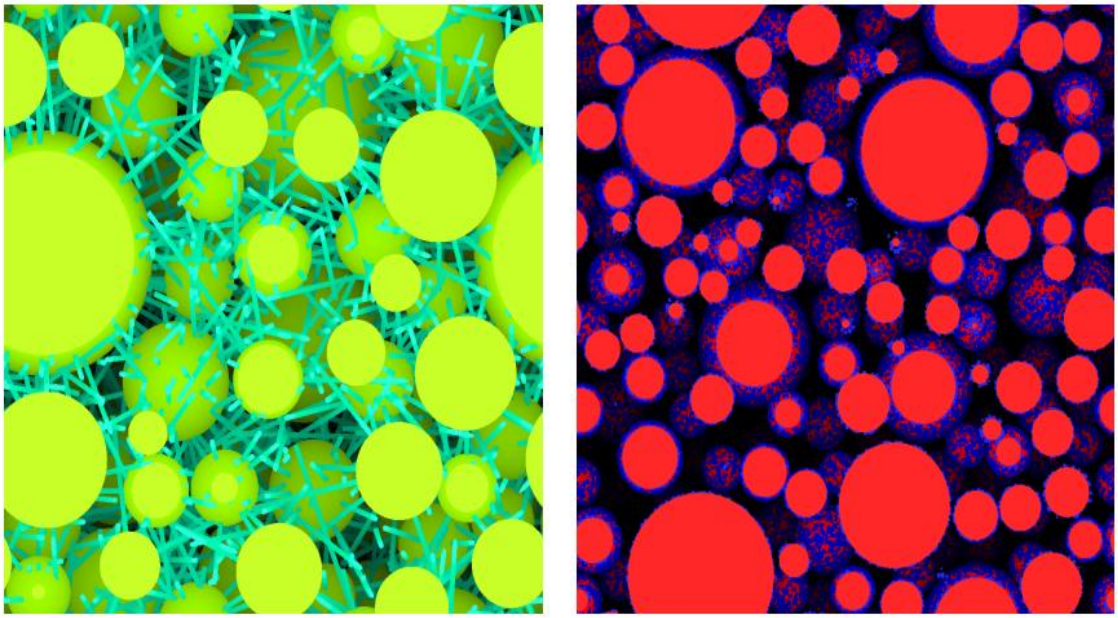

Figura 3-23 - Crescimento de diversas fases (acicular e esférica) em partículas na plataforma μic (BISHNOI *et al.*, 2012).

3.4.1 Limitações do Modelo BNG

Modelos matemáticos são baseados em concepções de sistemas físicos reais e possuem em sua formulação a conexão entre o mundo real e a representação no universo matemático com equações que descrevam comportamentos passíveis de observação e comprovação por meio de simulações e ensaios experimentais. No caso da aplicação de modelagem matemática em ciência e engenharia dos materiais, observa-se, de forma geral, a tentativa de se emular o comportamento de sistemas de elevada complexidade devido à existência de diversos fenômenos simultâneos. Exceto em modelos que representem processos produtivos controlados e bem conhecidos, nos quais, normalmente é possível analisar e propor relações com representação direta do sistema.

Embora não exista um rigor matemático na definição de sistemas complexos, NUSSENZVEIG (1999) observa o caráter multidisciplinar e não reducionista de sistemas que apresentam propriedades como autodesenvolvimento, surgimento de propriedades, auto-organização, espontaneidades de ações de componentes, elevado número de interação entre os constituintes e outras. A complexidade de um sistema pode ser relacionada com o grau de dificuldade em se realizar de forma mais adequada a transferência, ou representação, entre o sistema físico real e o matemático. No caso em estudo, a despeito da incerteza da classificação minuciosa do termo sistema complexo, podem-se observar características transientes na definição citada.

A espontaneidade das reações de hidratação, termodinamicamente representada pela relação de $\Delta G < 0$, é talvez a mais relevante e notável propriedade do sistema estudado. Embora seja valorosa do ponto de vista energético e destacada a matiz das vantagens práticas do cimento Portland, na concepção de modelos matemáticos sua consideração pode implicar o aumento da complexidade. Cita-se ainda a ocorrência simultânea e semidependente de fenômenos (dissolução, precipitação, complexação, difusão), a interação entre os componentes hidratados (silicatos e aluminatos em hidratação) e, por fim, o autodesenvolvimento e adaptação em virtude do crescimento anisotrópico dos cristais. Esta, certamente, a característica geradora de maior dificuldade conceitual ao ser modelada. Pois a definição teórica a ser adotada na modelagem sobre a natureza dos cristais produzidos na hidratação depende, *a priori*, das frações de produtos formados,

que podem ser observadas em ensaios de caracterização e premeditada com base na estequiometria dos reagentes, (NONAT, 2004). No entanto, tal definição depende também da natureza geométrica dos cristais e como sua forma e taxas de crescimento podem influenciar a expansão e, até mesmo, a formação de núcleos na superfície do clínquer.

Considera-se nesse ponto os efeitos da ocorrência de sobreposição e bloqueio dos cristais (impingimento) produzidos pela hidratação. É natural e inerente o questionamento de como um modelo matemático que propõe a representação da hidratação do cimento Portland trata a limitação de crescimento dos cristais devido à barreira física imposta pelos mesmos – também em crescimento – adjacentes ou não. A forma geométrica dos produtos de hidratação é conhecida e obtida por meios de técnicas de microscopia como da figura 3.19. Sendo que a etringita apresenta formato acicular, a portlandita a forma de placas hexagonais entre outras formações, LEA'S (1970). No entanto, a despeito do conhecimento da forma, a relação dinâmica do crescimento temporal desses diferentes cristais e sua interdependência é questionada ao se refletir sobre o sistema.

Em estudo que trata das limitações geométricas do modelo BNG em função das definições, ou asserções, sobre o impingimento durante o crescimento dos cristais, BISHNOI (2013) considera que a modelagem e a simulação dos mecanismos de nucleação são crescimento são relativamente simples de se calcular e conceber. Enquanto a complexidade resguardada ao cálculo dos bloqueios de crescimento é potencialmente mais elevada. Intuitivamente o efeito de impingimento durante o crescimento atribui grande dificuldade à modelagem e simulação pelo caráter espacial e limitador desse fenômeno, já que ao se propor uma forma geométrica de crescimento – adequada e conhecida dos produtos de hidratação – deve-se também considerar o entroncamento dessas formas no espaço em dadas taxas de crescimento.

Define-se, pois, que o impingimento incremental entre as partículas do material transformado parte da hipótese que este depende linearmente da fração de espaço disponível para crescimento. Tal proposição tem caráter simplificador e pode ser comparada à, também, hipótese reducionista de CAHN (1956) e AVRAMI (1939) cuja taxa de nucleação por unidade de volume disponível é constante no tempo. Por outro lado,

a taxa de individual de crescimento dos núcleos é considerada proporcional à superfície disponível para crescimento e que esta, por apresentar menor valor, é considerada como a variável controladora e fundamental do processo de hidratação.

Segundo BISHNOI (2013), devido ao crescimento dos núcleos, e consequente aumento na quantidade de material transformado, o fenômeno de impingimento entre os cristais ocorre com maior frequência. Daí, consequentemente, a taxa de crescimento diminui em função da impossibilidade/barreira física. A partir das hipóteses propostas e aceitas que atribuem comportamentos simplistas aos fenômenos de nucleação, crescimento e bloqueios pode-se organizar as suposições conforme Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Hipóteses simplificadoras para modelagem.

Fenômeno	**Hipótese Simplificadora**
Nucleação	Constante no tempo por unidade de volume disponível
Crescimento	Proporcional à superfície disponível para crescimento
Impingimento	Depende linearmente da fração de espaço disponível para crescimento

Ao se criar um paradigma que tenha como objetivo relacionar o crescimento dos cristais e o impedimento do crescimento em virtude dos bloqueios, adota-se padrões de comportamento para ambos os fenômenos. Embora pareça intuitivo que seja necessário um laço de correlação entre eles já que, por exemplo, a ocorrência dos bloqueios depende dos parâmetros de crescimento. No caso da hidratação de cimento Portland a dependência com a variável relativa à área, ou superfície, disponível para crescimento considera fortemente o caráter heterogêneo da formação dos núcleos. Sob esse ponto de vista o

crescimento dos cristais e a variação de sua taxa de crescimento ficam, em certo ponto, desassociados da tridimensionalidade e das condições cinéticas relativas à razão de supersaturação do sistema. Pois não se observa claramente a tratativa do impingimento com ocorrência em função da dimensão normal ao plano de crescimento e da força motriz de cristalização (BISHNOI, 2013).

Assumindo que a fração de volume estendido, V*, que é perdido pelo bloqueio do crescimento é igual à fração de volume total já hidratado após se considerar tais bloqueios, V, tem-se:

$$\frac{dV}{dV^*} = (1 - V) \tag{3-49}$$

A integração da fração de volume estendido é fonte dos termos exponenciais encontrados em CAHN (1956) e também em AVRAMI (1939). Porém, aquele utiliza a consideração dos bloqueios para núcleos adjacentes e não adjacentes.

Dada as considerações da tratativa do fenômeno de impingimento de cristais durante a hidratação do cimento Portland, ou mais simplesmente suas fases, e sendo esse fenômeno apenas um dos observados em conjunção com os demais citados anteriormente. Os modelos matemáticos mais utilizados em simulações do caso em estudo são forçosamente estruturados sem considerar os processos minuciosos de todas as fases da hidratação. A tabela 3.3 apresenta um resumo das considerações não preteridas nas formulações dos modelos BNG e *Single Particle* proposto POMMERSHEIN *et. al* (1979) .

Tabela 3-3: Processos considerados na formulação matemática dos modelos BNG e *Single Particle.*

	Difusão	*Nucleação*	*Crescimento de Cristais*	*Complexação*	*Adsorção*
BNG	-	x	X	-	-
Single Particle	X	-	-	-	-

Dada a complexidade do processo de hidratação e das várias geometrias observadas nos produtos, parte-se então para a hipótese de se considerar o desenvolvimento da hidratação por meio de uma abordagem macro do sistema. Nessa hipótese a concepção da forma dos produtos é tratada de maneira aproximada e menos detalhada, gerando pois a necessidade de se estabelecer o grau de hidratação por meio de um parâmetro geral que norteie a hidratação, por exemplo, a fração de volume hidratado em função do tempo X(t). Dado que certas grandezas como fluxo de calor durante a hidratação e retração são observáveis por meio de experimentos, pode-se associar o embasamento matemático proposto para a grandeza X(t) à variação volumétrica (retração) e ao fluxo de calor por meio de ajustes de parâmetros e constantes. No caso, os valores de retração são observados pelo uso do artifício de uma constante (A) e para o fluxo de calor a derivada temporal da fração de material hidratado é mais adequada e similar por se tratar de uma taxa de variação no tempo (BISHNOI, 2013).

3.4.2 Grau de Hidratação, Fração de Volume e Retração

Os produtos da hidratação são associados à fração de volume de material hidratado, *X*, a partir das massas iniciais de cimento e água da pasta. Ou seja, o modelo BNG é parametrizado pelo desenvolvimento no tempo da variável *X*. No entanto, pode-se medir diretamente o comportamento dessa fração por meio de calorimetria, consumo de água ou por valores de retração. Assim, é necessário gerar, por exemplo, uma relação entre *X*, o grau de hidratação α e a retração s. Tem-se que a relação água/cimento em massa (tratada por R_{wc}) é dada pela Equação 3.49.

$$R_{wc} = \frac{V_w \rho_w}{V_c \rho_c} \tag{3-50}$$

Sendo a massa de produtos da hidratação m_H dada pela soma das massas m_c e m_w consumidas, o volume de material hidratado obtido é dado pela Equação 3.50.

$$\Delta V_H = \frac{m_H}{\rho_H} - \frac{m_c}{\rho_c} - \frac{m_w}{\rho_w} = m_c \left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_c}\right) + m_w \left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_w}\right) \tag{3-51}$$

Logo a retração pode ser obtida por grama de cimento adicionado inicialmente à pasta, conforme Equação 3.51.

$$s = \frac{\Delta V_H}{V_c \rho_c} \tag{3-52}$$

Pela Equação 3.52 obtém-se o grau de hidratação α pela razão entre a massa de cimento consumida e a quantidade inicial.

$$\alpha = \frac{m_c}{V_c \rho_c} \tag{3-53}$$

E o grau de hidratação dado por COPELAND *et al*. (1953) e MOLINA *et al*. (1992) pode ser obtido experimentalmente por meio da Equação 3.53.

$$\alpha = \frac{W_n}{0{,}23} - LOI \tag{3-54}$$

Onde LOI (*Loss on Ignition*) é a perda de peso normalizada para o cimento não hidratado. O fator 0,23 é quantidade (massa por massa) de água não evaporada por grama de cimento (COPELAND *et al.*,1953; ESCALANTE-GARCÍA e SHARP, 1998).

A razão c entre as duas grandezas, s e α, é aproximadamente constante e obtida pela Equação 3.54.

$$c \equiv \frac{s}{\alpha} \approx \frac{\Delta V_H}{m_c} = \left(\frac{m_w}{m_c}\right)\left(\frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_w}\right) + \frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_c} \tag{3-55}$$

Em um tempo t de hidratação completa $\alpha \to 1$ e $m_c \to V_c \rho_c$e, portanto $c \to s$. Assim a equação 3.54 pode ser rearranjada como na Equação 3.55.

$$\frac{m_w}{m_c} = \frac{c + {}^{1}/_{\rho_c} - {}^{1}/_{\rho_w}}{{}^{1}/_{\rho_H} - {}^{1}/_{\rho_w}} \tag{3-56}$$

Por fim, baseando em valores experimentais de ρ_c e $\rho_w$propostos por JENNINGS (2008), GARRAULT *et al.* (2006) e THOMAS *et al.* (2010), relaciona-se a fração de volume pela Equação 3.56.

$$X = \frac{{}^{m_H}/_{\rho_H}}{V_w + V_c} \tag{3-57}$$

A Equação 3.57 é utilizada para o cálculo da retração química *s(t)* com base no modelo BNG para número constante de núcleos (N_s). Segundo CAUDURO e PELISSER (2012) a retração química, também conhecida como retração de *Le Chatelier*, decorre da redução de volume por grama de cimento na pasta durante a reação de hidratação, considerando-se que o volume dos produtos da hidratação do cimento Portland é inferior à soma dos volumes do cimento anidro e da água.

$$s(t) = s_0 + A\left\{1 - exp\left[-2k_G t\left(1 - \frac{F_D[k_S t]}{k_S t}\right)\right]\right\} \tag{3-58}$$

O resultado da diferenciação da Equação 3.57 em relação ao tempo representa a taxa de calor, Equação 3.58. De acordo com SCHERER *et al*. (2012) e BISHNOI *et al*. (2012) a modelagem matemática do processo de hidratação para determinação do volume de produto de material hidratado até determinado tempo de hidratação correlaciona-se com o calor de hidratação. No intervalo de 24 horas após o início da hidratação, no qual se justifica a observação, observa-se a ocorrência dos estágios nos quais o cimento apresenta maior complexidade e maior insuficiência de entendimento, como mostrado por ARTIOLI e BULLARD (2013).

$$\frac{ds}{dt} = 4Ak_G k_S t F_D[k_S t] exp\left[-2k_G t\left(1 - \frac{F_D[k_S t]}{k_S t}\right)\right] \tag{3-59}$$

Onde s_0 é o *baseline* (linha de base) inicial de hidratação (t<20 minutos), $\boldsymbol{A}$ é a constante de proporcionalidade entre a retração e o grau de hidratação α, $k_S = \sqrt{\pi N_s g} G_2$ e $\boldsymbol{F_D}$ é a função, ou integral, F de Dawson dada pela Equação 3.59.

$$F_D(x) = exp(-x^2) \int_0^x exp(y^2) \tag{3-60}$$

3.5 Técnicas de Caracterização

Para a modelagem computacional da hidratação de cimento Portland vários parâmetros de entrada são relativos à estrutura do material em estudo nos seus diversos níveis estruturais e, também, de sua composição química. Assim, é necessária a determinação prévia de algumas propriedades como área superficial e percentual dos principais compostos. Após a hidratação parâmetros de validação do modelo proposto, como retração química e grau de hidratação são medidas de natureza indireta e direta, respectivamente, do desenvolvimento dos produtos hidratados. Embora a caracterização de materiais não seja contemplada/realizada no escopo deste estudo no que segue algumas técnicas de caracterização usualmente aplicadas a materiais cimentícios/cerâmicos serão sucintamente explanadas.

3.5.1 Difração de Raios-X (DRX)

Consiste em um feixe de elétrons é acelerado em direção a um alvo metálico (por exemplo, molibdênio) com uma diferença de potencial de aproximadamente 100kV. Após a colisão, parte da energia do feixe de elétrons é convertida em raios-X, formando um feixe. O feixe de raios-X atinge a superfície do cristal com espaçamentos conhecidos (hkl) entre os planos cristalinos é difratado e parte deste feixe é retroespalhada, Figura 3-24. A fração restante do feixe penetra em direção ao segundo plano do cristal, onde novamente outra fração é retroespalhada e o restante penetra em direção ao terceiro plano e também é retroespalhado. O efeito cumulativo deste retroespalhamento permite a análise do corpo da amostra e é visualizado em forma de espectro (MANSUR, 2002).

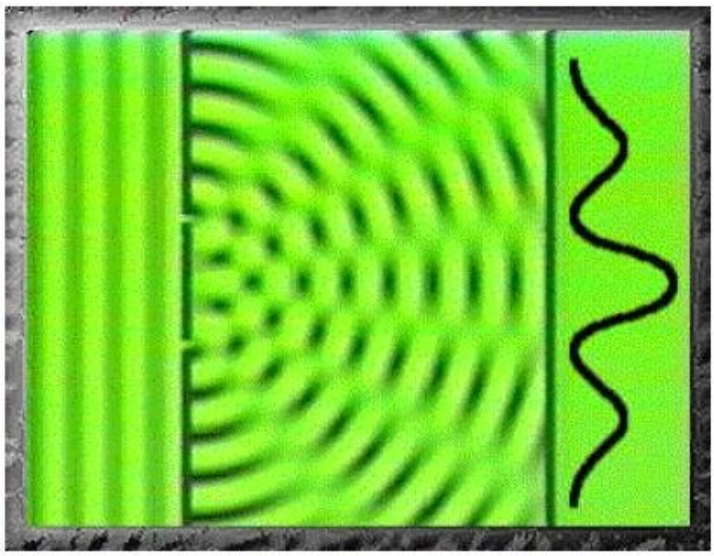

Figura 3-24 - Representação do fenômeno de difração de um feixe de radiação eletromagnética propagante (MANSUR, 2002).

Para o caso de materiais granulares, ou em pó, com diversas fases minerais e elevado grau de anisotropia, a intensidade relativa dos picos está relacionada à proporção de certa fase e diferentes métodos quantitativos tais como adição, padrão interno, curvas de calibração e método Rietveld foram desenvolvidos (ANTONIASSI, 2010; CLEARFIELD *et al.*, 2008). Diversos estudos com foco na caracterização microestrutural e das fases dos componentes do cimento Portland são desenvolvidos e, a priori, quase todos fazem uso da técnica de difração de raios-X, evidenciando sua importância no estudo na hidratação do cimento na identificação das fases presentes e no grau de cristalização dos produtos hidratados, como C-S-H (HAFIANE *et al*., 2014; LEE *et al*., 2014).

3.5.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

Trata-se de uma técnica adequada para identificação qualitativa de elementos químicos metálicos ou não metálicos, maiores e menores, embora com número atômico maior que o do sódio (>11). Por meio dessa técnica pode-se ainda gerar uma estimativa quantitativa dos elementos presentes e dos óxidos estáveis presentes na maioria dos materiais cerâmicos como Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, Na_2O, K_2O, CaO e MgO (MANSUR, 2002

apud ROCHA, 2005). As principais vantagens são a alta velocidade analítica, alta resolução gráfica e por ser um método não-destrutivo, multielementar e simultâneo (SKOOG *et al.*, 2002).

3.5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy)* é frequentemente utilizada na caracterização química e mineralógica de cimentos Portland (NASCIMENTO, 2005; MANSUR, 2007). Fótons de energia são absorvidos quando a radiação infravermelha atinge uma molécula. Isto causa um estado de excitação vibracional alto nas ligações interatômicas presentes que se manifesta como flexão, dobramento ou estiramento. Assim, informações sobre a estrutura de materiais podem ser obtidas. A caracterização molecular é possível porque grupos funcionais específicos vibram na mesma frequência, independente do meio em que se encontram. Grande parte das espécies moleculares orgânicas e inorgânicas absorve energia nos comprimentos de onda iguais aos da radiação infravermelha (SKOOG e LEARY, 1992).

3.5.4 Finura e Área Superficial

A rugosidade superficial e o tamanho médio das partículas têm influência direta sobre a área superficial específica (ASE). Dentre os métodos consagrados na determinação da ASE de materiais estão os métodos Blaine e B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), no entanto, segundo ROCHA (2005) o método Blaine não é recomendado pela norma brasileira para materiais com alto índice de forma, ou seja, materiais lamelares ou fibrosos, cuja uma dimensão seja preponderante em relação às demais. O método BET é mais indicado e frequentemente utilizado na determinação da ASE de materiais cimentícios. Este método se baseia na adsorção de nitrogênio na superfície do material, podendo-se calcular a quantidade de moléculas, ou massa, de N_2 que ficam adsorvidas durante o ensaio. Os dados são coletados pela admissão e remoção de uma quantidade conhecida de gás em um porta-amostra contendo o sólido adsorvente mantido a uma

temperatura T constante (para a obtenção de bons resultados de adsorção de N_2 são necessários baixos valores de temperatura) (MAGALHÃES, 2007).

Embora não recomendado para determinação da área superficial o método Blaine é amplamente utilizado na determinação da finura de cimentos Portland. O ensaio é baseado na comparação da finura de uma amostra padrão com a amostra cuja finura pretende-se determinar. Para isso mede-se o tempo necessário para que certo volume de ar atravesse uma camada de cimento cuja porosidade seja conhecida. Apesar do resultado do ensaio ser dado em cm^2/g, unidade de área específica, o valor não deve ser adotado para o fato ASE, especialmente para cimentos ultrafinos.

3.5.5 Granulometria a LASER

Em geral todos os métodos de análise granulométrica apresentam vantagens e desvantagens, dependendo, pois, da correta aplicação de cada método ao material a ser analisado. Dentre os métodos mais comuns estão: peneiramento (partículas com dimensões > 38 μm), subpeneiramento (partículas com dimensões < 38 μm), método de sedimentação ou centrifugação, método de resistência elétrica e espalhamento de luz (difração a LASER – *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*). Este consiste na detecção de feixe difratado com determinado comprimento de onda λ, permitindo a determinação dos tamanhos das partículas. As principais vantagens da difração a LASER são a ampla faixa de medição de partículas (0,04 a 2000 μm), rapidez, acurácia, técnica não destrutiva e é baseada exclusivamente em princípios científicos (MAGALHÃES, 2007).

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma ferramenta importante e extensivamente utilizada na análise dos materiais das mais diversas classificações. O

princípio fundamental de funcionamento desta técnica consiste na emissão de feixes de elétrons emitidos termionicamente por um filamento de tungstênio (feixes primários) que passam por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, e incide sobre uma amostra,

Figura 3-25.

.

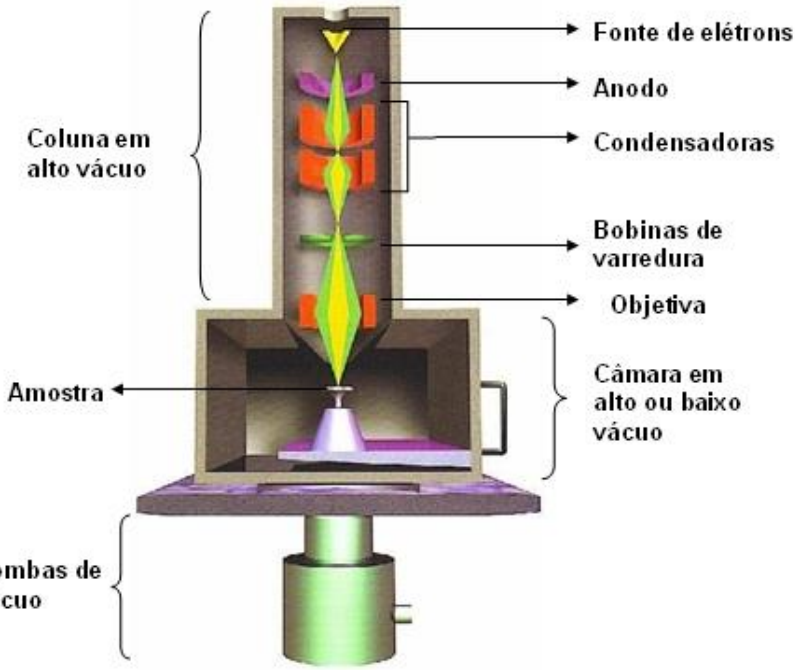

Figura 3-25 - Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (OLIVEIRA, D.M.F., 2009).

Os sinais mais utilizados na obtenção de imagens são os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios-X, Figura 3-26. Em geral materiais cerâmicos e cimentícios apresentam baixa condutividade elétrica, o que implica a necessidade de revestimento dos mesmos para a análise de MEV.

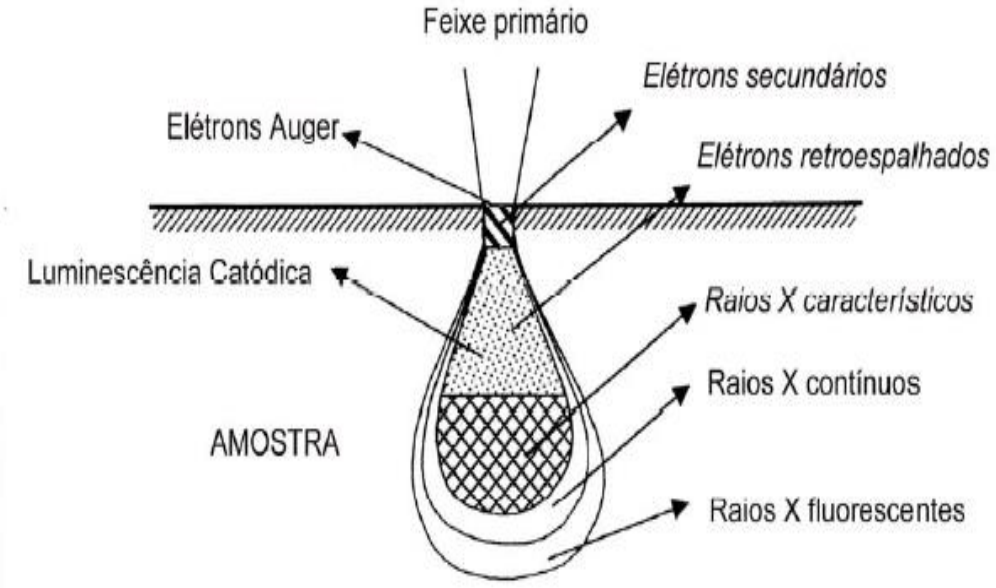

Figura 3-26 - Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra (MANSUR, 2002).

Há ainda, no caso do cimento Portland a necessidade que o material seja completamente seco ou que a água presente, ainda não consumida pela reação de hidratação, seja isolada por meio de reação química com outros compostos. Esse fato gera uma limitação da técnica para verificação do grau de hidratação, embora permita a análise das fases constituintes em determinada idade. Uma alternativa é o uso da microscopia eletrônica de varredura ambiental, na qual não há necessidade de ser seca a amostra para a realização do ensaio.

3.5.7 Análises Térmicas

As análises térmicas consistem em uma série de técnicas nas quais uma propriedade de um material ou sistema é avaliada em função da temperatura durante um programa de tratamento térmico. Diversas são as propriedades possíveis de serem avaliadas (termodinâmicas, mecânicas, óticas, magnéticas, elétricas, acústicas), mas as análises principais são as associadas a avaliação de variação de massa, temperatura, entalpia e dimensões. A combinação de técnicas como DTA (*Differential Thermal Analysis*) e TGA (*Thermogravimetric Analysis*) tem se mostrado eficiente na caracterização indireta e estudo de propriedades como taxa e grau de hidratação de materiais cimentícios

(HANDOO, 1999 *apud* MAGALHÃES, 2007). Por meio das técnicas DTA e DTG observa-se que os produtos hidratados na matriz cimentícia perdem água quimicamente combinada em determinadas faixas de temperatura (picos característicos); 100-300 °C para silicato de cálcio hidratado, etringita e aluminato de cálcio hidratado e 425-550 °C para hidróxido de cálcio (TAYLOR, 1997 *apud* GONÇALVES *et al*., 2006).

Estudos como de DWECK *et al*. (2000) e RAMACHANDRAN e BEAUDOIN (2001) indicam que, na ausência de água livre, a desidratação do silicato de cálcio hidratado inicia-se a partir de 50 °C e a faixa de decomposição deste e da etringita é de 50 a 200 °C. Portanto, caso a amostra seca em torno de 35 °C, pode-se determinar o teor de água quimicamente combinada de todos os hidratos a partir de 50 °C e, por consequência, o grau de hidratação α em determinada idade e a temperatura final de decomposição do hidróxido de cálcio pela estabilização da perda de massa (GONÇALVES *et al*., 2006).

3.5.7.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

No DTA a diferença de temperatura, ΔT, entre a amostra e um material de referência, representada enquanto ambos são submetidos a um mesmo tratamento térmico. As análises de DTA são utilizadas para determinação das propriedades térmicas da amostra tais como temperaturas de transição, ponto de fusão, temperaturas de reação. Os eventos endotérmicos usualmente verificados são perda de água capilar e de constituição, decomposição de carbonatos e sulfatos e mudanças de estado endotérmicas. Os picos exotérmicos são resultado de mudanças de estado envolvendo liberação de energia (entalpia), tais como as transformações de recristalização, neomineralizações e oxidação. Reações químicas podem ser exotérmicas (oxidação em ar ou oxigênio e polimerização) ou endotérmicas (desidratação, redução em atmosfera inerte, decomposição, etc.) (RIBAS, 1996 *apud* MAGALHÃES, 2007).

3.5.7.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica consiste na medida da massa da amostra em função da temperatura. As análises termogravimétricas são aplicadas e fornecem valiosas informações nas avaliações de água adsorvida e de água de cristalização e nos estudos de estabilidade térmica de substâncias e de reações de decomposição e oxidação.

A aplicação da TG é limitada na medida em que nem todos os eventos térmicos possíveis de ocorrer em no material em análise ocorrem acompanhados de variações de massa como, por exemplo, transições de fase no estado sólido, fusão e polimerização. Um aumento da resolução das curvas de TG mais complexas pode ser obtida colocando os resultados na forma diferencial (Δmassa/Δtempo – dm/dt). Esta análise é conhecida como análise termogravimétrica diferencial – DTG ("*Derivative Thermogravimetric"*). As análises DTG são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TG além de que as temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTG correspondem ao começo e ao fim das transformações. Na Figura 3-27 estão representadas as curvas típicas de TGA.

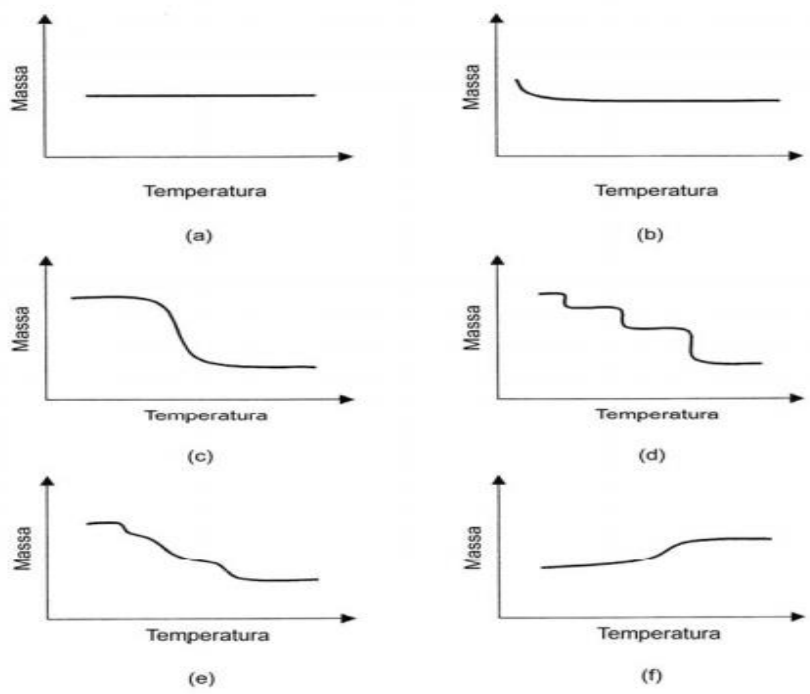

Figura 3-27 - Curvas típicas de TGA (a) Ausência de decomposição com liberação de voláteis. (b) Curva característica de processos de dessorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (c) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa (MANSUR, 2002).

4 PROCEDIMENTOS DE SIMULAÇÃO

4.1 Considerações Iniciais

Com o intuito de se organizar a descrição dos procedimentos de simulação realizados os parâmetros de entrada e os valores de saída estão apresentados na Tabela 4-1.

Tabela 4-1: Principais parâmetros utilizados nas simulações de hidratação.

	Parâmetro	Descrição
Entrada *(Input)*	I_B	Taxa de nucleação constante no tempo. Representa a quantidade constante de núcleos formados em um intervalo de tempo Δt.
	G_x, G_y e G_z	Taxa de crescimento em três dimensões (x,y,z).
	a/c	Fator de razão entre as quantidades em massa de água e cimento.
	ρ_c	Densidade dos grãos de cimento
	S	Área superficial específica
	r_G	Fator de simetria que determina a hidratação do material interno à superfície de nucleação e material externo.
	g	Fator de anisotropia que relaciona as taxas de crescimento nas dimensões x, y e z. Dado por: $(G_x*G_z)/ (G_y)^2$
	N_s	Número de núcleos constante durante a hidratação.
	O_v^B	Área de substrato por unidade de volume de pasta dado por: $O_v^B = \frac{S}{\frac{R_{wc}}{\rho_w}+\frac{1}{\rho_c}}$
Saída *(Output)*	X(t)	Fração de material hidratado em função do tempo
	s(t)	Retração química em função do tempo
	ΔV	Variação volumétrica dada a transformação com material em produtos da hidratação

A fim de analisar o comportamento numérico e o nível de concordância do modelo de nucleação e crescimento na hidratação de cimento foram implementados os sistemas citados na abordagem do modelo BNG, ANEXO I. Simulações para diversos valores de taxas de nucleação, fator de simetria e taxas de crescimento foram realizadas de acordo com o fluxograma da Figura 4-1. Inicialmente adotaram-se valores de G_x, G_z e G_y correspondentes à faixa anisotropia proposta por BIRNIE e WEINBERG (1995), conforme Tabela 4-2: Valores de taxas de crescimento e grau de anisotropia g utilizados.. Com intuito de se analisar o comportamento das curvas de hidratação para diversos valores de a/c, foram realizadas simulações nas quais determinados valores fixos de taxa de nucleação e graus de anisotropia foram iterados com o fator O_v^B (área de substrato por unidade de volume de pasta), Tabela 4-3. De forma geral, pretendeu-se obter resultados sobre a fração de volume de material hidratado durante a formação de cristais e a retração química.

Tabela 4-2: Valores de taxas de crescimento e grau de anisotropia g utilizados.

G_x /(µm/h)	**G_y /(µm/h)**	**G_z /(µm/h)**	**G**
0,0429	0,0859	0,0429	0,249
0,0429	0,0959	0,0429	0,200
0,0429	0,1059	0,0429	0,164
0,0429	0,1159	0,0429	0,137
0,0429	0,1259	0,0429	0,116
0,0429	0,1359	0,0429	0,099

Tabela 4-3: Valores de propriedades físicas, estequiométrica e O_v^B utilizados.

S /(m^2/kg)	ρw /(kg/m^3)	ρc /(kg/m^3)	a/c	O_v^B / (µm^{-1})
597,7	1000	3150	0,35	0,895
597,7	1000	3150	0,40	0,833
597,7	1000	3150	0,45	0,779

Dado que o modelo BNG considera a proposição de que o número de núcleos seja constante durante a hidratação, como visto no item 3.4.2, o fluxograma da Figura 4-2 representa a simulação realizada para a hipótese de número de núcleos constante, com iterações incrementais da taxa de crescimento G_y e do valor do número de núcleos por unidade de área disponível. Esta hipótese é equivalente a se considerar a nucleação durante a hidratação do cimento como homogênea e, por isso, toda a superfície disponível do clínquer (substrato) tomada randomicamente por núcleos de acordo com o valor do parâmetro N_s.

Observa-se que o intuito das simulações realizadas neste estudo é prioritariamente relativo a uma abordagem numérica do modelo implementado, sem, portanto, procurar inicialmente estabelecer correlação direta (quantitativa) dos valores obtidos com material especificamente experimentado e/ou caracterizado. No entanto, espera-se que o comportamento ou resposta numérica seja qualitativamente similar ao descrito em bibliografia clássica e recente sobre hidratação de cimento Portland. Para isso, foram utilizados valores factíveis de verificação com dados experimentais, sem que, *a priori*, isso seja fundamental e necessário para análise numérica de comportamento das curvas obtidas.

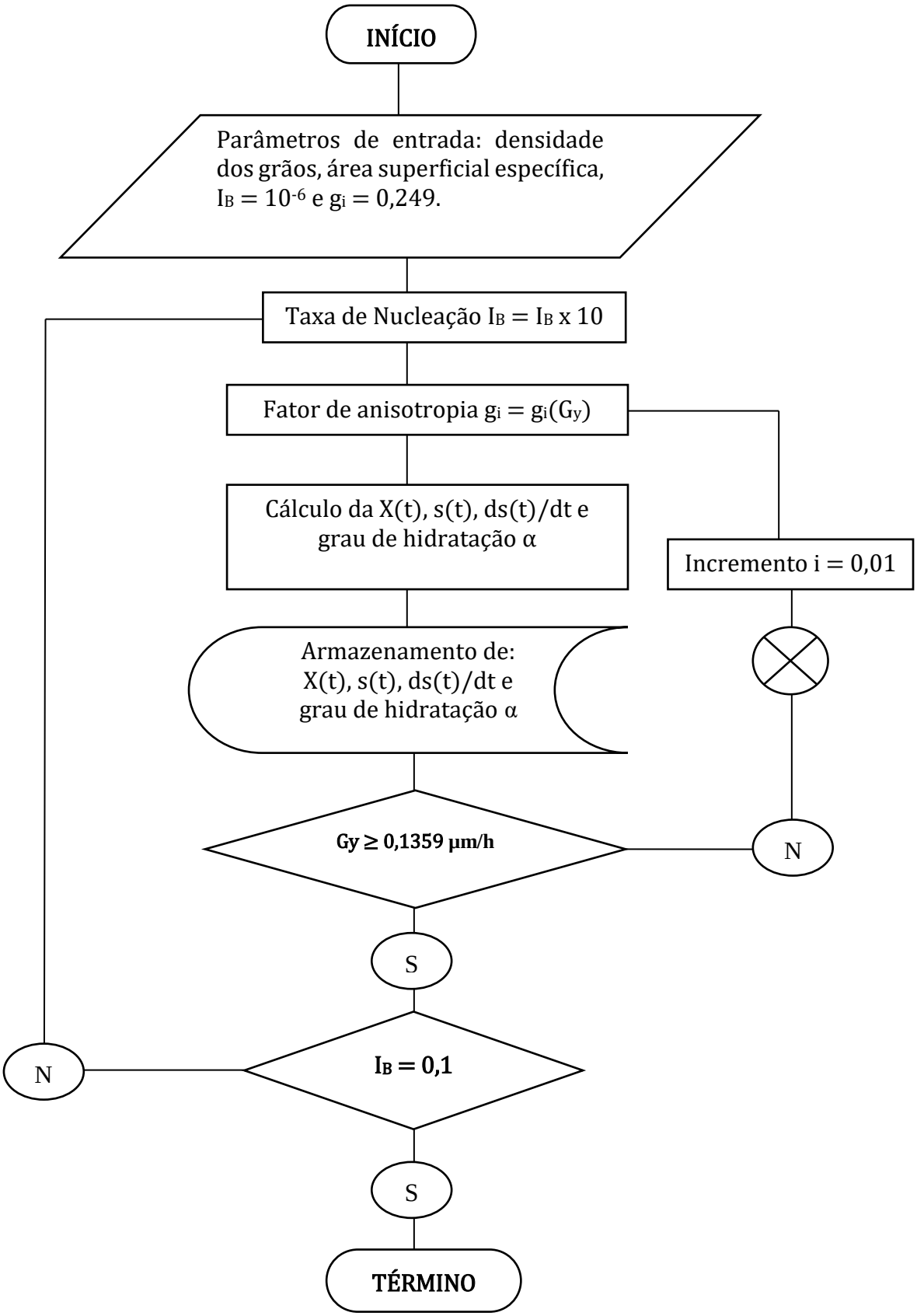

Figura 4-1– Fluxograma de simulação na plataforma HydraC com variação da taxa de nucleação e taxa de crescimento G_y com incrementos de x10 e 0,01, respectivamente.

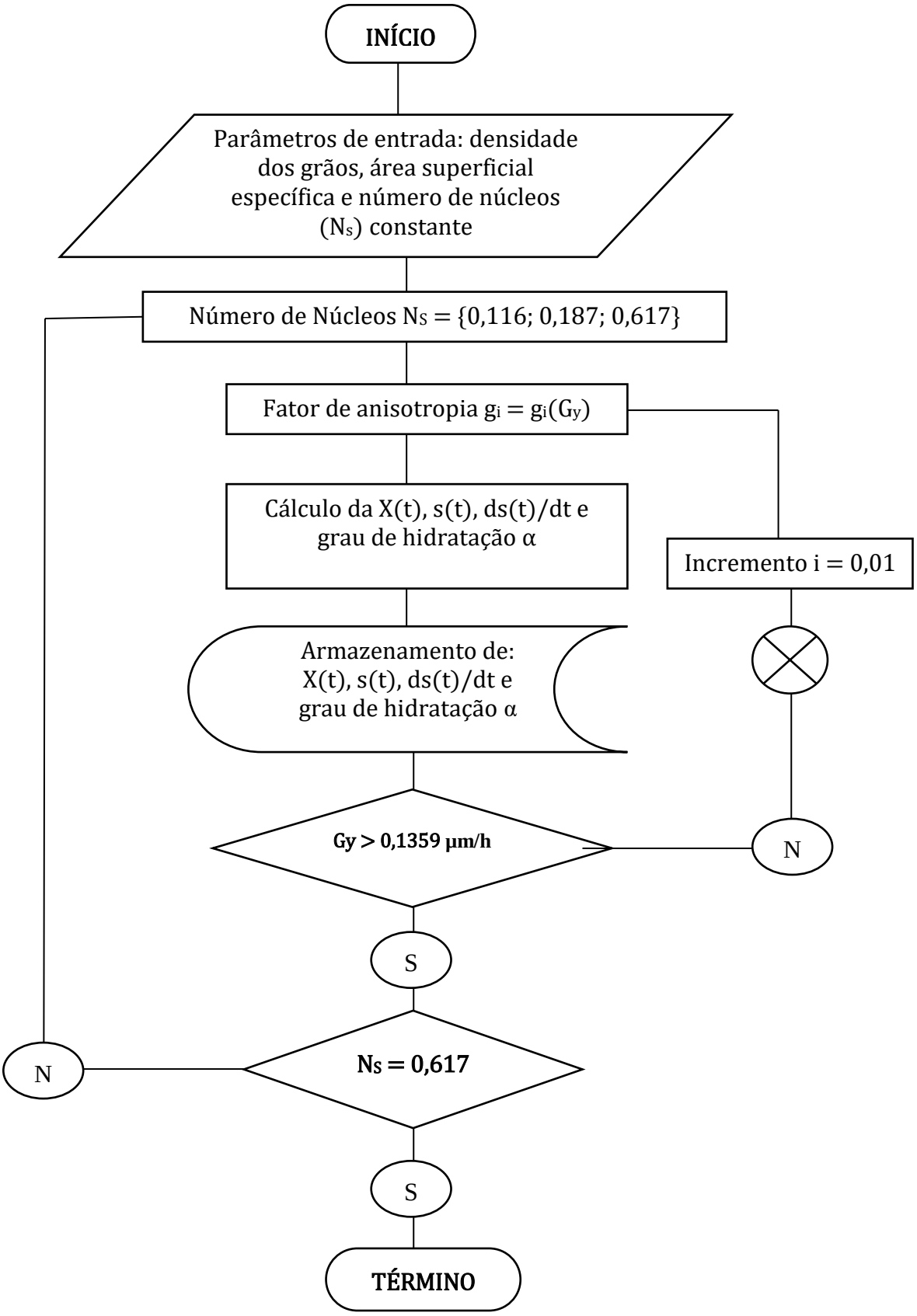

Figura 4-2– Fluxograma de simulação na plataforma HydraC com número de núcleos constante a cada passo iterativo e variação do fator de anisotropia, incrementos de 10% e 0,2, respectivamente.

4.2 Simulação HydraC

A implementação do modelo BNG com adaptação a CAHN (1956) proposta por SCHERER *et al.* (2012) foi realizada em linguagem Java na IDE (*Integrated Development Environment*) Eclipse versão Mars 64 bits (http://www.eclipse.org/downloads/packages/release/Mars/1), *Copyright©2016, The Eclipse Foundation. All Rights Reserved)*. Para verificação dos resultados numéricos foram utilizadas as funções pré-definidas em biblioteca do software de análise numérica SciLab versão 5.5.2, disponível em (http://www.scilab.org/download/latest), *Scilab© Enterprises S.A.S 2015 - All Rights Reserved).* Durante as simulações foram utilizadas as configurações apresentadas na Tabela 4-4 e, com base no desempenho, sugere-se que tais configurações sejam adotadas como minimamente necessárias. A implementação desenvolvida neste trabalho, denominada HydraC, permite por meio do ajuste e variação de parâmetros de nucleação, crescimento e propriedades do material o estudo do comportamento de hidratação pelo modelo BNG.

Tabela 4-4: Configurações mínimas de hardware utilizadas nas simulações.

Sistema Operacional	Processador	Memória RAM
Windows™ 8.1 (© 2016 Microsoft) - 64 bits	**Processador Intel® Core™ i5 - 2.20 GHz**	**4.0 GB**

Portanto, por meio dos dados de calorimetria, retração, área superficial, granulometria e grau de hidratação é possível realizar simulações e comparações sobre o processo de hidratação do material em estudo. Com base nas Equações 3.46 e 3.48 do modelo BNG chega-se à Equação 4.1.

$$X(t) = 1 - exp\left[-2k_G t \int_0^1 (1 - exp[-k_Y t^3 (1-u)^2 (1+u)])du\right] \qquad (4\text{-}1)$$

Onde k_G e k_Y são fatores relacionados ao tempo para o crescimento até uma distância da envoltória de água (r_E) e a fração de volume estendido alcançar a unidade, respectivamente, Equações 4.2 e 4.3.

$$k_G = r_G O_v^B G_2 \quad (4\text{-}2)$$

$$k_Y = \frac{\pi}{3} g G_2^2 I_B \quad (4\text{-}3)$$

A partir disso pode-se simular a hidratação variando-se os parâmetros das taxas de nucleação, de crescimento individual e de nucleação superficial por volume, além dos valores modelados em função da relação a/c. A Tabela 4-5 contém os parâmetros de entrada para simulação e as faixas de valores típicos consideradas na bibliografia e utilizadas neste trabalho.

Tabela 4-5: Parâmetros de entrada e faixas de valores de simulação no HydraC.

Parâmetro de Entrada (*Input*)	**Unidade de Medida**	**Faixa de valores usuais**	**Fonte**
Taxa de nucleação	(eventos/s)/μm^2	10^{-1} a 10^{-6}	THOMAS (2007) para valor máximo de taxa a 20 ºC
Taxa de crescimento	μm/h	0,0859 – 0,1359 correspondente aos limites de 0,249 – 0,116 de fator de anisotropia	BIRNIE e WEINBERG (1995)
Relação água/cimento	massa H_2O/massa cimento (kg/kg)	0,25 a 0,45	QUANG HUY (2013)
Área Superficial Específica	m^2/kg	300 – 350 e 400 – 550 para cimentos de alta resistência inicial	LEA's (1998)
Fator de Simetria	-	0,249 – 0,116	SCHERER (2012)

Densidades de grãos	kg/m^3	3150	LEA's (1998)
Número de Núcleos Constante	µm^{-2}	0,1 – 0,7	SCHERER *(*2012)

Nas Figura 4-3 e Figura 4-4 são apresentadas as interfaces gráficas para as hipóteses de hidratação com taxa de nucleação constante e número constante de núcleos com os parâmetros de entrada utilizados, respectivamente.

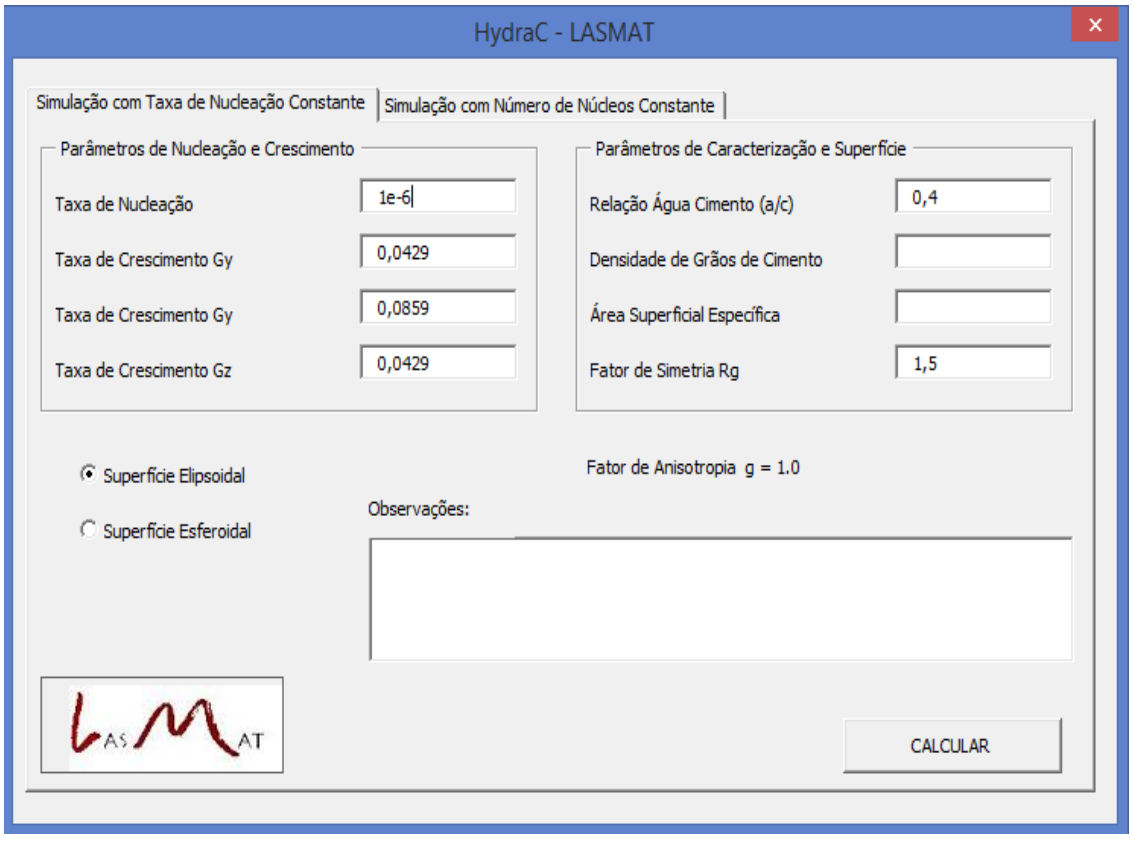

Figura 4-3– Interface gráfica no software HydraC com taxa de nucleação constante.

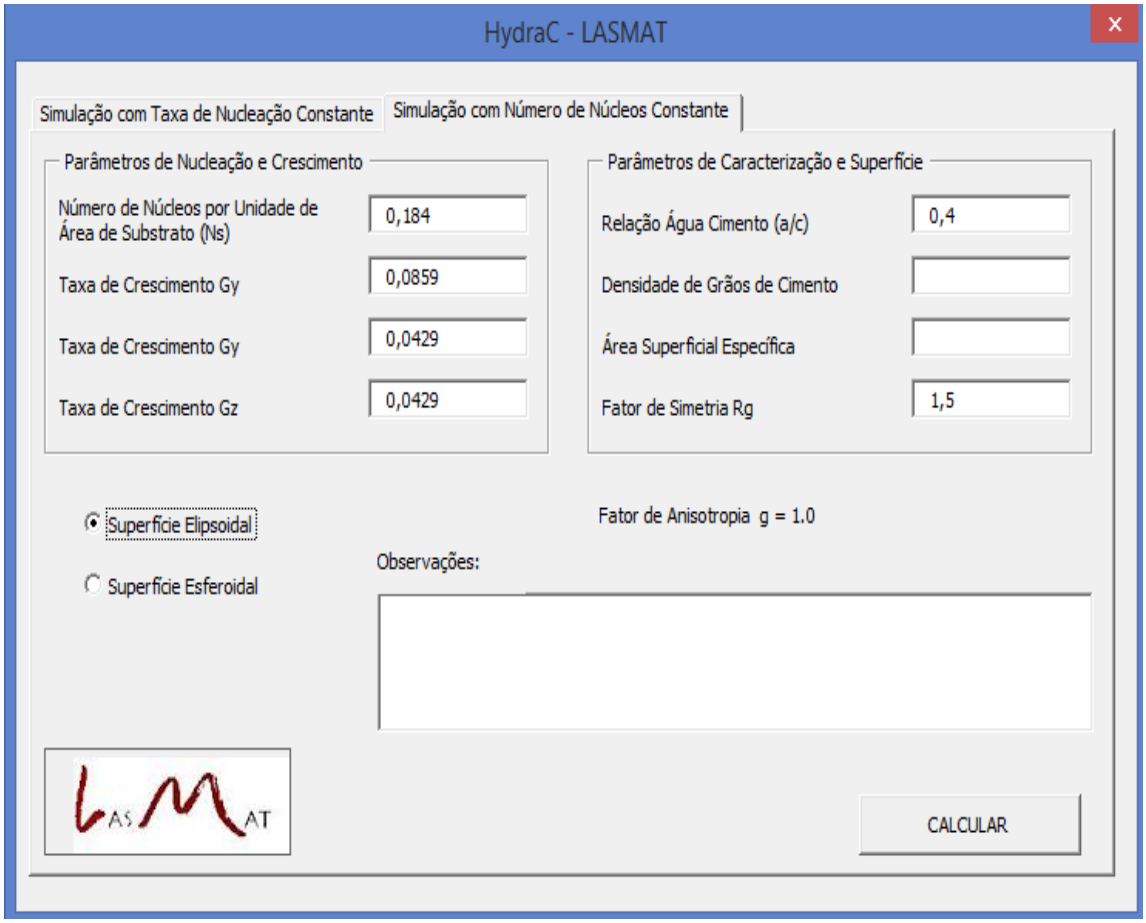

Figura 4-4– Interface gráfica no software HydraC com número de núcleos constante.

Com o intuito de possibilitar a variação de parâmetros na simulação da hidratação, foi desenvolvida a estrutura de valores iniciais e finais de entrada, além dos incrementos propostos a cada iteração, Figura 4-5.

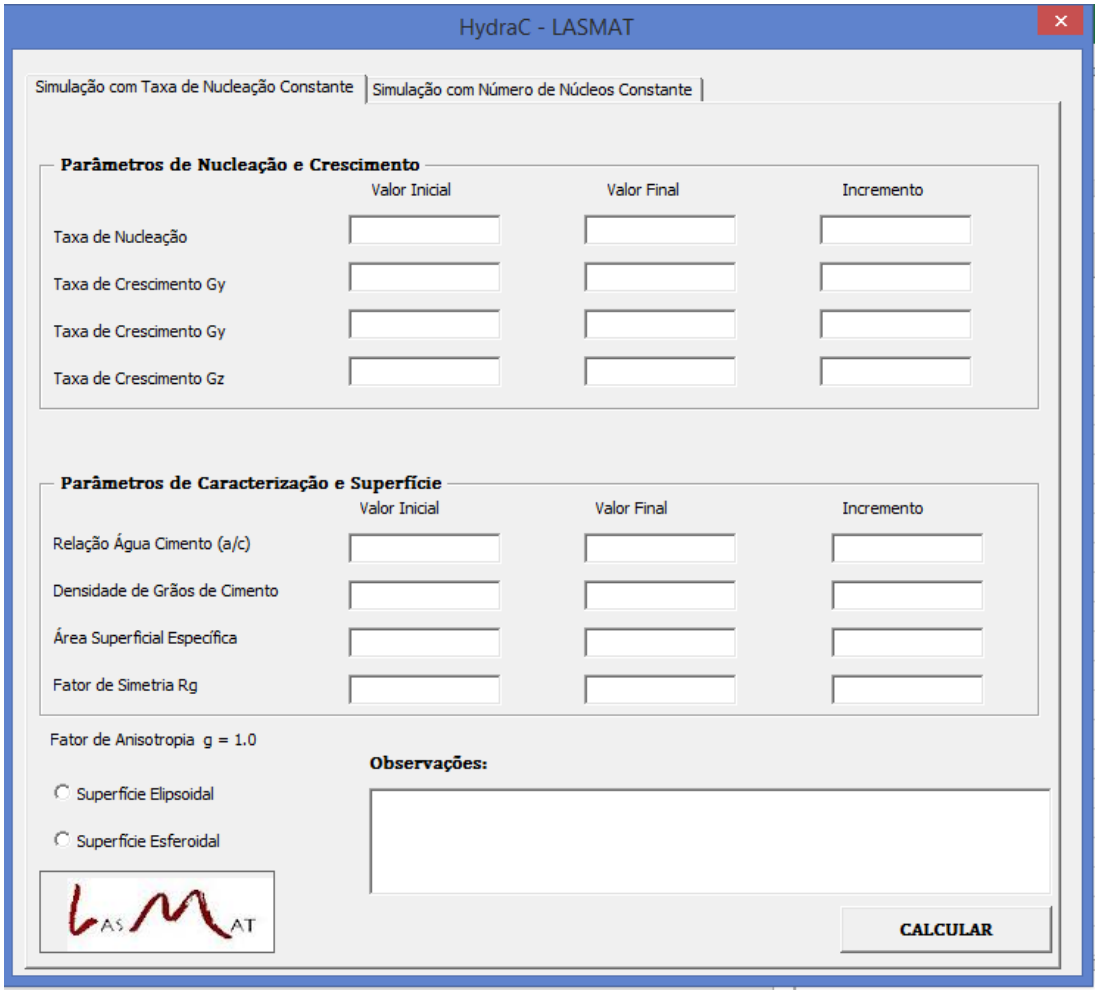

Figura 4-5– Interface gráfica no software HydraC para simulação de diversas variáveis com incremento.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foram realizadas simulações utilizando unidades arbitrárias para verificar os resultados com típicos comportamentos de curvas de hidratação. A Figura 4-6 resulta da comparação entre as simulações com número constante de núcleos e taxa de nucleação de 10^{-1} eventos por unidade de área de substrato por tempo. O diagrama da Figura 4-7 ilustra em duas dimensões a nucleação e o crescimento dos clusters durante a hidratação.

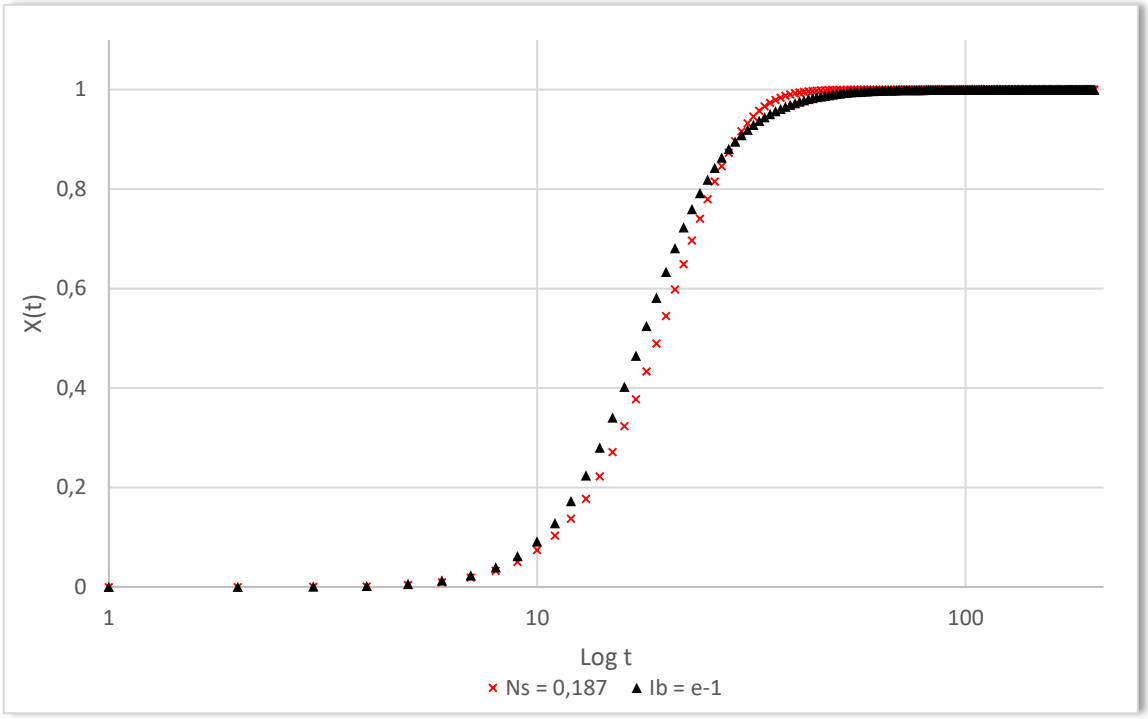

Figura 4-6– Resposta numérica para simulação com taxa de nucleação constante $I_B=10^{-1}$ e número de núcleos constante N_s = 0,187 no início da hidratação para grau de anisotropia g = 0,249.

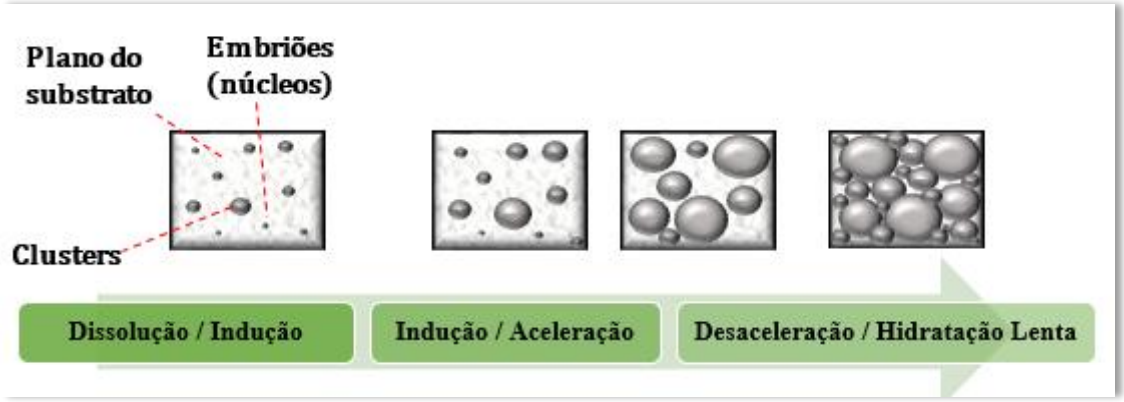

Figura 4-7– Diagrama ilustrativo da nucleação e crescimento no plano de substrato com as principais etapas da hidratação de cimento (tempo em escala logarítmica). A área ocupada no plano segue o comportamento da variável de área estendida X_e.

Os valores de retração obtidos nas simulações, Figura 4-8**,** indicam que a variação volumétrica total do modelo BNG foi em torno de 8%. Os resultados são coerentes aos valores citados por NEVILLE (1996), que sugere que a retração química da pasta de cimento durante a hidratação promova variações volumétricas máximas na faixa de 6 a 8% do volume inicial, conforme diagrama da Figura 4-9.

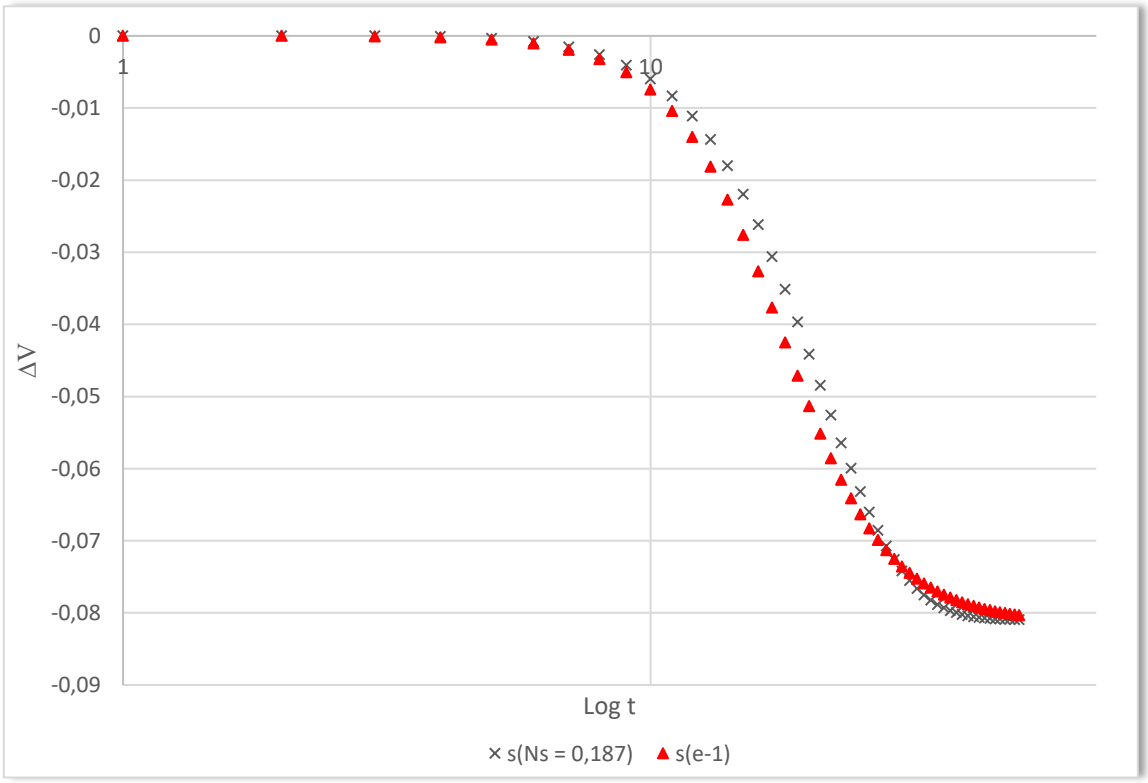

Figura 4-8– Resposta numérica para simulação de retração com taxa de nucleação constante e número de núcleos constante no início da hidratação para grau de anisotropia g = 0,249 e fator de A = -0,081.

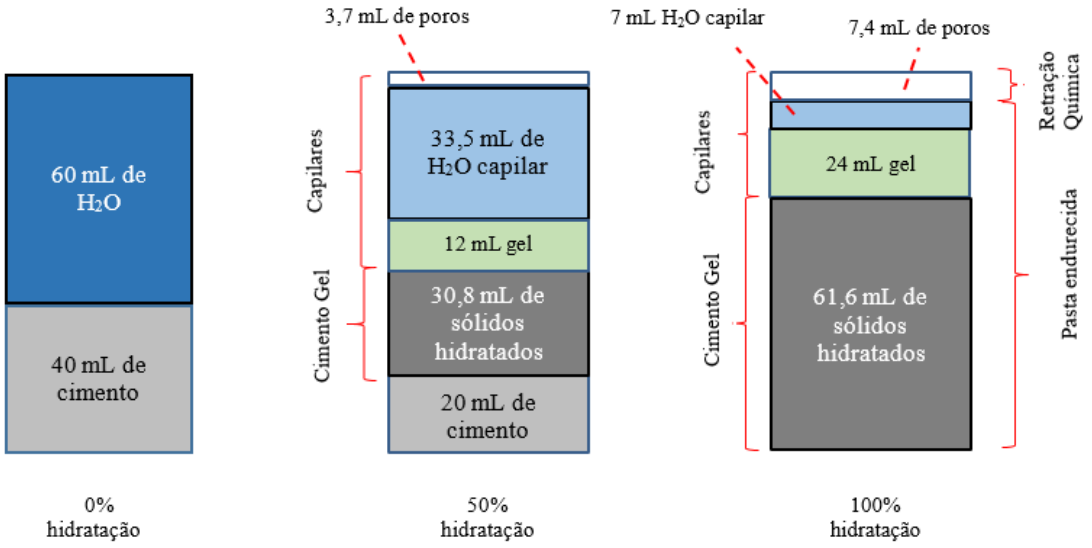

Figura 4-9– Diagrama esquemático do fenômeno de retração do cimento (adaptado de NEVILLE (1996))

4.3.1 Simulação de Hidratação com Taxa de Nucleação Constante

As Figuras Figura 4-10 e Figura 4-11 são relativas à fração de material hidratado e retração, respectivamente. A Figura 4-12 ilustra o processo de hidratação para diferentes taxas constantes de nucleação com a ocupação da área do plano de referência do modelo BNG. Os comportamentos observados para as curvas de fração de material hidratado estão de acordo com as curvas típicas de sistemas que apresentam fenômenos de nucleação e crescimento de cristais em materiais cimentícios (VALENTINI *et al.*, 2016). As curvas com valores de I_B próximos a 10^{-1} apresentam menor intervalo de tempo para hidratação, o que se justifica pela maior ocorrência de núcleos para crescimento por unidade de tempo e, consequentemente, mais quantidade de material hidratado.

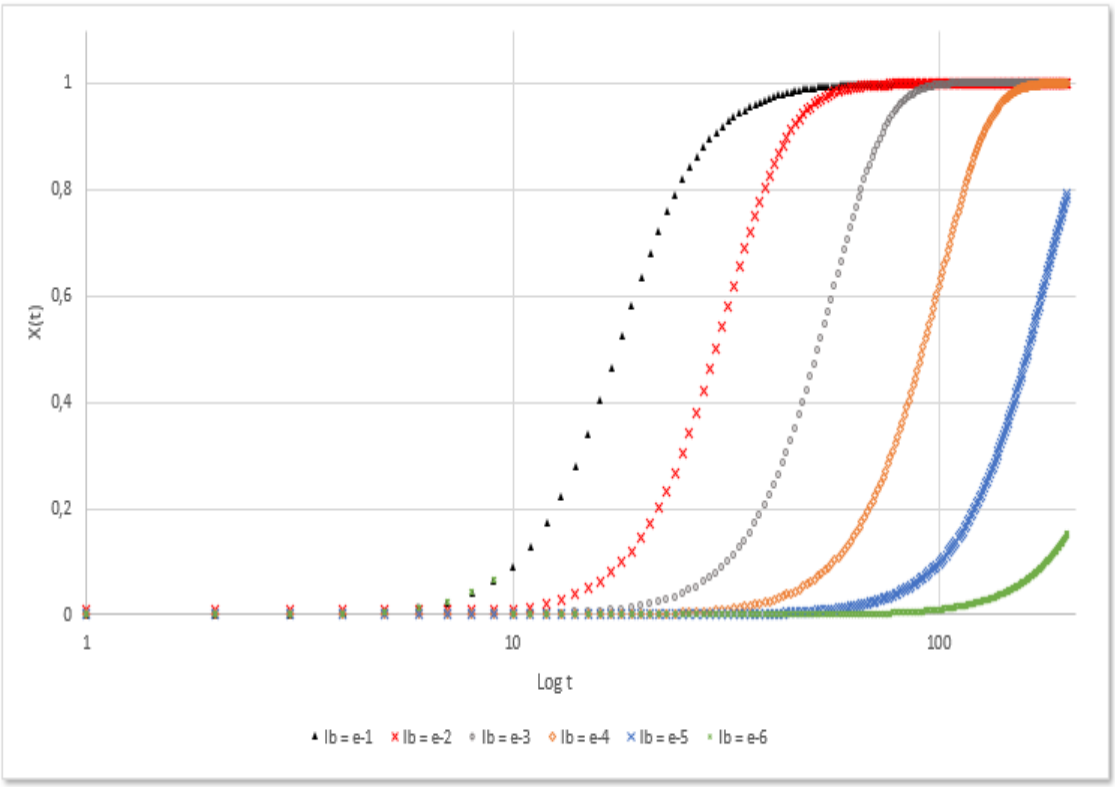

Figura 4-10– Fração de material transformado para diversos valores de taxa de nucleação I_B e fator de anisotropia g = 0,249.

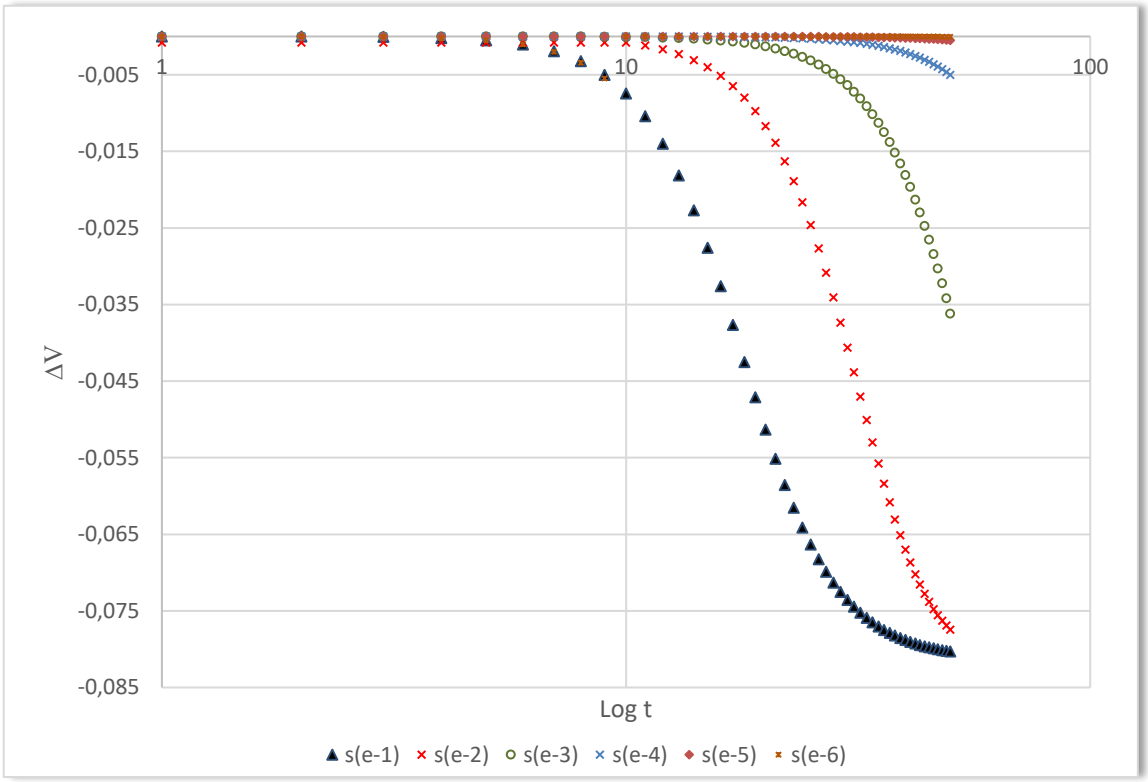

Figura 4-11– Retração para diversos valores de taxa de nucleação I_B com grau de anisotropia g = 0,249 e fator A = -0,081.

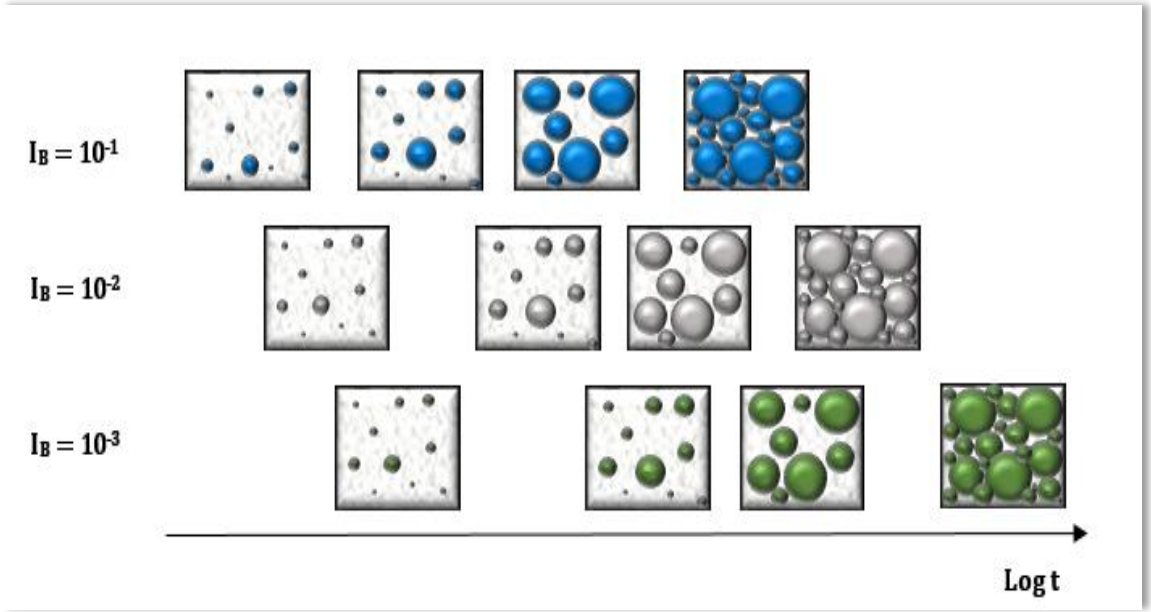

Figura 4-12– Diagrama ilustrativo de nucleação e crescimento de cristais para diversas taxas de nucleação constante no tempo. A área ocupada no plano segue o comportamento da variável de área estendida X_e, sendo proporcional à taxa de nucleação.

Nas duas hipóteses de surgimento dos núcleos ocorrem similaridades de valores e comportamento, ou seja, dado um valor de taxa de nucleação mais próximo do valor do número de núcleos constante, as curvas de resposta numéricas se aproximam. Observa-se que o sistema apresenta maior retração em menor intervalo de tempo para valores mais elevados de taxa de nucleação, em torno de 10^{-1} unidades por tempo.

No entanto, durante o período de crescimento dos cristais o comportamento da taxa de variação da fração de material hidratado deveria apresentar diferentes comportamentos para diferentes valores em função da composição de fases do cimento, como apresentado por GUTTERIDGE e DALZIEL (1990). Pois a taxa de hidratação dos compostos do cimento nas primeiras idades seguem a ordem:

$$\Phi_{C_3A} < \Phi_{C_3S} < \Phi_{C_4AF} < \Phi_{C_2S} \qquad 4\text{-}1$$

Onde Φ representa a taxa de hidratação dos principais compostos do cimento nas idades iniciais.

4.3.2 Simulação de Hidratação com Números de Núcleos Constante

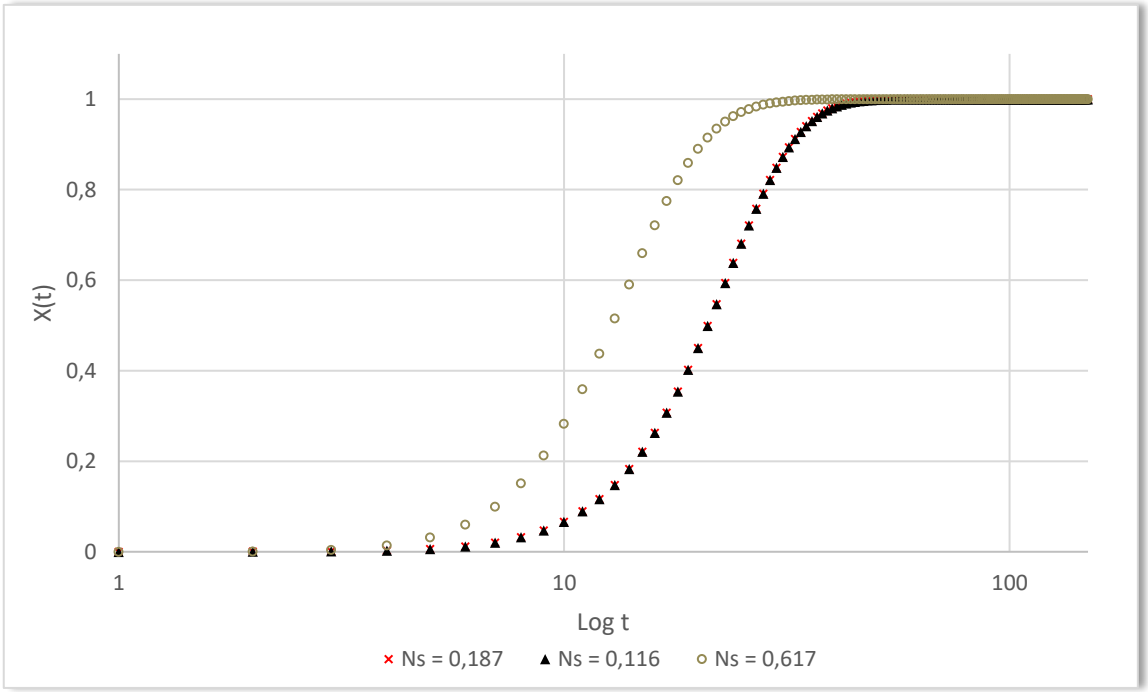

Figura 4-13– Resposta numérica para simulação com diversos valores de número de núcleos constante no início da hidratação para relação a/c = 0,4.

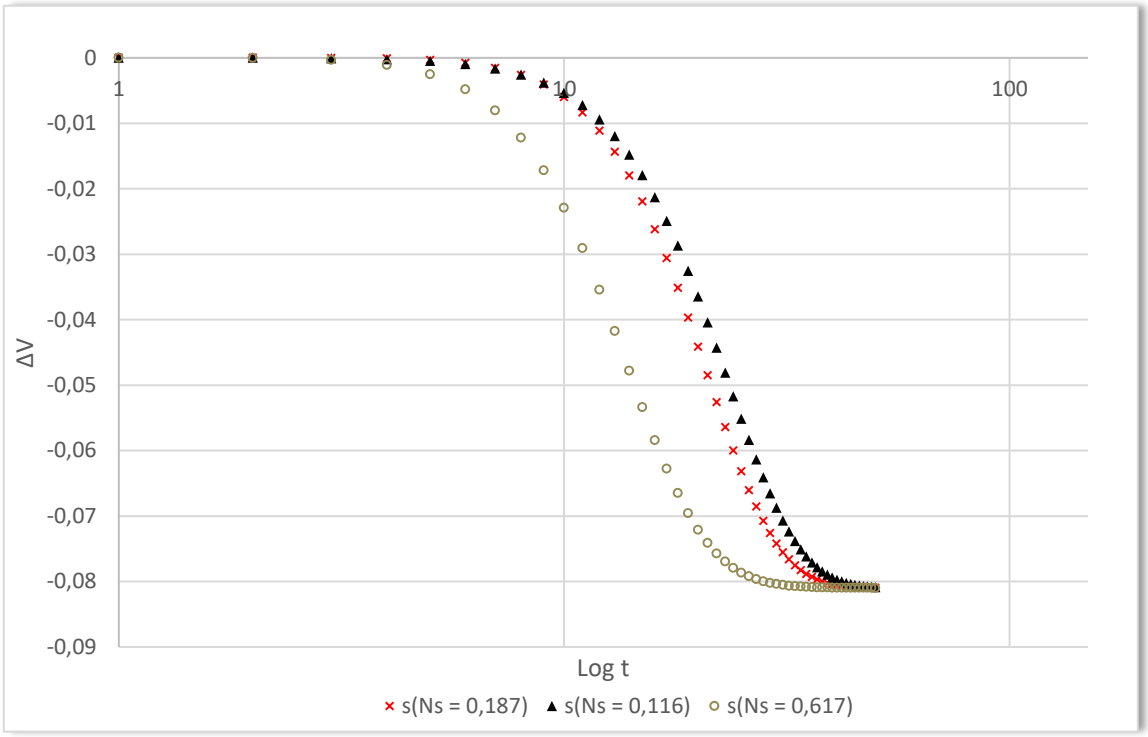

Figura 4-14– Retração para diversos valores de N_s com grau de anisotropia g = 0,249, relação a/c = 0,4 e fator A = -0,081.

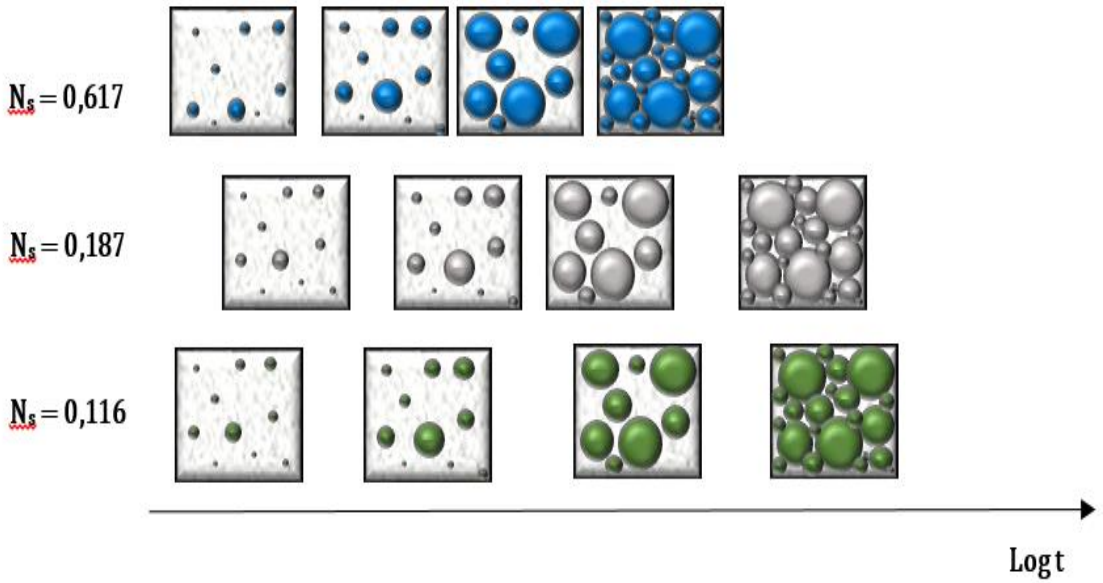

Figura 4-15– Representação ilustrativa da influência do número de núcleos constante na fração de material hidratado em função do tempo.

As respostas numéricas das simulações com variação do número de núcleos acompanham o comportamento diretamente correlacionado entre a fração de material hidratado e a

quantidade disponível de núcleos, Figuras Figura 4-13 eFigura 4-14. O diagrama da Figura 4-15 ilustra o comportamento temporal de hidratação para diferentes valores de N_s.

A relação entre a fração de material hidratado e a variação do número de núcleos pode ser associada à maior concentração de silicatos e à finura do cimento. A partir disso formula-se as duas hipóteses seguintes:

I. Supõe-se que a concentração seja constante e considera-se que toda superfície disponível de substrato será ocupada por um valor determinado de núcleos N_{Tot}. Assim, quanto maior o valor de área superficial disponível para nucleação, menor será o valor do número de núcleos por unidade de área (N_s) e, consequentemente, menor a fração de material hidratado, Figura 4-16.

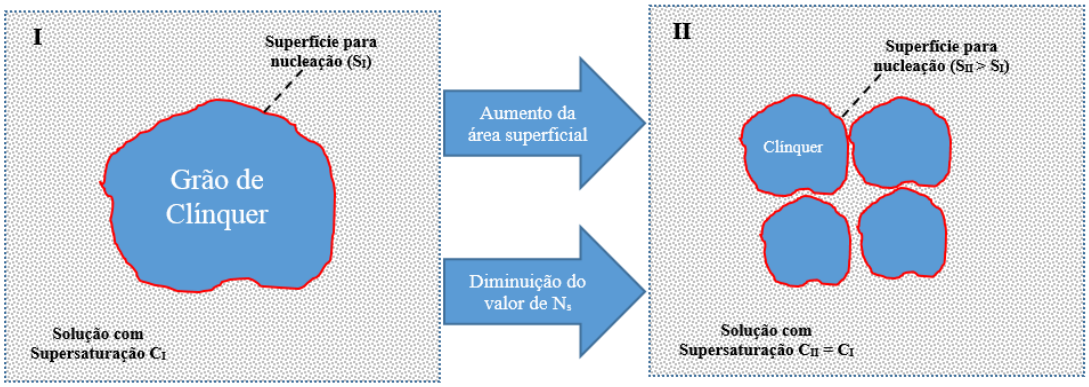

Figura 4-16– Diagrama ilustrativo da relação entre o número constante de núcleos N_s e a área superficial S com a condição de concentração constante.

II. Caso a concentração seja considerada variável a ponto do valor de N_{Tot} manter a quantidade de núcleos determinado para cada unidade de área, a fração de material hidratado não será alterada em função da finura, pois a quantidade de sítios de nucleação, ou N_s, permanecerá inalterada, Figura 4-20.

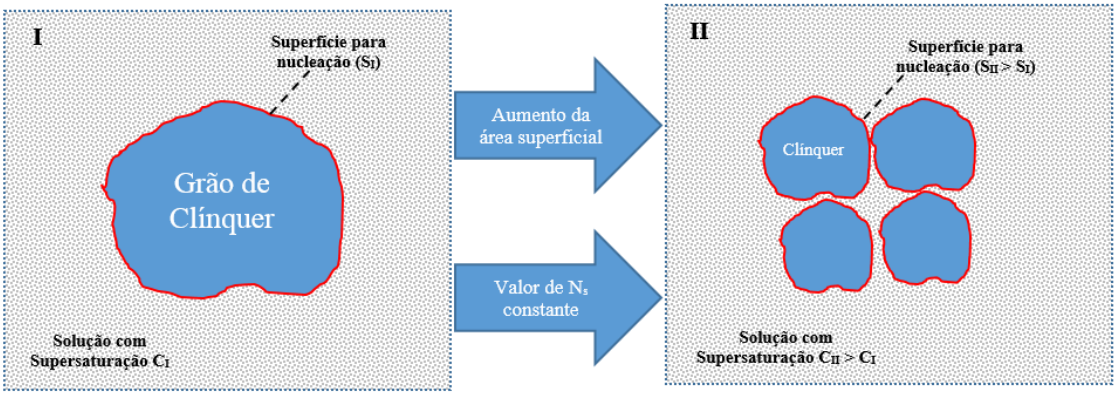

Figura 4-17– Diagrama ilustrativo da relação entre o número constante de núcleos N_s e a área superficial S com a condição de concentração variável.

Pelos resultados das simulações fica evidente a tratativa do modelo BNG com relação aos parâmetros superficiais e independência de variáveis que considerem valores de concentração, de acordo com a hipótese I.

4.3.3 Simulação de hidratação com variação do grau de anisotropia

Nas simulações cujos valores de taxa de nucleação e/ou número de núcleos foram mantidos constantes para iterações do fator de anisotropia, as respostas numérica para os valores de ***X(t)*** permaneceram praticamente inalterados. Segundo BISHNOI (2013), isso se deve à suposição do modelo BNG no que se refere aos impingimentos durante o crescimento de cristais. Na qual define-se que o crescimento dos cristais deva ocorrer de tal maneira que o grau de impedimento do crescimento dos cristais seja insignificante e, além disso, esse crescimento seja ortogonal à superfície do substrato. Dessa forma, os resultados baseados em variações do grau de anisotropia apresentam respostas com diferença da ordem de 10^{-5}. A tratativa minimalista do fenômeno de impingimento durante o crescimento de cristais denota uma aproximação falha e que pode ser classificada como ponto frágil da formulação do BNG, Figuras 4-18 a 4-21.

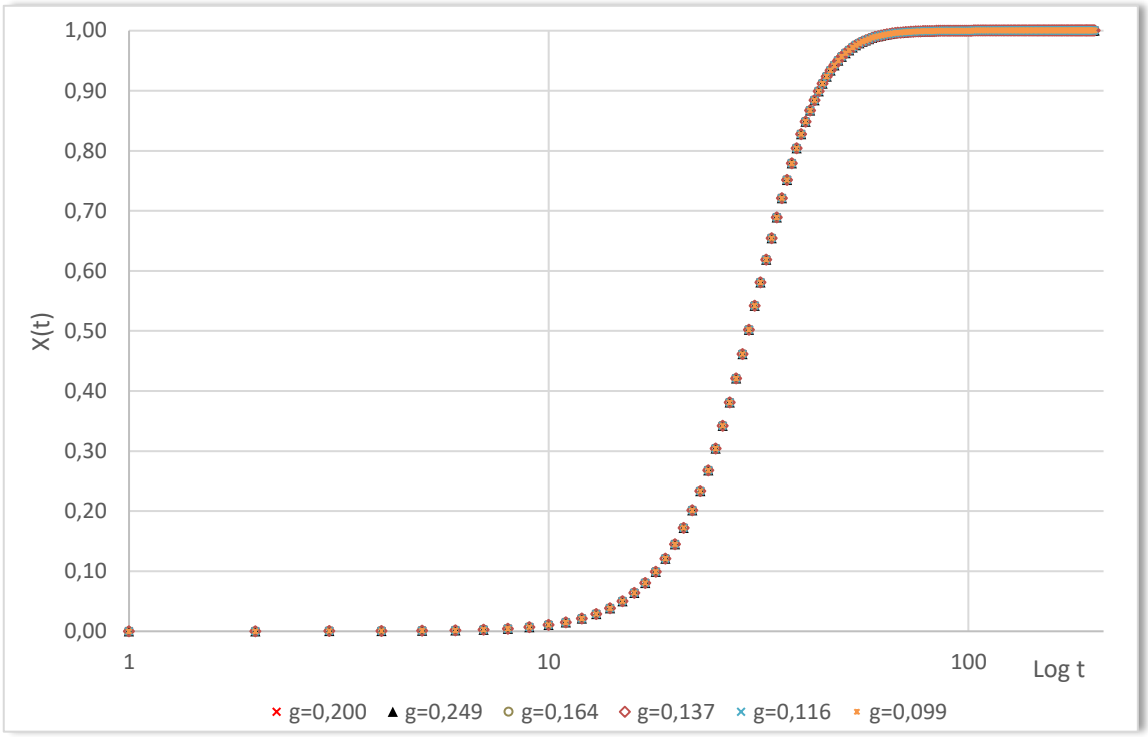

Figura 4-18– Resposta numérica para simulação com taxa de nucleação constante de 10^{-2} para diversos valores de grau de anisotropia.

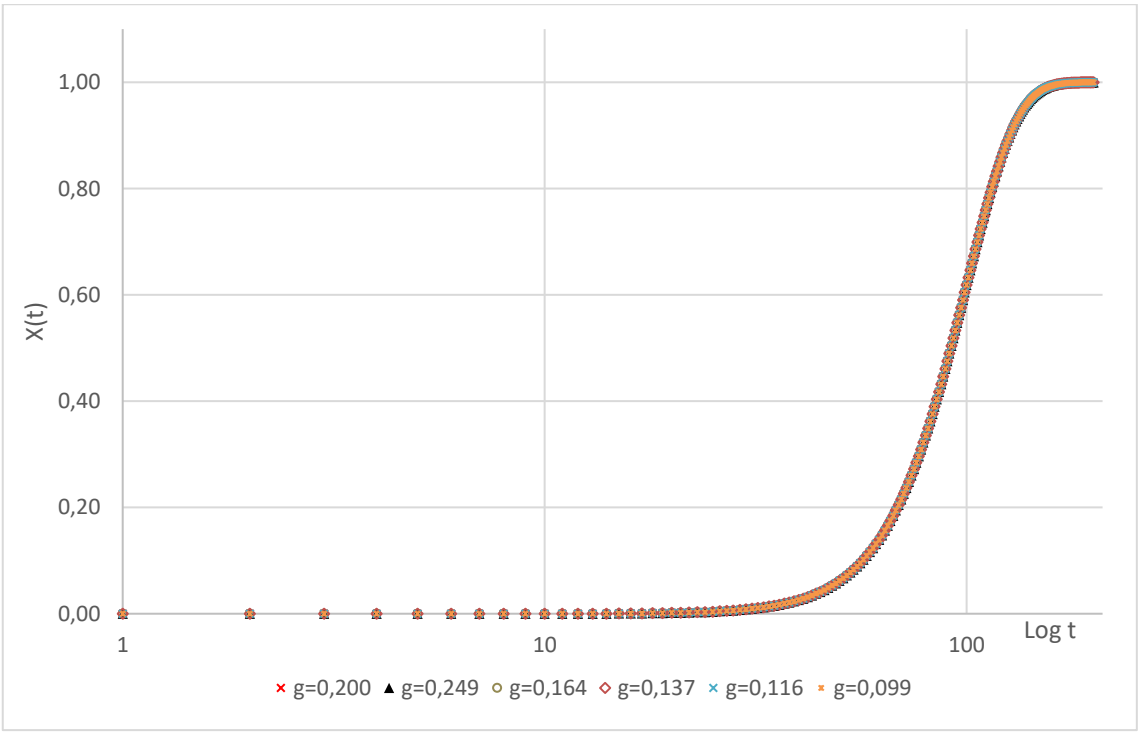

Figura 4-19– Resposta numérica para simulação com taxa de nucleação constante de 10^{-4} para diversos valores de grau de anisotropia.

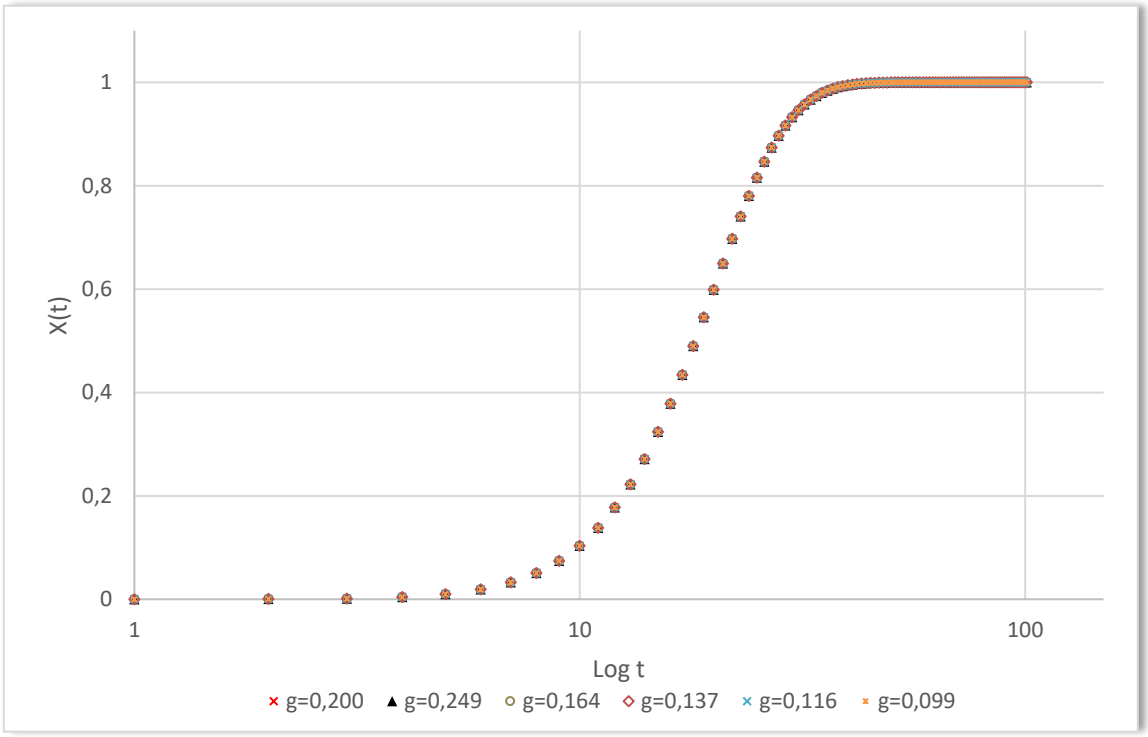

Figura 4-20– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,187 μm^{-2}) para diversos valores de grau de anisotropia.

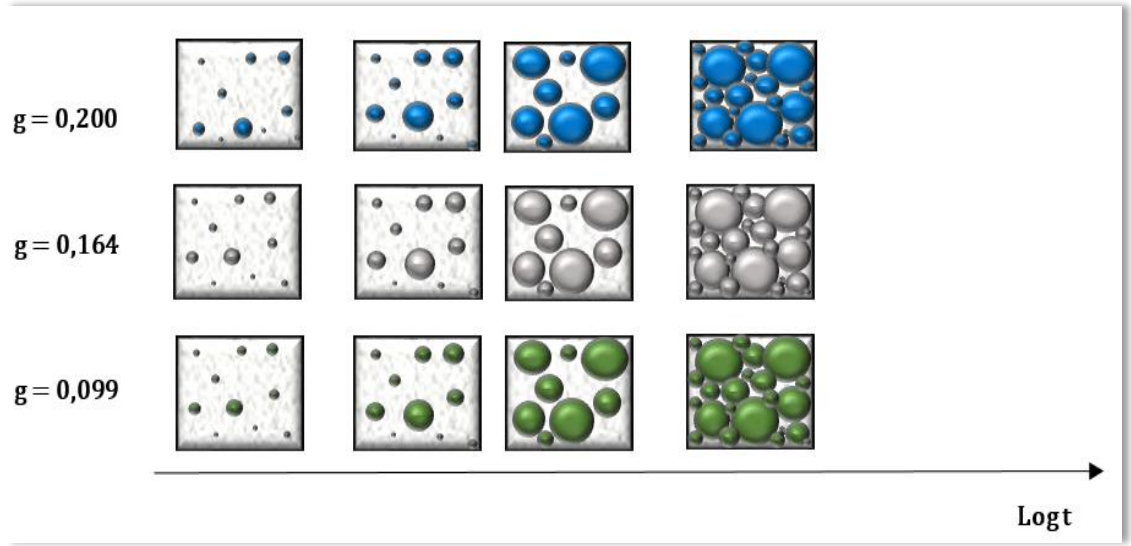

Figura 4-21– Representação esquemática da baixa influência do fator de anisotropia na fração de material hidratado em função do tempo.

4.3.4 Simulação de hidratação com variação do fator a/c

Nas simulações com variação do valor da relação a/c, cujo intuito é simular com diferentes valores da variável O_v^B, observou-se comportamento muito similar entre as curvas de hidratação, embora seja notória a maior celeridade na resposta numérica para menores valores de fator a/c. Isso se justifica pelo fato de que nessas condições a concentração (grau de saturação) da pasta de cimento seja mais elevada, proporcionando assim maior força motriz de cristalização. Embora a formulação não considere a variação temporal da supersaturação durante a hidratação, evidenciando assim uma correlação não proposital, como observado por QUANG HUY (2013), Figura 4-22 Figura 4-24**.**

Para a retração o comportamento é, novamente, correlacionado à fração de material transformado, mantendo-se relativos valores mais elevados de hidratação em menores intervalos de tempo quando o fator a/c foi o mais baixo utilizado (0,35), Figura 4-25 Figura 4-27. QUANG HUY (2013) apresenta resultados de retração autógena com comportamento relativamente similares aos obtidos nas simulações com a/c de 0,4 e 0,3 e elevada discrepância numérica, embora o comportamento da resposta (*output*) seja análogo, como nos resultados comparados com os dados experimentais de SCHERER *et al.* (2012).

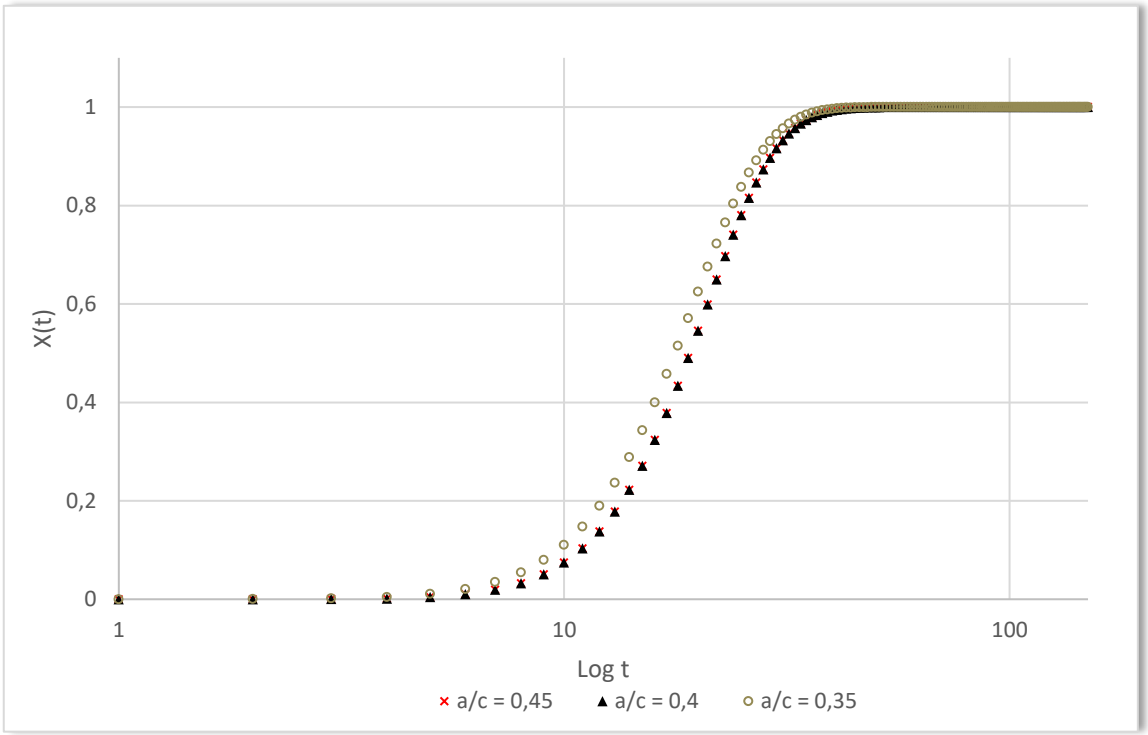

Figura 4-22– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,187 µm^{-2}) para grau de anisotropia g = 0,249 e diversos valores de a/c.

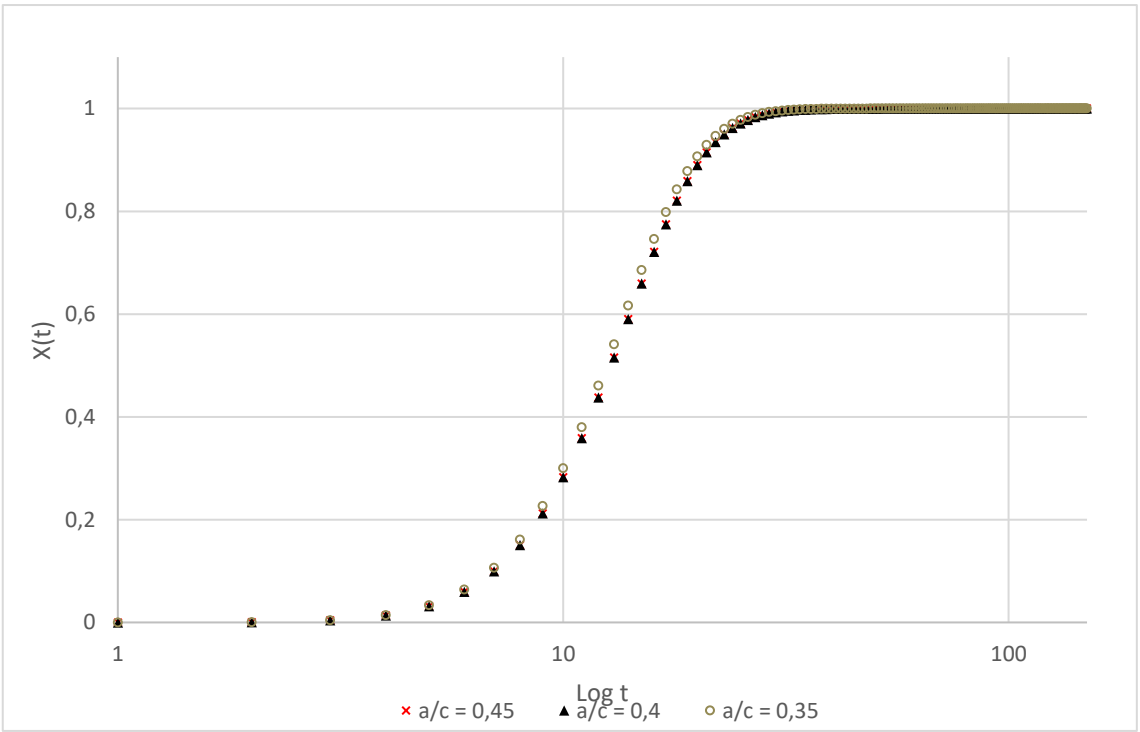

Figura 4-23– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,617) para grau de anisotropia g = 0,249 e diversos valores de a/c.

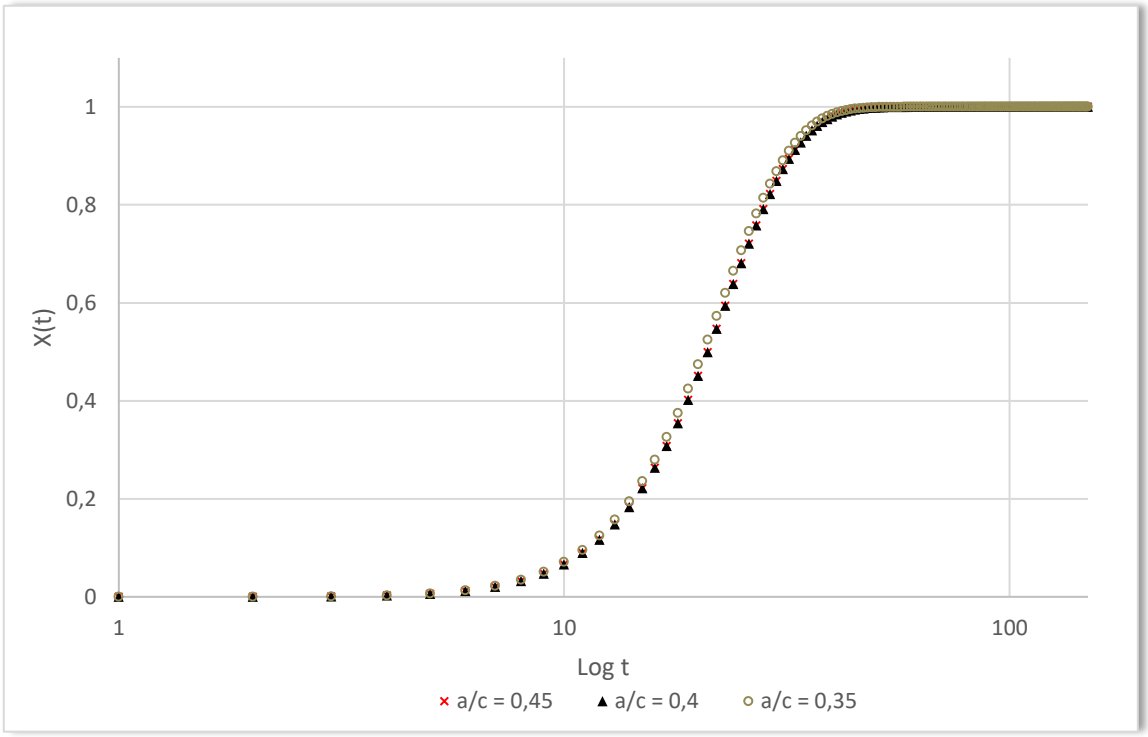

Figura 4-24– Resposta numérica para simulação com número de núcleos constante no início da hidratação (N_s = 0,116 μm^{-2}) para grau de anisotropia g = 0,249 e diversos valores de a/c.

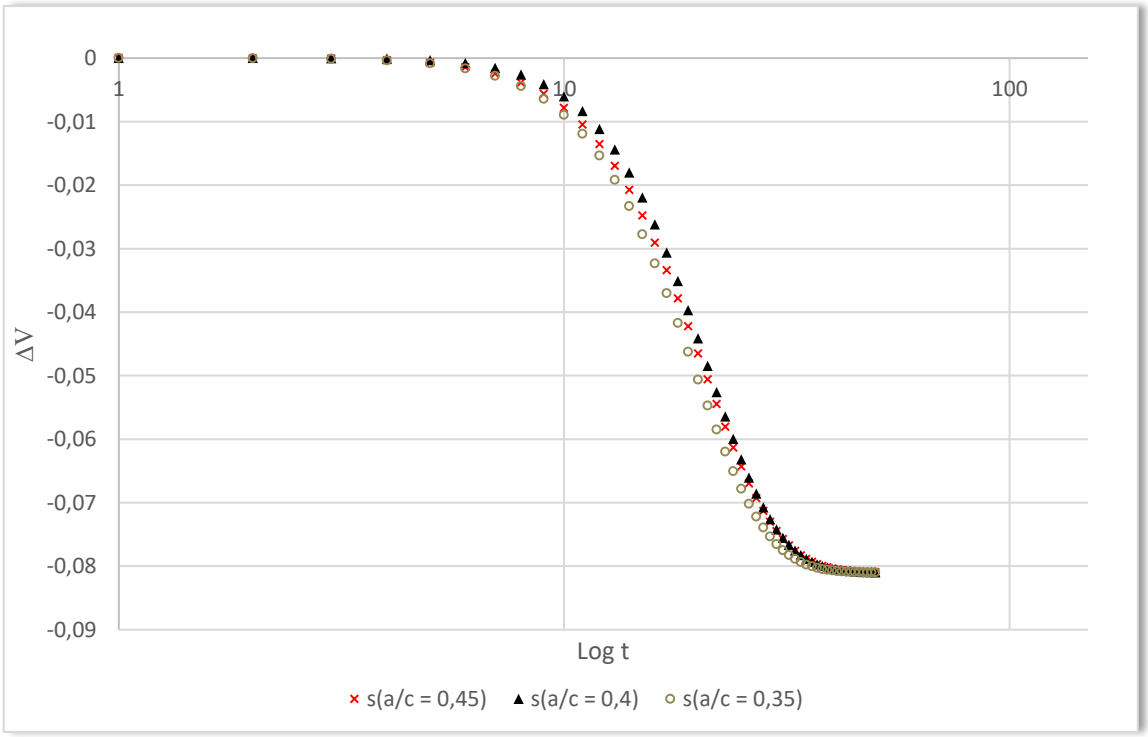

Figura 4-25– Retração para diversos valores de a/c com grau de anisotropia g = 0,249, número de núcleos constante durante a hidratação N_s = 0,187 μm^{-2} e fator A = -0,081.

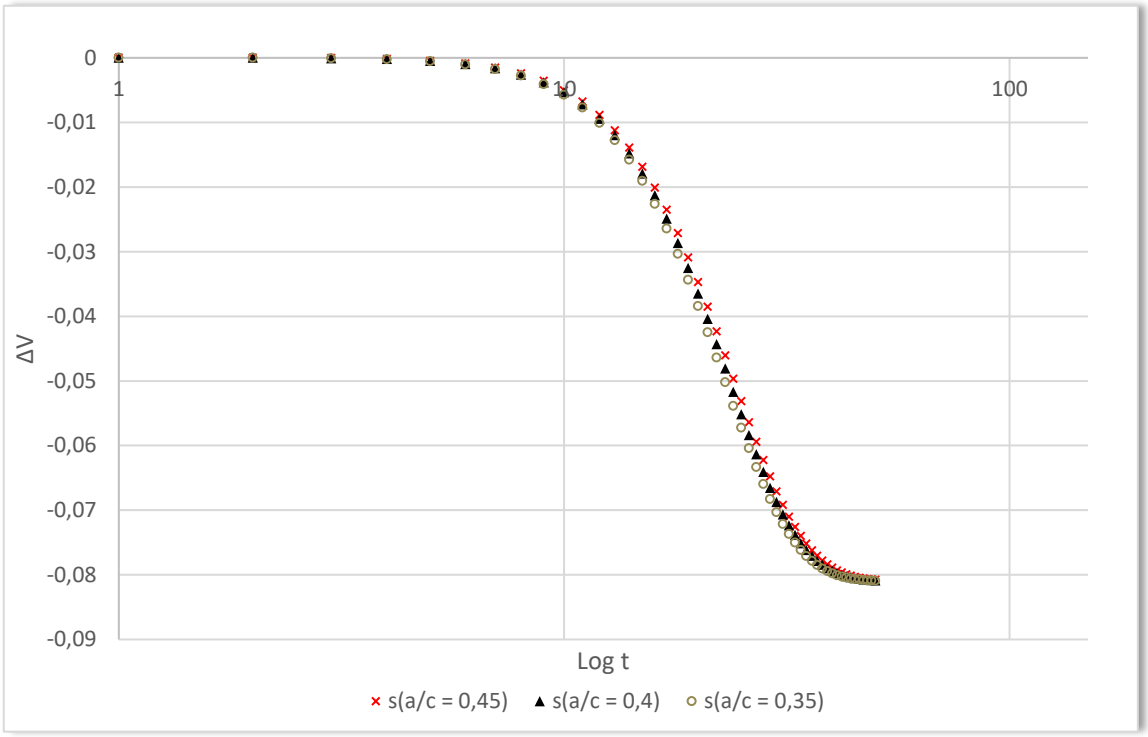

Figura 4-26– Retração para diversos valores de a/c com grau de anisotropia g = 0,249, número de núcleos constante durante a hidratação Ns = 0,116 μm^{-2} e fator A = -0,081.

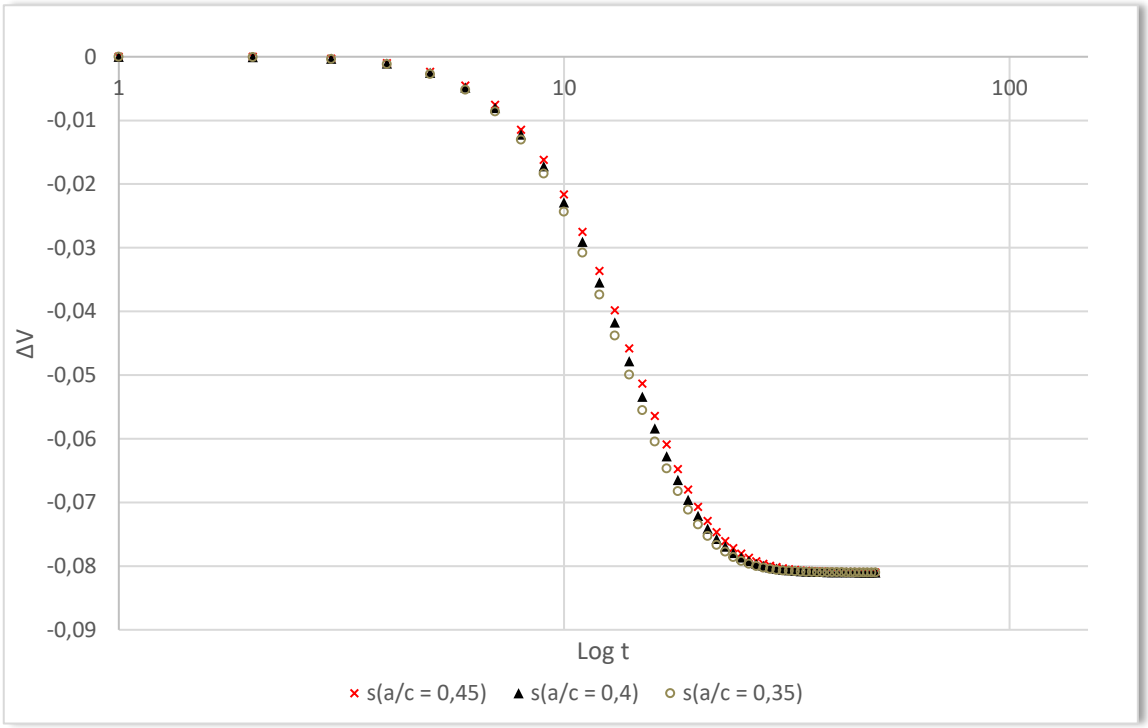

Figura 4-27– Retração para diversos valores de a/c com grau de anisotropia g = 0,249, número de núcleos constante durante a hidratação Ns = 0,116 μm^{-2} e fator A = -0,081.

4.3.5 Hidratação com Número Constante de Núcleos e Comparativo de Dados

As Figura 4-28Figura 4-29 apresentam o comparativo entre os valores experimentais retração química apresentados por SCHERER (2012) e realizados por PEETHAMPARAN (2010) para cimento de classe H com composição mineralógica do anexo II. Utilizou-se um valor de constante A = -0,030 para ajustes de valores de forma a aproximar os resultados numéricos aos dados experimentais. O ajuste realizado se adequa ao valor de grau de anisotropia g = 0,249 e, partir disso, observa-se que o comportamento da curva com taxa de nucleação constante $I_B = 10^{-1}$ apresenta aproximação sensivelmente superior ao comportamento com número de núcleos constante.

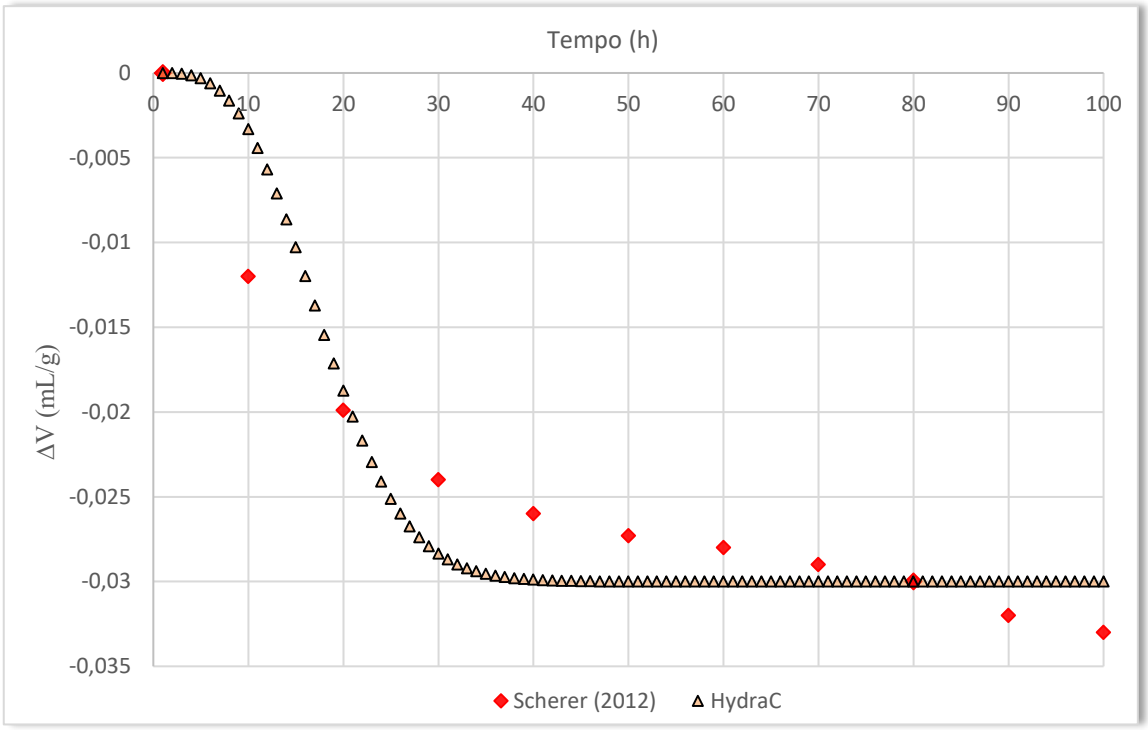

Figura 4-28– Retração com número de núcleos constante Ns = 0,187 μm^{-2} com grau de anisotropia g = 0,249, ajuste de fator A = -0,030. Comparativo com dados experimentais de retração para cimento do tipo H com fator a/c = 0,35 a 25º C (SCHERER *et al.* 2012).

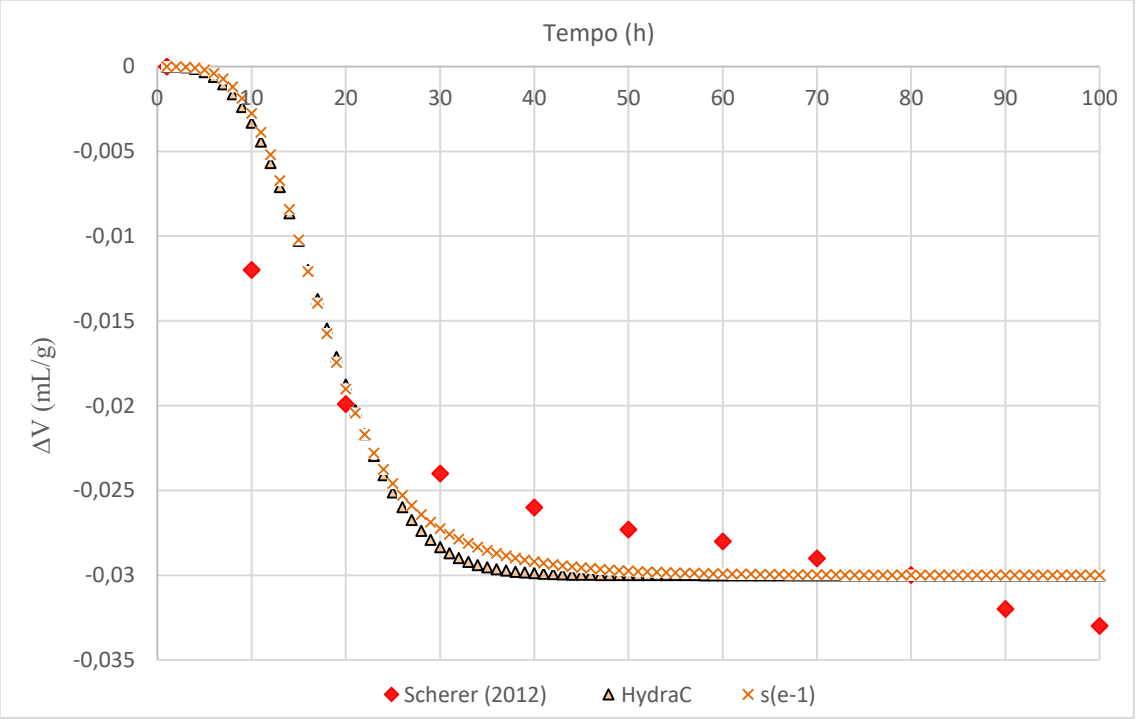

Figura 4-29 – Retração com número de núcleos constante N_s = 0,187 µm^{-2} e taxa de nucleação $I_B = 10^{-1}$ com grau de anisotropia g = 0,249, ajuste de fator A = -0,030. Comparativo com dados experimentais de retração para cimento do tipo H com fator a/c = 0,35 a 25º C (SCHERER *et al.* 2012).

5 CONCLUSÃO

- O modelo BNG apresentou respostas numéricas de comportamento para os valores de fração de material hidratado (grau de hidratação) e retração química consistentes com o fenômeno de hidratação de cimento Portland;

- Modelos de hidratação de cimento baseados na clássica proposição JMAK para nucleação e crescimento, como o BNG, devem apresentar resultados mais acurados e teoricamente corretos do ponto de vista cinético e termodinâmico a partir de considerações sobre a hidratação de diferentes fases e supersaturação ao longo do tempo;

- As definições do modelo em relação aos impedimentos de crescimento de cristais adjacentes são geradoras de comportamento que denota baixa influência do grau de anisotropia durante a hidratação. Observa-se a partir disso a necessidade de reformulação com inserção de fatores adequados ao efeito de impingimento durante o crescimento dos cristais;

- A implementação do código para simulações possibilitou desenvolver novas asserções sobre o modelo estudado e o desenvolvimento de programa aberto *(open software)* com disponibilização para futuros aprimoramentos e implementações de outros modelos matemáticos utilizados de hidratação de cimento Portland.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nas observações deste trabalho sugere-se que:

- O modelo BNG deva ser adequado aos parâmetros relativos às fases envolvidas na hidratação de cimento Portland;
- As suposições sobre o fenômeno de impingimento sejam consideradas de maneira menos simplista com intuito de se obter respostas mais sensíveis à variação dos parâmetros de anisotropia;
- A implementação do modelo seja aprimorada sob o ponto de vista numérico e gráfico.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONIASSI, J. L. F. *A difração de raios-X com o método Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010. 111 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Minas e de Petróleo).

ARTIOLI, G., BULLARD, J. W. Cement hydration: the role of adsorption and Crystal growth. *Crystal Research and Technology*, v. 48, p. 903-918, 2013.

ASKELAND, D. R., PHULÉ, P. P. *Ciência e engenharia dos materiais*. 1ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 594p.

BIERNACKI, J. J., XIE, T. An advanced single particle model for C_3S and alite hydration. *J. American Ceramics Society*, v. 94, p. 2037-2047, 2011.

BIRNIE, D. P., WEINBERG, M.C. Kinetics of transformation for anisotropic particles including shielding effects. *Journal Chemistry and Physical*, v. 103, p. 3742-3746, 1995.

BISHNOI, S., SCRIVENER, K. L. μic: A new plataform for modeling the hydration of cements. *Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 849-860, 2009.

BISHNOI, S., SCRIVENER, K. L. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μic. *Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 849-860, 2012.

BISHNOI, S. Geometric limitations of nucleation and growth models: revisiting the impingement assumption. *Cement and Concrete Research*, v. 46, p. 30-40, 2013.

CAHN, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metall*, v. 4, p. 449-459, 1956.

CALLISTER JR, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais*: uma Introdução. 4° ed. São Paulo. John Wiley, 1997.

CAUDURO, F.; PELISSER, F. *Estudo da retração autógena em pasta de cimento Portland com adição de Resíduo do polimento do porcelanato*. Criciúma: UNESC, 2012. 11p. (Artigo, TCC em Engenharia Civil).

CHENG, W., BO, Q., CHENG, F., DU, Z. Crystal growth rate of KCl in the KCl-$MgCl_2$-H_2O system based on MSE modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 17658 - 17666, 2013.

CLEARFIEL, A., REIBENSPIES, J. H., BHUVANESH, N. *Principles and Applications of Powder Diffraction*. 1ª ed. New Jersey. John Wiley and Sons, 2008. 400 p.

COPELAND, L. E., HAYES, J. C. The determination of non-evaporable water in hardened Portland cement pastes. *PCA Bull*, v. 47, 1953.

COSTA, I. S., ANDRADE, F. R. D. *Experimentos didáticos de cristalização*. *Terrae Didática*, v. 10, p. 91-104, 2014.

DENN, M, M. *Process Modeling*. Harlow, Longman, 1986. 324 p.

DWECK, J., SILVA, P. F., BUCHLER, P. M., CARTLEDGE, F. K. Study by thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 69, p. 179-186, 2002.

ESCALANTE-GARCÍA, 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, p. 1245 – 1257, 1998.

EYKHOFF, P. *System Identification: Parameter and State Estimantion*. London, John Wiley & Sons, 1974. 555p.

GARCIA, C. *Modelagem e Simulação*. 4º Ed. São Paulo, EdUSP, 2009. 688p.

GARRAULT, S., BEHR, T., NONAT, A. Formation of the C-S-H layer during early hydration of tricalcium silicate grains with different sizes. *Journal Physical Chemistry*, v. 110, p. 270-275, 2006.

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

GOLDBARG, M. C. *Otimização combinatória e programação linear: modelos e algoritmos*. Rio de Janeiro, Campus, 2000. 540p.

GONÇALVES, J. P., FILHO, R. D. T., FAIRBAIRN, E. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. *Ambiente Construtivo*, v. 6, p. 83-94, 2006.

HAFIANE, Y. E., SMITH, A., ABOULIATIM, Y., CHARTIER, T., NIBOU, L., BONNET, J. P. Calcium aluminate cement tapes – Part I: structural and microstructural characterizations. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 34, p. 1017-1023, 2014.

HANDOO, S.K., CHOSH, S., KUMAR, K. Thermoanalytical Techniques – Progress in cement and concrete – Modernization and technology upgradation in cements plants. 1ª Ed. *New Dehli: akademia books international*, v. 5, p. 126 – 153, 1999.

JENNINGS, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement:CM-II. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 275-289, 2008.

LEA'S, F. M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. Ed. Edward Arnould. Great Britain, 1970.

LEA'S, F. M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. Ed. Edward Arnould. Great Britain, 1988.

LEE, H. C., SIEW, K. W., GIMBUN, J., CHENG, C. K. Synthesis and Characterisation of cement clinker-supported nickel catalyst for glycerol dry reforming. *Chemical Engineering Journal*, v. 255, p. 245-256, 2014.

LIU, Y., WANG, J., WEI, H. Determination of crystallization kinectis in solution. *Journal of Crystal Growth*, v. 271, p. 238 - 244, 2004.

MAGALHÃES, A, G. *Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 238 p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Estruturas).

MANSUR, A. A. P. *Mecanismos Fisico-Quimicos de Aderencia na Interface Argamassa Modificada com Polimeros/Ceramica de Revestimento*. Belo Horizonte: Escola de

Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 323 p. (Tese, Doutorado em Engenharia de Metalúrgica e de Minas).

MANSUR, H. *Análise e caracterização de superfície e interfaces*. Anotações e bibliografia de aula. 2002.

MOLINA, L. On predicting the influence of curing conditions on the degree of hydration. CBI Report 5:92, Swendish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1992.

MULLIN, J. W. *Crystallization*. London, Butterworth-Heinemann, 2001. 610p.

NASCIMENTO, O. L. *Estudo do comportamento de aderência de argamassas de chapiscos para revestimentos sobre superfícies de concreto de cimento Portland CPIII*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 277 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Metalúrgica e de Minas).

NEVILLE, A. M. Suggestions of research areas likely to improve concrete. *Concrete International*, v. 18, p. 44-19, 1996.

NEVILLE, A. M., BROOKS, J. J. *Tecnologia do concreto*. 2ª ed. Porto Alegre, 2013. 447p.

NONAT, A. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1521-1528, 2004.

NÝVLT, J., JIRÍ, H., GIULIETTI, M. *Cristalização*. São Carlos, EdUFCSCar/IPT, 2001. 160p.

OLIVEIRA, D. M. F. *Síntese e Caracterização de Óxidos Metálicos Nanoestruturados e sua Utilização em Nanocompósitos com Poli (álcool vinílico)*. Universidade Estadual de Maringá, 2009. (Tese de Doutorado).

PEETHAMPARAN, S., WEISSINGER, E., VOCATURO, J., ZHANG, J., SCHERER, G. Monitoring chemical shrinkage using pressure sensors. *ACI special proceedings in CD on advances in the material science of concrete*, SP - 270, p. 77-78, 2010.

PETRUCCI, E. G. R. *Concreto de Cimento Portland*, 11ª ed. Rio de Janeiro. Globo, 1978.

QUANG HUY, D. *Modelling properties of cement paste from microstructure: porosity, mechanical properties, creep and shrinkage*: École Polytechnique Fédérale de Lausane, 2013. 183 p. (Tese de Doutrorado).

RAMACHANDRAN, V. S., BEAUDOIN, J. J. *Handbook of analytical techniques in concrete*. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 2001.

ROCHA, G, G, N. *Caracterização microestrutural do metaculim de alta reatividade*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 84 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Metalúrgica e de Minas).

SCHERER, G. W., ZHANG, J., THOMAS, J. J. Nucleation and growth models for hydration cement. *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 982-993, 2012.

SCRIVENER, K. L., NONAT, A. Hydration of cement materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 651-665, 2011.

SEBORG, D. E., EDGAR, K. L., MELLICHANP, D. A. *Process Dynamics and Control*. 2ª ed, New York, John Wiley & Sons, 2004.

SKOOG, A. D., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Ed. Porto Alegre. Bookman, 2002. 1024p.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. *Principles of instrumental analyses*. 4ª ed. [s.l.]: Saunders College Publishing, 1992. 700p.

SORIANO, H. L. *Elementos finitos* – formulação e aplicação na estática e dinâmica das estruturas. Rio de Janeiro, Ciência Moderna, 2009. 432p.

SOUZA JUNIOR, C. S., NASCIMENTO, M. *Propriedades termodinâmicas dos íons em solução – cálculo da atividade*. Vértices, v. 13, p. 147-159, 2011.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2ª Ed. Londres: Ed. Academic Press, 1992. 475p.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. 2ª Ed. Londres: Thomas Telford, 1997. 480p.

THOMAS, J. J. A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *J. American. Ceramics Society*, v. 90, p. 3282-3288, 2007.

THOMAS, J. J., BIERNACKI, J. J., BULLARD, J. W., SHASHANK, B., DOLADO, J. S., SCHERER, G. W., LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1257-1278, 2011.

THOMAS, J. J., JENNINGS, H. M., ALLEN, A.J. Relationships between composition and density of tobermorite, jennite, and nanoscale $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$. *Journal Physical Chemistry*, C 114, p. 7594-7601, 2010.

THOMAS, J.J., JENNINGS, H.M. Effects of D2O and mixing on the early hydration kinetics of tricalcium silicate. *Chemistry of Materials*, v.11, p. 1907-1914, 1999.

THOMAZ, E. C. S. Hidratação do cimento Portland – MEV- A. Disponível em: http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/hidratacao_csh.pdf - acessado em 26maio2014.

VALENTINI, L., FAVERO, M., DALCONI, M. C., RUSSO, V., FERRARI, G., ARTIOLI, G. Kinect model of calcium-silicate hydrate nucleation and growth in the presence of PCE superplasticizers. *Crystal Growth & Design*, v. 1155, p. 1-28, 2016.

ZHANG, J., WEISSINGER, E. A., PEETHAMPARAM, S., SCHERER, W. S. Early hydration and setting of oil well cement. *Cement and Concrete Research*, v. 40, p. 1023-1033, 2010.

8 ANEXOS

8.1 ANEXO I - Códigos de Funções Numéricas

```
//Código para cálculo do valor de fração de volume transformado na hidratação do cimento Portland por integração

Rg = 1.5; //fator de crescimento anisotrópico
Ib = 1e-6;  //Taxa de nucleação
Ovb = 0.833; //razão entre volume de material transformado e volume inicial
Gx = 0.0429; // Taxa de crescimento em x
Gy = 0.0859; //Taxa de crescimento em y
Gz = 0.0429; // Taxa de crescimento em z
t = 0; //tempo
X = 0; //Volume transformado
g = (Gx*Gz)/(Gy)^2; //Grau de anisotropia das taxas de crescimento
u = 0; //y/(G2*t);
//Constantes para integração
Kb = (g*Rg*Ib*Ovb)^(0.25)(G2)^(0.75);
Ky = %pi/3*g*Gy^2*Ib;
Kg = Rg*Ovb*G2;
//Função para cálculo de volume por meio de integração da equação de Cahn
function y=volumeIntegral(Kg, Ky, u)

//Variável de Integração u
//u = y/(G2*t);
for i= 1:6

 for t=1:1000

 x0=0;
 x1=1;
 Xe = Kg*t*integrate(('1-exp(-Ky*t^3*(1-u)^2*(1+2*u))'),'u',x0,x1);
 X = 1 - exp(-Xe);
 printf('%g\n',X);
 plot2d1(t,X,-i-2);
 xtitle('Fração de Volume Transformado','t','X')
 t = t + 1;

 end

Ib = Ib*10;

i = i +1;

end
endfunction
```

```
Volume = volumeIntegral(Kg, Ky, u);
```

Código para cálculo da fração de volume hidratado com número de núcleos constante

```
//Rotina para cálculo do volume de material transformado considerando número
constante de núcleos

X = 0; //Fração de volume transformado
Rg = 1.5; //Fator de anisotropia de conhecimento
Ns = 0.116; //Número de núcleos por unidade de área de grão
Ovb = 0.778; //razão entre volume de material transformado e volume inicial
Gx = 0.0429; // Taxa de crescimento em x
Gy = 0.0859; //Taxa de crescimento em y
Gz = 0.0429; // Taxa de crescimento em z
t = 0; //tempo
X = 0; //Volume transformado
g = (Gx*Gz)/(Gy)^2; //Grau de anisotropia das taxas de crescimento
u = 0;
Kg = Rg*Ovb*Gy;
Ks = Gy*sqrt(%pi*Ns*g);

// Função para cálculo da Fração de volume estendido e volume transformado

function z=nucleoConstante(Kg, Ks, u);
for i = 0:6

for t=0:200

x0=0;
x1=1;
tau = 0;

Xe = 2*Kg*t*integrate(('1-exp(-(Ks)^2*(t-tau)^2*(1-u^2))'),'u',x0,x1);
X = 1 - exp(-Xe);

printf('%g\n', X);

plot2d1(t, X, -2);
t= t+1;

end
   Gy = Gy + 0.01;
    g = (Gx*Gz)/(Gy)^2;
     Ks=Gy*sqrt(%pi*Ns*g);

  end
endfunction
```

```
VolumeFraction = nucleoConstante(Kg, Ks, u);
```

Código para cálculo da retração com número de núcleos constante

```
//Rotina para cálculo da retração química considerando número constante de núcleos

X = 0; //Fração de volume transformado
Rg = 1.0; //Fator de anisotropia de conhecimento
Ns = 0.187; //Número de núcleos por unidade de área de grão
Ovb = 1.5; //razão entre volume de material transformado e volume inicial
Gx = 0.0429; // Taxa de crescimento em x
Gy = 0.0429; //Taxa de crescimento em y
Gz = 0.0429; // Taxa de crescimento em z
t = 0; //tempo
X = 0; //Volume transformado
g = (Gx*Gz)/(Gy)^2; //Grau de anisotropia das taxas de crescimento
u = 0;
Kg = Rg*Ovb*Gy;
Ks = Gy*sqrt(%pi*Ns*g);
A = -0.081; // Fator de correção entre volume transformado e retração
s= 0; //retração química
// Função para cálculo da Fração de volume estendido e volume transformado

function z=shrinkage(Kg, Ks, u, A);

for t=0:200

x0=0;
x1=1;
tau = 0;

Xe = 2*Kg*t*integrate(('1-exp(-(Ks)^2*(t-tau)^2*(1-u^2))'),'u',x0,x1);
X = 1 - exp(-Xe);
s = A*X;

printf('%g\n', s);
plot2d1(t, s, -2);

t= t+1;

end

endfunction

ChemicalShrinkage = shrinkage(Kg, Ks, u, A);
```

ANEXO II - Tabela de Composição Mineralógica do Cimento Classe H (PEETHAMPARAN *et al*. 2010).

Componente	% em massa
C_3S	64
C_2S	16
C_3A	0,6
C_4AF	11
MgO	1,08
SO_3	2,74
K_2O	0,44
Na_2O	0,09
LoI	1,31